



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0096180
 (43) 공개일자 2017년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 293/00 (2006.01) *C09J 153/00* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08F 293/005 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7020041
 (22) 출원일자(국제) 2015년12월18일
 심사청구일자 2017년07월18일
 (85) 번역문제출일자 2017년07월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2015/053616
 (87) 국제공개번호 WO 2016/097646
 국제공개일자 2016년06월23일
 (30) 우선권주장
 14 62720 2014년12월18일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아르코마 프랑스
 프랑스 에프-92700 꼴롱브 뒤 데스티엔느 도르브
 420
 (72) 발명자
부리고 실뱅
 프랑스 64340 모를란 앵빠스 꾸르또 336
카조마요 실비
 프랑스 40100 다스 앵빠스 뒤 페장 도르 7
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **알콕시아민의 저온 라디칼 중합**

(57) 요약

본 발명은 광개시제의 존재 하, 저온, 통상적으로 -50℃ 만큼 낮은 온도에서의 알콕시아민의 라디칼 중합 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/50 (2013.01)
C08F 4/34 (2013.01)
C09D 153/00 (2013.01)
C09J 153/00 (2013.01)
C08F 2438/02 (2013.01)

이누블리 라베

프랑스 64000 뵘 뤼 데 비올레뜨 9

(72) 발명자

에스칼 피에르

프랑스 33400 딸링스 아브뉴 폴 베르 92

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는 라디칼 중합 방법:

- 하나 이상의 광개시제 및 하나 이상의 알콕시아민의 존재 하, 하나 이상의 단량체를 포함하는 혼합물,
- 단량체가 완전 전환될 때까지, -50°C 내지 80°C 의 온도에서 혼합물을 중합하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 알콕시아민이 단관능성인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 알콕시아민이 다관능성인 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 알콕시아민이 거대분자 알콕시아민인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 광개시제가 열적으로 자유 라디칼을 생성하는 하나 이상의 개시제와 조합되는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 하나 이상의 광개시제가 레독스(redox) 반응을 통해 자유 라디칼을 생성하는 하나 이상의 개시제와 조합되는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 중합이 호스트 물질의 존재 하 수행되는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 호스트 물질이 직조 또는 비직조 섬유, 폴리에스테르, 폴리우레탄 및 에폭시 수지로부터 선택되는 방법.

청구항 9

3D 프린팅 기술을 사용하여 제조된 코팅 및 물품용 결합제, 복합 부품, 바니시(vernish)의 제조를 위한, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 방법의 용도.

청구항 10

제 9 항에 따른 용도를 통해 수득되는 물품.

발명의 설명

기술분야

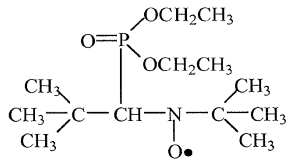
본 발명은 광개시제의 존재 하, 저온, 통상적으로 -50°C 만큼 낮은 온도에서의 알콕시아민의 라디칼 중합 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 물품을 수득하기 위한 본 발명의 방법의 사용, 및 또한 수득된 물품에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

[0002] 라디칼 중합은 잘 알려진 중합 기법이다. 알콕시아민의 사용은 블록 공중합체를 제조할 수 있도록 한다.

[0003] 이러한 중합은 적어도 100°C 초과 온도에서 거의 항상 수행된다. 예외는 SG1 로 또한 알려진 N-tert-부틸-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필 니트록시드의 사용에 관한 것인데, 이는 중합이 50°C 에서 개시될 수 있도록 하기 때문이다. 하기 나타난 화학식의 이러한 니트록시드는 보다 특히 EP 0 760 824 에 기재되어 있다.



[0004] SG1:

[0005] 이러한 니트록시드는 적정 중합 온도 및 많은 단량체의 양호한 제어와 같이 많은 이점을 갖지만, 이는 알콕시아민으로부터 유도되는 경우 (이는 단지 50°C 초과 온도에서만 지속적인 라디칼을 생성할 수 있기 때문에), 중합이 실온 (예를 들어, 20°C) 과 같은 저온 또는 심지어 공업 사이클과 양립가능한 시간 내 실온 미만에서 수행되는 것을 허용하지 않는다.

[0006] WO 03/074 572 는 50°C 내지 160°C, 그러나 바람직하게는 80°C 내지 100°C 의 온도에서 니트록시드 경로를 통한 제어된 방식의 중합 가능성을 기재한다. 이에 따라 반응은 예를 들어 실온에서 불가능하다.

[0007] 현재, 상기 저온, 또는 심지어 음성 온도에서 중합 (예를 들어, 오븐형 가열 설비가 매우 비싼 아주 큰 부품 (예를 들어, 풍력 터빈 블레이드 또는 보트 선체) 의 중합의 경우) 을 수행할 수 있기 위한 실제적인 요구가 존재한다. 실온 또는 심지어 음성 온도에서 수행된 중합은 이에 따라 주요한 경제 진전이 될 수 있거나, 예를 들어 멀티팩 접착제의 경우에 이들이 극심한 음성 온도 조건 하에서 사용가능해지도록 할 수 있을 것이다.

[0008] 나아가, 블록 공중합체를 포함하는 제형에서, 예비 단계에서 합성된 블록 공중합체의 도입은, 통상적으로 혼합물의 점도의 매우 유의한 증가를 유발하여 복합 물질의 제조를 위한 인퓨전 방법, 또는 제조의 레올로지 거동이 중요한 고속 제조 방법과 같이, 낮은 점도를 요구하는 방법에 있어서 큰 장애를 야기한다. 따라서, 블록 공중합체를 *제자리에서* (즉 물질 형성 중), 저온 (> 0°C) 에서, 통상적으로 실온 (즉, 약 25°C 에서) 제조하는 것이 적절한 것으로 나타난다.

[0009] 기타 상황에서, 저온 중합은 이점 (제한된 부반응, 특정한 감열성 분자의 분해 없음) 을 가질 뿐 아니라, 합성 반응기에서 압력을 최소화하거나 적은 에너지를 소비할 수 있도록 한다.

[0010] 표준 라디칼 중합에서, 사용된 개시제가 과옥시드인 경우, 디메틸-파라-톨루이딘과 같은 아민의 첨가가 저온에서의 개시를 허용한다는 것이 잘 알려져 있다 (Qiu K. et al., *Polymer Communications*, No. 1, 76-81, 1985). 이러한 레독스(redox) 시스템은 예를 들어 실온에서 사용될 수 있는 2-팩(pack) 접착제를 제조하는데 유용하다.

[0011] 본 출원인은, 모든 예상과 반대로, 광개시제의 존재 하에서 알콕시아민이 전자기 방사선 조사 하 단량체의 중합을 재개하고, 통상적으로 수 분 내지 수 시간의 빠른 속도 (즉, 공업 적용과 양립가능한 시간으로) 로 음성 온도에서 단량체의 중합을 재개한다는 것을 발견하였다.

발명의 내용

[0012] 본 발명은 하기 단계를 포함하는 라디칼 중합 방법에 관한 것이다:

- [0013] - 하나 이상의 광개시제 및 하나 이상의 알콕시아민의 존재 하, 하나 이상의 단량체를 포함하는 혼합물,
- [0014] - 단량체가 완전 전환될 때까지, -50°C 내지 80°C 의 온도에서 혼합물을 중합하는 단계.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

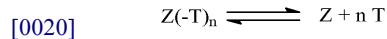
[0015] 본 발명의 방법은 임의의 유형의 알콕시아민으로 수행될 수 있다. 이는 또한 여러 니트록시드 라디칼을 생성할 수 있는 폴리-알콕시아민, 또는 대안적으로 거대분자 알콕시아민 또는 하나 이상의 단량체 및 알콕시아민의 중합 단계로부터 유도된 거대분자 폴리-알콕시아민일 수 있다.

[0016] 따라서, 본 발명의 제 1 구현예에 있어서, 하나 이상의 알콕시아민은 단관능성이다.

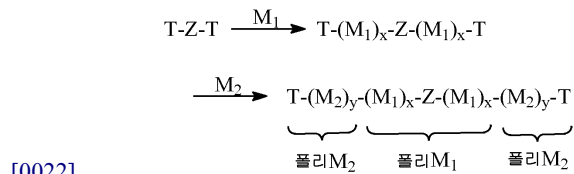
[0017] 본 발명의 제 2 형에 있어서, 하나 이상의 알콕시아민은 다관능성이다.

[0018] 알콕시아민 또는 폴리-알콕시아민은 일반식 $Z(-T)_n$ (식 중, Z 는 다가 기를 나타내고, T 는 니트록시드를 나타내고, n 은 1 이상, 바람직하게는 2 내지 10, 유리하게는 2 내지 8, 보다 바람직하게는 2 내지 4 (경계 포함) 의 정수를 나타냄) 으로 기재된다.

[0019] n 은 알콕시아민의 관능도, 즉 하기 매커니즘에 따라 알콕시아민에 의해 방출될 수 있는 니트록시드 라디칼 T 의 수를 나타낸다.



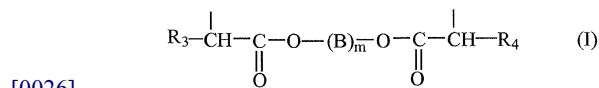
[0021] 이러한 반응은 전자기 방사선에 적용되는 경우 자유 라디칼을 생성하는 광개시제의 존재에 의해 활성화된다. 단량체(들)의 존재 하, 활성화 알콕시아민은 중합을 개시한다. 하기 반응식은 n = 2 인 알콕시아민을 기반으로 하는 공중합체 폴리M2-폴리M1-폴리M2 의 제조를 예시한다. 단량체 M1 은 알콕시아민의 활성화 후 먼저 중합되고, 블록 폴리M1 이 완성되면, 이어서 단량체 M2 가 중합된다:



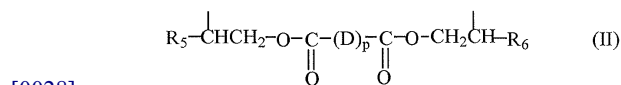
[0023] 블록 공중합체의 제조 원리는 n 이 1 이상인 경우에 유효하다.

[0024] Z 는 다가 기, 즉 활성화 후 여러 라디칼 부위를 방출할 수 있는 기를 나타낸다. 상기 활성화는 공유 결합 Z-T 의 분열에 의해 실시된다.

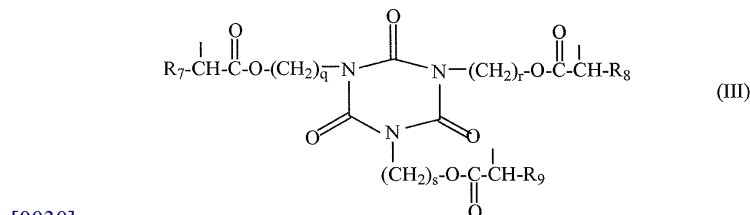
[0025] 예로서, Z 는 하기 기 (I) 내지 (VIII) 로부터 선택될 수 있다:



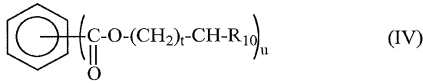
[0027] [식 중, 동일하거나 상이할 수 있는 R₃ 및 R₄ 는 1 내지 10 범위의 탄소수를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, F, Cl 또는 Br 과 같은 할로겐 원자, 또는 대안적으로 1 내지 4 범위의 탄소수를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 대안적으로 니트로, 알콕시, 아릴옥시, 카르보닐 또는 카르복실 라디칼로 임의 치환된 페닐 또는 티에닐 라디칼; 벤질 라디칼, 3 내지 12 범위의 탄소수를 함유하는 시클로알킬 라디칼, 하나 이상의 불포화를 포함하는 라디칼을 나타내고; B 는 1 내지 20 범위의 탄소수를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼을 나타내고; m 은 1 내지 10 범위의 정수임];



[0029] [식 중, 동일하거나 상이할 수 있는 R₅ 및 R₆ 은 F, Cl 또는 Br 과 같은 할로겐 원자, 또는 대안적으로 1 내지 4 범위의 탄소수를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 또는 대안적으로 니트로, 알콕시, 아릴옥시, 카르보닐 또는 카르복실 라디칼로 임의 치환된 아릴, 피리딜, 푸릴 또는 티에닐 라디칼을 나타내고; D 는 1 내지 6 범위의 탄소수를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼, 페닐렌 라디칼 또는 시클로알킬렌 라디칼을 나타내고; p 는 1 내지 10 범위의 정수임];

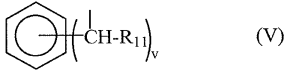


[0031] [식 중, 동일하거나 상이할 수 있는 R₇, R₈ 및 R₉ 는 화학식 (I) 의 R₃ 및 R₄ 에서와 동일한 의미를 갖고, q, r 및 s 는 1 내지 10 범위의 정수임];



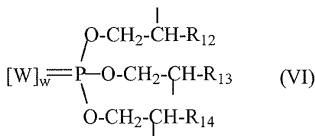
[0032]

[0033] [식 중, R₁₀ 은 화학식 (II) 의 R₅ 및 R₆ 에서와 동일한 의미를 갖고, t 는 1 내지 4 범위의 정수이고, u 는 2 내지 6 의 정수임 (방향족 기는 치환되어 있음)];



[0034]

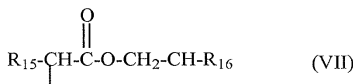
[0035] [식 중, R₁₁ 은 화학식 (IV) 의 라디칼 R₁₀ 에서와 동일한 의미를 갖고, v 는 2 내지 6 의 정수임];



[0036]

[0037] [식 중, 동일하거나 상이할 수 있는 R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄ 는 Cl 또는 Br 과 같은 할로젠 원자, 또는 대안적으로 1 내지 10 범위의 탄소수를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼로 임의 치환된 페닐 라디칼을 나타내고; W 는 산소, 황 또는 셀레늄 원자를 나타내고, w 는 0 또는 1 임];

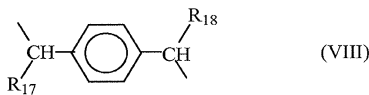
[0038]



[0039]

[0039] [식 중, R₁₅ 는 화학식 (I) 의 R₃ 에서와 동일한 의미를 갖고, R₁₆ 은 화학식 (II) 의 R₅ 또는 R₆ 에서와 동일한 의미를 가짐];

[0040]



[0041]

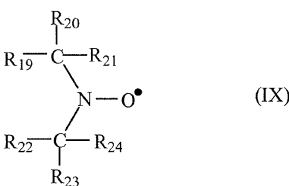
[0041] [식 중, 동일하거나 상이할 수 있는 R₁₇ 및 R₁₈ 은 수소 원자 또는 1 내지 10 범위의 탄소수를 함유하는 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 할로젠 원자 또는 헤테로원자로 임의 치환된 아릴 라디칼을 나타냄].

[0042]

T 는 기 =N-O· (즉, 홀전자가 존재하는 기) 를 갖는 안정한 자유 라디칼인 니트로시드를 의미한다. 용어 "안정한 자유 라디칼" 은 대다수의 자유 라디칼에 비해 보다 긴 시간 동안 조작 및 저장될 수 있는, 대기 및 수분에 대해 매우 안정하고 미반응성인 라디칼을 의미한다 (이에 관하여 *Accounts of Chemical Research* **1976**, *9*, 13-19 참조). 따라서, 안정한 자유 라디칼은 통상의 중합 개시제, 예를 들어 퍼옥시드, 히드로퍼옥시드 또는 아조 개시제로부터 유도되는 자유 라디칼과 같이 수명이 일시적인 (수 밀리초 내지 수 초) 자유 라디칼과 상이하다. 자유 라디칼은 중합 개시제가 아니고, 라디칼의 평균 수명이 1 분 이상인 경우, 안정한 것으로 언급될 수 있다.

[0043]

[0043] T 는 하기 구조로 나타난다:



[0044]

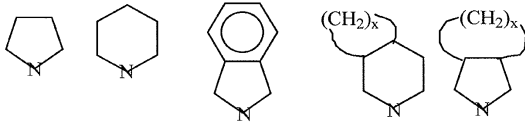
[0045] [식 중, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ 및 R₂₄ 는 하기로부터의 기를 의미하고:

[0046] - 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 바람직하게는 C₁-C₁₀ 알킬, 예컨대 치환 또는 미치환 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸, tert-부틸 또는 네오펜틸,

[0047] - 치환 또는 미치환 C₆-C₃₀ 아릴, 예컨대 벤질 또는 아릴(페닐),

[0048] - 포화 C₁-C₃₀ 시클릭,

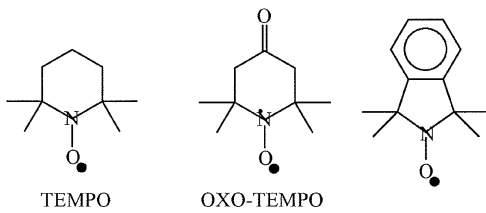
[0049] 기 R₁₉ 및 R₂₂ 는 하기로부터 선택될 수 있는 임의 치환된 시클릭 구조 R₁₉-CNC-R₂₂ 의 일부를 형성할 수 있다:



[0050]

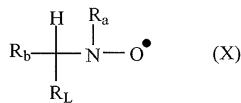
[0051] (식 중, x 는 1 내지 12 의 정수를 나타냄).

[0052] 예로서, 하기 니트록시드가 사용될 수 있다:



[0053]

[0054] 화학식 (X) 의 니트록시드가 특히 바람직하게는 사용된다:



[0055]

[0056] [R_a 및 R_b 는 탄소수 1 내지 40 의 동일하거나 상이한 알킬 기를 나타내고, 임의로 함께 연결되어 고리를 형성하고, 히드록실, 알콕시 또는 아미노 기로 임의 치환되고,

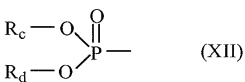
[0057] R_L 은 15.42 g/mol 초과, 바람직하게는 30 g/mol 초과와 물 질량을 갖는 1가 기를 나타낸다. 기 R_L 은, 예를 들어 물 질량이 40 내지 450 g/mol 일 수 있다. 바람직하게는, 이는 일반식 (XI) 의 인-함유 기이다:



[0058]

[0059] (식 중, 동일하거나 상이할 수 있는 X 및 Y 는 알킬, 시클로알킬, 알콕실, 아릴옥실, 아릴, 아르알킬옥실, 퍼플루오로알킬 및 아르알킬 라디칼로부터 선택될 있고, 탄소수가 1 내지 20 일 수 있고; X 및/또는 Y 는 또한 할로겐 원자, 예컨대 염소, 브롬 또는 플루오린 원자일 수 있음).

[0060] 유리하게는, R_L 은 화학식 (XII) 의 포스포네이트 기이다:



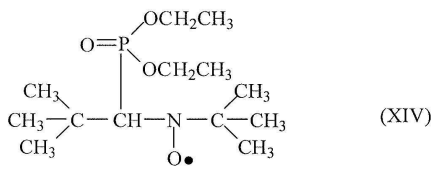
[0061]

[0062] (식 중, R_c 및 R_d 는 임의 치환 또는 미치환된 탄소수 1 내지 40 의, 2 개의 동일하거나 상이한 알킬 기이고, 임의 연결되어 고리를 형성함).

[0063] 기 R_L 은 또한 예를 들어 탄소수 1 내지 10 의 하나 이상의 알킬 라디칼로 치환된 하나 이상의 방향족 고리, 예컨대 페닐 라디칼 또는 나프틸 라디칼을 포함할 수 있음].

[0064] 화학식 (X) 의 니트록시드는 WO 03/062 293 에서 교시된 바와 같이 (메트)아크릴 단량체의 라디칼 중합의 양호한 제어를 얻을 수 있도록 하기 때문에 바람직하다. 화학식 (X) 의 니트록시드를 갖는 화학식 (XIII) 의 알

[0088] 화학식 (XIV) 의 니트록시드가 특히 바람직하다:

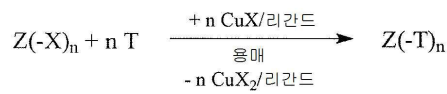


[0089]

[0090] 주로 약어 SG1 로서 알려진 것은 N-tert-부틸-1-디에틸포스포노-2,2-디메틸프로필 니트록시드이다.

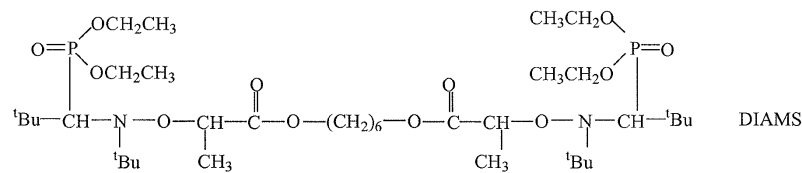
[0091]

알콕시아민 (I), 특히 알콕시아민 (XIII) 은 예를 들어 FR 2 791 979 에 기재된 방식을 통해 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 한 방법은 탄소-기반 라디칼과 니트록시드를 커플링하는 것으로 이루어진다. 커플링은 D. Greszta 등의 [*Macromolecules* 1996, 29, 7661-7670] 에 기재된 ATRA (원자-이동 라디칼 첨가) 형 반응에 따라, CuX/리간드 (X=Cl 또는 Br) 와 같은 오르가노금속성 시스템 존재 하에서 할로젠화된 유도체로 개시하여 수행될 수 있다.

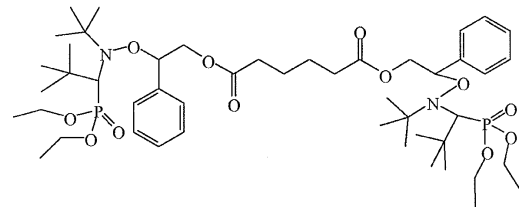


[0092]

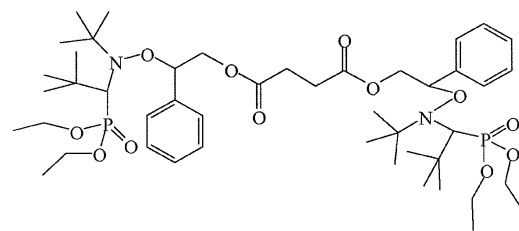
[0093] 본 발명의 문맥상 사용될 수 있는 알콕시아민은 하기에 나타나 있다:



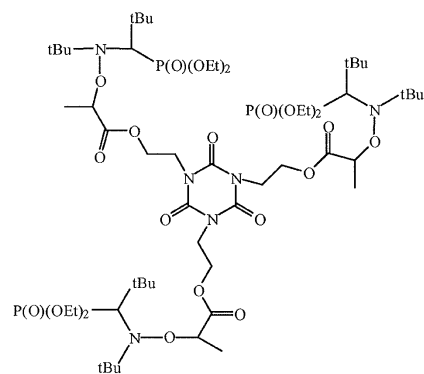
[0094]



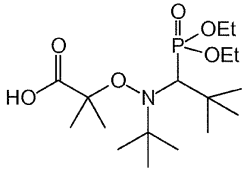
[0095]



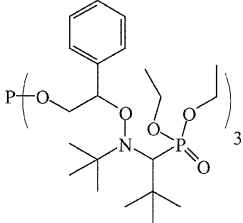
[0096]



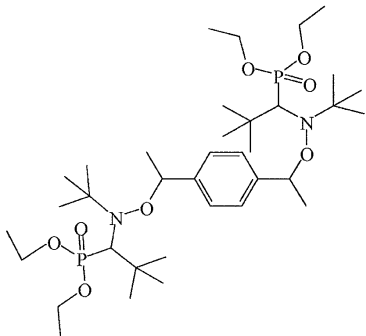
[0097]



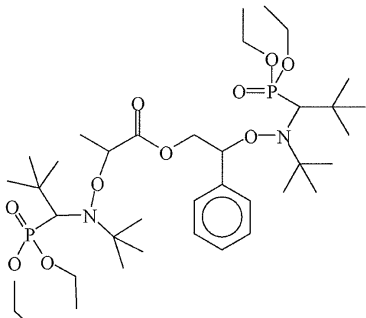
[0098]



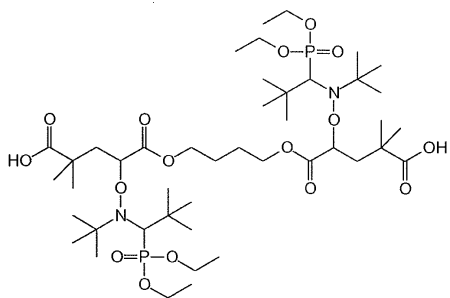
[0099]



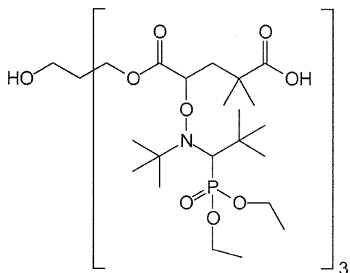
[0100]



[0101]



[0102]



[0103]

[0104] 마지막 두 알콕시아민은 DIAMINS 및 TRIAMINS 로 각각 지칭되고, 이는 바람직한 알콕시아민이다.

- [0105] 화학식 (I) 에 해당하는 여러 알콕시아민, 특히 화학식 (XIII) 의 여러 알콕시아민을 조합하는 것은 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않을 것이다. 따라서, 이러한 혼합물은 예를 들어 n1 부착된 니트록시드를 함유하는 알콕시아민 및 n2 부착된 니트록시드를 함유하는 알콕시아민 (n1 및 n2 는 상이함) 을 포함할 수 있다. 이들은 또한 상이한 니트록시드를 갖는 알콕시아민의 조합일 수 있다.
- [0106] 광개시제는 이러한 화합물이 전자기 방사선에 노출되는 경우 자유 라디칼을 생성할 수 있는 화합물이다. 바람직하게는, 전자기 방사선은 자외선 또는 가시광선 범위의 파장을 갖지만, 보다 단파 범위 (x-선 또는 감마선) 또는 보다 장파 범위 (적외선 또는 그 초과) 의 파장을 사용하는 것은 본 발명의 범위를 벗어나지 않을 것이다.
- [0107] 또한, 이는 둘 이상의 광자의 흡수에 의해 자유 라디칼을 생성할 수 있는 광개시제일 수 있다.
- [0108] 후자의 예는 다량의 반응 혼합물의 영역, 특히 광개시제 존재 하 중합을 수반하는 3D 프린팅 분야, 즉 레이저 빔을 이용한 연속 층의 중합에 의한 프로토타입 및 3-차원 물품의 생성에서의 선택적 중합에 대한 경우 특히 유용하다.
- [0109] 광개시제는 임의의 유형일 수 있다. 이는 바람직하게는 카르보닐 기, 예컨대 벤조인 에테르 유도체, 히드록시알킬페논, 디알콕시아세토페논, 및 또한 아실포스핀 옥시드 유도체에 대한 α 위치 및 β 위치에서의 균일 분열 반응을 통해 자유 라디칼을 생성하는 것, 예컨대 벤조페논 또는 티오잔톤과 같은 수소 공여체로부터 수소를 스트리핑함으로써 자유 라디칼을 형성하는 케톤 술폰 및 술폰 케톤 유도체로부터 선택된다. 방법은 아민과의 전하 이동 착물에 이어, 전자 및 양성자 이동을 수반하여 개시 알킬 라디칼 및 불활성 케틸 라디칼의 형성을 유도한다. 벤질디아세탈, 히드록시알킬페논, α -아미노 케톤, 아실포스핀 옥시드, 벤조페논 및 티오잔톤이 언급될 수 있다. 여러 광개시제의 조합, 또는 심지어 라디칼이 열적으로 또는 레독스 반응, 예를 들어 메틸렌비스(디에틸 말로네이트) - 세륨 IV 커플 또는 대안적으로 H_2O_2/Fe^{2+} 커플을 통해 생성되는 라디칼 개시제 (들) 및 광개시제의 조합을 사용하는 것은 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않을 것이다.
- [0110] 개시제로서, 디알킬 퍼옥시드, 퍼옥시 에스테르, 디알킬 퍼옥시드, 퍼옥시아세탈 및 아조 화합물이 언급될 수 있다. 사용하기에 적합할 수 있는 라디칼 개시제는 예를 들어 이소프로필 카르보네이트, 벤조일, 라우로일, 카프로일 또는 디큐밀 퍼옥시드, tert-부틸 퍼벤조에이트, tert-부틸 2-에틸 퍼헥사노에이트, 큐밀 히드로퍼옥시드, 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, tert-부틸 퍼옥시이소부티레이트, tert-부틸 퍼아세테이트, tert-부틸 퍼피발레이트, 아밀 퍼피발레이트 및 tert-부틸 퍼옥토에이트이다.
- [0111] 본 발명의 방법은 또한 본 발명의 방법의 사용에 의해 수득된 물품의 최종 용도에 따라 가소제, 열 또는 UV 안정화제, 또는 착색제와 같은 각종 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0112] 본 발명의 방법에 따른 중합은 벌크, 용액, 현탁액 또는 에멀전에서 수행될 수 있다.
- [0113] 본 발명의 한 변형물에 있어서, 사용된 알콕시아민은 광개시제 부재 하 50°C 초과 온도에서 유사 니트록시드-제어 라디칼 중합 방법을 통해 제조될 수 있다. 이는 예를 들어 하나 이상의 단량체를 포함하는 첫번째 블록을 제조한 후 본 발명의 조건 (즉 저온, 통상적으로 실온에서) 하에 놓아두어 다른 블록의 중합을 실시하는 것을 포함한다. 여러 블록을 갖는 공중합체가 이에 따라 수득될 것이다.
- [0114] 블록 공중합체는 수 년 동안 여러 기법을 사용하여 합성되었다. 이러한 각각의 기법에서, 합성에 사용되는 온도는 항상 실온으로부터 크게 차이 나기 때문에 적용에서 사용되는 제조 방법과 흔히 양립불가능한 특수 제조 조건을 요구한다. 본 발명의 방법에서, 중합 온도는 -50°C 내지 +80°C, 유리하게는 -20°C 내지 +80°C, 바람직하게는 0°C 내지 80°C, 보다 바람직하게는 0°C 내지 50°C, 이상적으로는 10 내지 35°C 이다.
- [0115] 따라서, 수많은 연구는 제 1 단계에서의 블록 공중합체 합성 후, 이를 의도되는 적용에 따라 선택된 물질 내로 첨가제 형태로 도입하는 것으로 이루어진다. 이러한 첨가제의 사용이, 통상 사용되는 선행 기법에 비해 특성들 간 개선된 절충을 수득할 수 있도록 하는 것이 입증되었다. 그러나, 블록 공중합체의 호스트 물질 내로의 도입은 이러한 첨가제의 매우 높은 점도로 인해 특수한 혼합 도구 및 기법 (승온에서 용매 경로를 통한) 을 필요로 한다. 또한, 동일한 영향이 최종 물질 내로 도입될 수 있는 블록 공중합체의 함량을 제한한다. 이러한 적용에 있어서, 첨가제로서 사용될 수 있는 중합체의 함량은 발생된 점도에 의해 제한된다. 공중합체의 합성이 호스트 수지, 또는 수지/하드너 혼합물에서 바로 실시되는 경우 (본 발명의 경우일 수 있음), 점도는 방법의 후반에서만 오로지 증가하기 때문에 더 이상 문제가 되지 않는다. 이는 코팅, 수지 주입 또는 인퓨전 방법, 접착제 등과 같이 점도가 제한 요소인 분야에 새로운 기회를 제공한다.

- [0116] 본 발명은 적용 특성에 대한 보다 바람직한 특정 모폴로지를 획득하기 위해, 혼합 물질의 구현을 위한 특히 바람직한 낮은 초기 점도를 유지하면서, 호스트 물질의 제자리에서의 블록 공중합체 합성을 가능하게 하는 두 가지 이점을 갖는다.
- [0117] 호스트 물질은 용매, 중합체, 올리고머, 임의의 크기 및 임의의 유형의 중형비의 다공성 또는 비다공성 안료 또는 비-안료 충전제, 단 또는 장섬유, 직조 또는 비직조 섬유, 나노튜브, 또는 이러한 호스트 물질의 조합일 수 있다. 또한 호스트 물질은 중합체 전구체, 예를 들어 알콕시아민을 수반하는 중합과 무관한 중합이 가능한 임의의 2-팩 또는 비-2-팩 시스템, 예를 들어 비제한적으로 폴리에스테르, 폴리우레탄 또는 에폭시 수지일 수 있다. 예를 들어, 호스트 물질과 알콕시아민의 중합으로부터 유도된 물질을 동시에 또는 순차적으로 중합할 수 있다.
- [0118] 본 문맥상, 본 발명은 WO 03/062 293 또는 WO 06/06152 에 기재된 방법과 유사하지만, 두번째 블록을 합성하기 위한 온도가 선행 기술에서 기재된 온도 (통상적으로 실온에서) 보다 매우 유의하게 낮다는 점에서 상이하고, 이는 광개시제 및 두번째 블록의 구성 단량체의 존재 하, 선행 기술에 통상적으로 기재된 제 1 단계 중 사전 제조된 거대분자 알콕시아민 개시제의 조합된 사용에 의해 가능해진다.
- [0119] 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 단량체 중에서, 임의의 제한 없이, 하나 이상의 이중 결합을 갖는 단량체, 예컨대 비닐방향족 단량체, 예를 들어 스티렌 또는 치환 스티렌, 특히 α -메틸스티렌, 아크릴 단량체, 예컨대 아크릴산 또는 이의 염, 알킬 아크릴레이트 (임의로 여러 아크릴 관능기 함유), 시클로알킬 또는 아릴 아크릴레이트, 예컨대 메틸, 에틸, 부틸, 에틸헥실 또는 페닐 아크릴레이트, 히드록시알킬 아크릴레이트, 예컨대 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 에테르 알킬 아크릴레이트, 예컨대 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 알콕시- 또는 아릴옥시-폴리알킬렌 글리콜 아크릴레이트, 예컨대 메톡시폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 아크릴레이트, 또는 이의 혼합물, 아미노알킬 아크릴레이트, 예컨대 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (DMAEA), 플루오로 아크릴레이트, 실릴 아크릴레이트, 인 아크릴레이트, 예컨대 알킬렌 글리콜 포스페이트 아크릴레이트, 메타크릴 단량체, 예컨대 메타크릴산 또는 이의 염, 알킬 메타크릴레이트 (임의로 여러 메타크릴 관능기 함유), 시클로알킬, 알케닐 또는 아릴 메타크릴레이트, 예컨대 메틸 메타크릴레이트 (MMA), 라우릴, 시클로헥실, 알릴, 페닐 또는 나프틸 메타크릴레이트, 히드록시알킬 메타크릴레이트, 예컨대 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 또는 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 에테르 알킬 메타크릴레이트, 예컨대 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 알콕시- 또는 아릴옥시-폴리알킬렌 글리콜 메타크릴레이트, 예컨대 메톡시폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시-폴리에틸렌 글리콜-폴리프로필렌 글리콜 메타크릴레이트, 또는 이의 혼합물, 아미노알킬 메타크릴레이트, 예컨대 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (DMAEMA), 플루오로 메타크릴레이트, 예컨대 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 실릴 메타크릴레이트, 예컨대 3-메타크릴로일프로필트리메틸실란, 인 메타크릴레이트, 예컨대 알킬렌 글리콜 포스페이트 메타크릴레이트, 히드록시에틸이미다졸리돈 메타크릴레이트, 히드록시에틸이미다졸리디논 메타크릴레이트, 2-(2-옥소-1-이미다졸리디닐)에틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드 또는 치환 아크릴아미드, 4-아크릴로일모르폴린, N-메틸올아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 치환 메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 (MAPTAC), 이타콘산, 말레산 또는 이의 염, 말레산 무수물, 알킬 또는 알콕시- 또는 아릴옥시-폴리알킬렌 글리콜 말레에이트 또는 헤미말레에이트, 비닐피리딘, 비닐피롤리디논, (알콕시) 폴리(알킬렌 글리콜) 비닐 에테르 또는 디비닐 에테르, 예컨대 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜) 비닐 에테르, 폴리(에틸렌 글리콜) 디비닐 에테르, 올레핀계 단량체가 언급될 수 있고, 이 중에서 에틸렌, 부텐, 헥센, 1-옥텐, 및 또한 플루오로 올레핀계 단량체, 및 비닐리덴 단량체가 언급될 수 있고, 이 중에서 비닐리덴 플루오라이드 (단독 또는 둘 이상의 상기 언급된 단량체의 혼합물로서) 가 언급될 수 있다.
- [0120] 본 발명은 또한 호스트 물질의 존재 또는 부재 하, 본 발명의 방법에 따라 획득된 방법으로부터 유도된 블록 또는 비블록 중합체 또는 공중합체에 관한 것이다.
- [0121] 본 발명은 또한 이러한 저온 합성 방법을 사용하는 적용에 관한 것이다. 이러한 방법은 적용 온도가 저온 또는 보통으로 유지되는 다수 및 다양한 적용과 상용가능하다.
- [0122] 특히, 본 발명은 유리하게는 적용 온도와 중합 온도가 일치하기 때문에, 바니시, 3D 프린팅, 코팅, 결합제 및 접착제, 플라스틱 및 복합 물질의 기계적 강화제와 같은 적용에 적합하다.
- [0123] 또한, 본 발명은, 본 발명의 방법의 사용으로부터 유도되는 이의 고유한 특성의 결과로서, 본 발명의 방법으로부터 유도된 중합체 또는 공중합체를 포함하는 호스트 물질에 관한 것이고, 특히 본 발명의 방법을 사용하여 호

스트 물질 내로 본 발명의 주제인 다량의 공중합체를 도입시키는 것이 가능하다.

- [0124] 실시예 1:
- [0125] 알콕시아민 DIAMINS 의 합성:
- [0126] 1.25 리터의 에탄올, 300 g 의 Blocbuilder® (Arkema) 및 100 g 의 부탄디올 디아크릴레이트를 2.5 리터 반응기에 둔다. 혼합물을 80℃ 에서 4 시간 동안 교반하면서 가열한다. 이후, 반응 혼합물을 방출하고, 회전 증발기를 사용하여 에탄올을 증발시킨다. 480 g 의 DIAMINS 를 정량 수득한다.
- [0127] 실시예 2:
- [0128] 폴리알콕시아민의 합성
- [0129] 하기를, 임펠러(impeller) 교반기, 오일 순환에 의한 가열용 자켓(jacket) 및 진공/질소 주입구가 장착되어 있는 2 리터 금속 반응기에 둔다:
- [0130] · 301 g 의 부틸 아크릴레이트
- [0131] · 49 g 의 스티렌
- [0132] · 7.7 g 의 DIAMINS.
- [0133] 시약을 도입한 후, 반응 혼합물을 진공/질소 하 3 회 탈기시킨다. 이후, 반응기를 폐쇄하고, 교반 (50 rpm) 및 가열 (공칭 온도: 125℃) 을 개시한다. 반응 혼합물의 온도는 약 30 분에 113℃ 에 도달한다. 압력을 약 1.5 bar 에서 안정화시킨다. 반응기 온도를 522 분 동안 115℃ 의 단에서 유지한다. 냉각 후, 고체 함량이 67% 인 340 g 의 혼합물을 회수한다. 이후, 과량의 부틸 아크릴레이트를 3 시간 동안 감압 하 70℃ 에서 증발로 제거한다. 수득한 부틸 아크릴레이트/스티렌의 마크로라디칼 중량 비는 83/17 이다. 블록 B 의 GPC 분석은 하기 결과를 제공한다: Mn: 35 000 g/mol; Mw: 65 000 g/mol; 다분산성: 1.86.
- [0134] 실시예 3:
- [0135] 알콕시아민 TRIAMINS 의 합성
- [0136] 206 g 의 에탄올, 100 g 의 BlocBuilder® (Arkema) 및 26.5 g 의 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트 (Sartomer SR 444D) 를 500 mL 반응기에 둔다. 혼합물을 4 시간 동안 80℃ 에서 교반하면서 가열한다. 이후, 반응 혼합물을 방출하고, 회전 증발기를 사용하여 에탄올을 증발시킨다. 126 g 의 TRIAMINS 를 정량 수득한다.
- [0137] 실시예 4:
- [0138] 마크로-개시제 CS1 의 합성
- [0139] 마크로-개시 폴리알콕시아민 DS1 의 합성
- [0140] 하기를, 임펠러 교반기, 오일 순환에 의한 가열용 자켓 및 진공/질소 주입구가 장착되어 있는 2 리터 금속 반응기에 도입한다:
- [0141] · 643 g 의 부틸 아크릴레이트
- [0142] · 96 g 의 스티렌
- [0143] · 6 g 의 TRIAMINS.
- [0144] 시약의 도입 후, 반응 혼합물을 3 회의 진공/질소 플러쉬(flush) 를 통해 탈기시킨다. 이후, 반응기를 폐쇄하고, 교반 (50 rpm) 및 가열 (공칭 온도: 125℃) 을 개시한다. 반응 혼합물의 온도는 약 30 분에 113℃ 에 도달한다. 압력을 약 1.5 bar 에서 안정화시킨다. 반응기 온도를 522 분 동안 115℃ 의 단에서 유지시킨다. 냉각 후, 고체 함량이 70% 인 740 g 의 혼합물을 회수한다. 이후, 과량의 부틸 아크릴레이트를 3 시간에 걸쳐 감압 하 70℃ 에서 증발로 제거한다. 수득한 마크로-라디칼의 부틸 아크릴레이트:스티렌 중량 비는 83:17 이다. 폴리스티렌 샘플을 사용하여 보정된 GPC 에 의한 마크로-개시제의 분석은 하기 결과를 제공한다: Mn: 129 000 g/mol; Mw: 510 000 g/mol; 다분산성: 3.9.
- [0145] 실시예 5:

[0146] 비-개시 공중합체 (폴리알콕시아민) 의 합성

[0147] 500 g 의 부틸 아크릴레이트, 70 g 의 스티렌, 966 g 의 톨루엔, 0.1854 g 의 AIBN (DuPont 사제 Vazo64) 및 0.6 g 의 n-도데실 메르캅탄으로 구성된 혼합물을 당업자에 의해 주로 사용되는 교반 스테인리스-스틸 반응기에 둔다. 반응기를 압력 2 bar 의 질소 하에 두고 3 시간 동안 85°C 의 온도에서 가열한다. 이후, 혼합물을 실온 (20°C) 으로 냉각한 다음, 16 시간 동안 125°C 및 100 mbar 의 절대 압력의 오븐에서 진공 하 건조한다. 이후, 폴리부틸 아크릴레이트-코-스티렌의 무수 비-개시 공중합체를 수득한다.

[0148] 실시예 6:

[0149] 25°C 에서 UV 하 메틸 메타크릴레이트의 중합.

[0150] 마크로개시제 또는 비-개시 공중합체, Lamberti 사제 UV 개시제 Esacure TPO, 및 메틸 메타크릴레이트 단량체를 함유하는 혼합물을 유리 플라스크에서 제조한다. 조사 시간은 90 분이다. 조사원은 Dr. Honle AG UV Technology (Lochhamer Schlag 1, 82166 Grafelfing/Munich, Germany) 사제 UVAHAND250 램프이다. 혼합물의 개시 온도는 실온 (20°C) 이다.

[0151] 결과는 표 1 에 제시되어 있고; 백분율은 질량 백분율임:

실시예	마크로개시제 CS1	비-개시 공중합체	UV 개시제 TPO	메틸 메타크릴레이트	관찰결과
6a	0	0	0	100%	중합하지 않음
6b	0	0	3%	97%	투명 중합체
6c	0	15%	3%	82%	백색 불투명 중합체
6d	15%	0%	0%	85%	중합하지 않음
6e	15	0	3	82	투명 중합체

[0152]

도 1 은 샘플 6b, 6e 및 6c 의 사진을 제공한다.

[0153]

[0154] 도 2 의 동역학적 분석 (DMA) 은 실시예 6c 및 6e 사이의 기계적 거동의 차이를 명백하게 보여준다. 물질 6c 는 기계적 강도가 없고, 실온 (20°C) 에서 흐른다 (이는 18°C 에서의 모듈러스 값 G' 및 G'' 의 증가에 의해 반영됨). 이로부터 물질이 구조화되지 않았다는 결론을 내릴 수 있다. 반면, 물질 6e 는 양호한 기계적 강도를 보존한다 (이는 온도 범위 전반에 걸쳐 모듈러스 값 G'' 보다 높은 모듈러스 값 G' 에 의해 반영됨). 이로부터 물질이 구조화되었다는 결론이 난다.

[0155]

실시예 7:

[0156]

0°C 에서 UV 하 메틸 메타크릴레이트의 중합

[0157]

실시예 6e 를 다시 제조하는데, 이번에는 유리 플라스크를 -15°C 에서 글리콜-물의 베드에 놓아 둔다. 실시예 6e 에서와 동일한 결과가 관찰되고, 혼합물의 중합 및 투명 중합체가 수득된다.

[0158]

실시예 8

[0159]

마크로개시제의 존재 하 UV 하 이소보르닐 아크릴레이트의 중합

[0160]

사용된 마크로개시제는 실시예 2 로부터 유도된 것이다.

[0161]

iBoA 는 이소보르닐 아크릴레이트 (동중합체 PiBoA 의 Tg 는 약 100°C 임) 이다. Speedcure TPO-L 은 Lambson 에 의해 유통되는 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스피네이트, 액체 광개시제이다.

[0162]

하기 표 2 에 제시된 질량 조성을 실온 (20°C) 에서 자기 교반하면서 균질화한 다음, 실리콘 몰드 (치수 40 mm 길이, 30 mm 넓이 및 1 mm 두께) 에 붓는다. 이후, 채워진 몰드를 40 초 동안 UV-LED 방사선 (Phoseon Technology 에 의해 유통된 Firefly 모델, 파장 395 nm, 전력 4 W/cm²) 하에 둔다.

	마크로개시제 DS1	iBoA	TPO-L
실시예 8	2.61 g	4.15 g	0.07 g

[0163]

[0164] 도 3 의 인장 동역학적 분석은 2 개의 개별 상에 해당하는 2 개의 유리 전이 온도를 보이는데, 하나는 마크로-

[0164]

개시 중합체 (Tg -11℃), 다른 하나는 폴리이소보르닐 아크릴레이트 매트릭스 (Tg 101℃) 에 대한 것이다. 80℃ 이하에서 모듈러스 값 E' 가 모듈러스 값 E'' 보다 높게 유지되기 때문에, 이로부터 물질이 구조화된다는 것이 추론된다. 광학 투명도는 이러한 구조화가 매우 미세 (서브미크론 스케일, 도 4) 하다는 것을 나타낸다.

[0165] 실시예 9

[0166] 마크로개시제의 존재 하 UV 하 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트의 중합.

[0167] 사용된 마크로개시제는 실시예 2 로부터 유도된 것이다.

[0168] SR256 은 Sartomer 에 의해 유통된 2-(2-에톡시에톡시)에틸 아크릴레이트 (동중중합체의 Tg 는 약 -55℃ 임) 이다. Speedcure TPO-L 은 Lambson 에 의해 유통된 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스피네이트, 액체 광개시제이다.

[0169] 하기 표 3 에 제시된 질량 조성을 실온 (20℃) 에서 균질화한 다음, 유리 슬라이드 상에 침적시킨다. 이후, 이러한 슬라이드를 40 초 동안 UV-LED 방사선 (Phoseon Technology 에 의해 유통된 Firefly 모델, 파장 395 nm, 전력 4 W/cm²) 하에 둔다.

	마크로개시제 DS1	SR256	TPO-L
실시예 9	3.65 g	8.49 g	0.12 g

[0170]

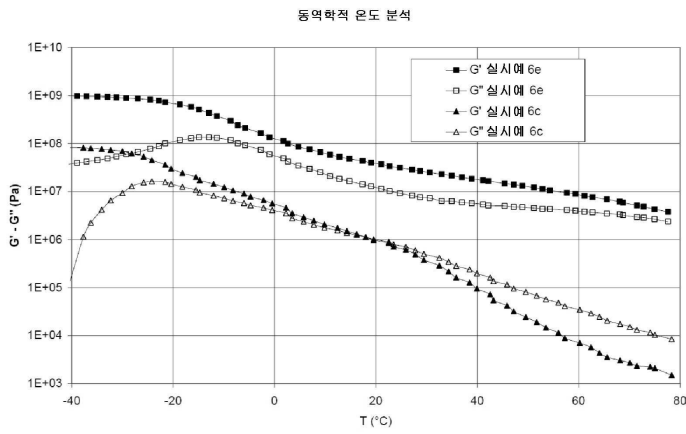
[0171] 도 5 의 압축 동역학적 분석은 폴리(2-(2-에톡시에톡시)에틸) 아크릴레이트에 대한 유리 전이 온도가 -40℃ 인 것을 보인다. 탄성 모듈러스 E' 는 이러한 -40℃ 에서의 유리 전이 후 모듈러스 값 E'' 보다 높게 유지되는데, 이는 구조화의 존재를 반영한다. 다시 한 번, 샘플의 광학 투명도는 구조화의 스케일이 서브미크론 수준으로 매우 미세하다는 것을 입증한다 (도 6).

도면

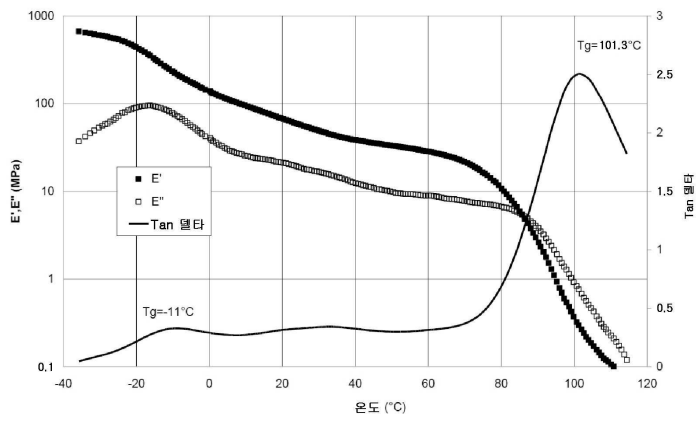
도면1



도면2



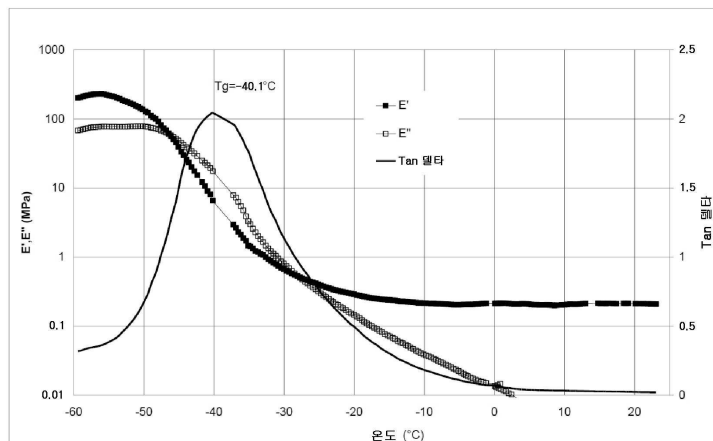
도면3



도면4



도면5



도면6

