(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월08일
(11) 등록번호 10-0920465
(24) 등록일자 2009년09월29일

(51) Int. Cl.
C07D 211/94 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7016582
(22) 출원일자 2002년06월27일
심사청구일자 2007년05월15일
(85) 번역문제출일자 2003년12월18일
(65) 공개번호 10-2004-0015743
(43) 공개일자 2004년02월19일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/007131
(87) 국제공개번호 WO 2003/004471
국제공개일자 2003년01월16일
(30) 우선권주장
01810664.1 2001년07월05일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 34(13/14), 1456-1459, 1995
Polym. Prepr. 40(2), 366-367, 1999
전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
시바 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141
(72) 발명자
크라머 안드레아스
스위스 체하-3280 마이리즈 뤼 오스카르-파테이 45
뮈레바흐 안드레아스
스위스 체하-5070 프릭 키르흐마트베크 31
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
백덕열, 이태희

심사관 : 양인수

(54) 폴리알킬피페리딘, 폴리알킬피페라지논 및폴리알킬모르폴리논을 기본으로한 다작용성 알콕시아민 및이들의 중합조절제 / 개시제로서의 용도

(57) 요 약

본 발명은 폴리알킬피페리딘, 폴리알킬피페라지논 및 폴리알킬모르폴리논을 기본으로한 다작용성 알콕시아민 및 이들의 중합조절제 / 개시제로서의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머 및 알콕시아민 화합물을 포함하는 중합성 조성물 뿐만 아니라 중합방법 및 상기 화합물의 제조방법에도 관한 것이다.

(72) 발명자

네스바드바 페터

스위스 체하-1723 마를리 로우테 데스 프라레테스 83아

징크 마리 오딜레

프랑스 68100 물하우스 뤼 데 라 신네 53

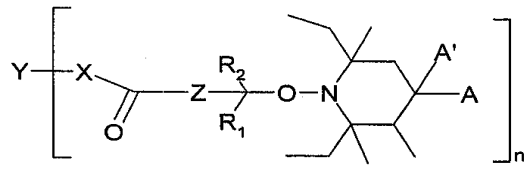
힌터만 토비아스

스위스 체하-4051 바젤 스타인포르슈타트 67

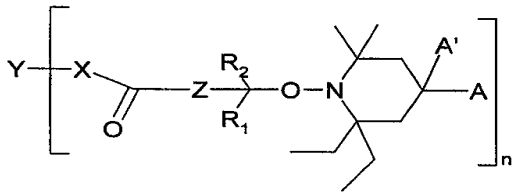
특허청구의 범위

청구항 1

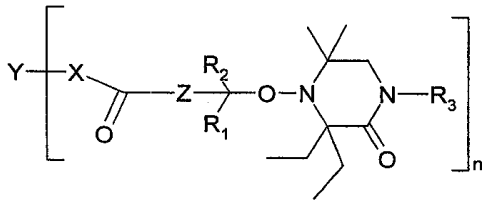
(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 화합물:



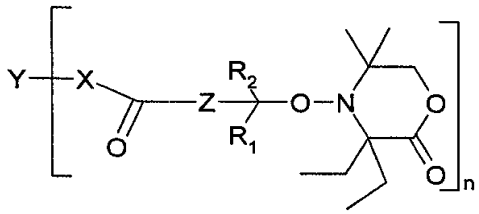
(Ia)



(Ib)



(Ic)



(Id)

식중에서,

n은 2 내지 6이고;

R_3은 수소, C_1-C_{18} 알킬, OH에 의해 치환된 C_1-C_{18} 알킬, 또는 비치환되거나 또는 OH, 할로겐, C_1-C_8 알콕시 또는 C_1-C_8 알킬에 의해 치환된 페닐이며;

X가 O 또는 NR_4 이고, R_4는 수소 또는 C_1-C_8 알킬이고;

Z는 직접결합이며;

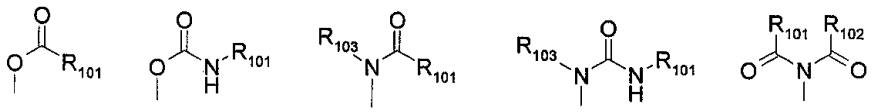
R_1은 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬이고; 또

R_2는 C_1-C_{18} 알킬이며;

A 및 A'가 합쳐져서 =O 이거나; 또는

A'는 수소이고 또

A는 수소, OH, OR_{100}, NHR_{100}, $NR_{100}R_{103}$ 또는



기이며, R_{100}, R_{101}, R_{102} 및 R_{103}은 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬이거나; 또는

A는 O-Y_1 이고 또 A'는 4 위치에서 골격구조를 형성하는 O-Y_2 이며;

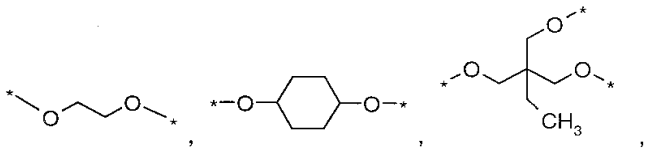
Y_1 및 Y_2는 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, 페닐 또는 벤질이거나; 또는

Y_1 및 Y_2는 합쳐져서 이가 기 $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, $CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$, $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$, $-CH_2-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, 또는 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 중의 하나를 형성하며,

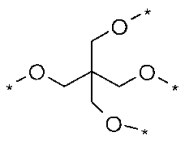
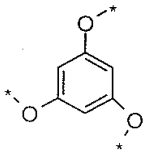
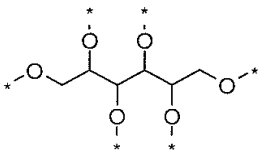
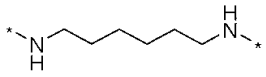
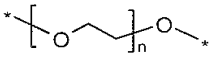
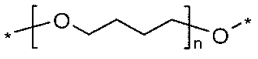
이때 R_{301}은 수소, C_1-C_{12} 알킬 또는 COO-(C_1-C_{12})알킬이고; 또

R_{302} 및 R_{303}은 독립적으로 수소, 메틸 에틸 또는 COO-(C_1-C_{12})알킬이며;

Y는 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-, 1,3-, 2,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜틸 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,12-도데칸디올이거나, 또는


,

,

,

,

,

,

,
폴리에틸렌글리콜-400

,
및 폴리테트라히드로푸란 250


로부터 선택된 라디칼임.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

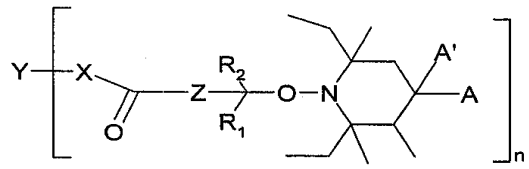
제 1항에 있어서, 화학식(Ia) 또는 (Ib)의 화합물.

청구항 9

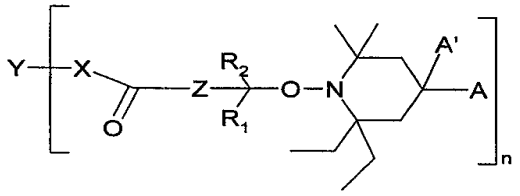
a) 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, 이소부틸렌, 스티렌, 치환된 스티렌, 콘쥬게이트된 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할라이드 또는 비닐리덴 할라이드로 구성된 군으로부터 선택되거나 또는

에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, 이소부틸렌, 이소프렌, 1,3-부타디엔, α-C_5-C_{18} 알켄, 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 또는 화학식 $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$ 의 화합물(이때 R_a는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고, R_b는 NH_2, $O^-(Me^+)$, 글리시딜, 비치환 C_1-C_{18} 알콕시; 중간에 N 및 O원자로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 원자를 포함하는 C_2-C_{100} 알콕시이거나, 또는 히드록시-치환된 C_1-C_{18} 알콕시, 비치환된 C_1-C_{18} 알킬아미노, 디(C_1-C_{18} 알킬)아미노, 히드록시-치환된 C_1-C_{18} 알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디(C_1-C_{18} 알킬)아미노, $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 또는 $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2An^-$ 이고; An^-은 일가 유기 또는 무기 산의 음이온이고; Me는 일가 금속 원자 또는 암모늄 이온이며; Z는 산소 또는 황임)로 구성된 군으로부터 선택되는 한 개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머; 및

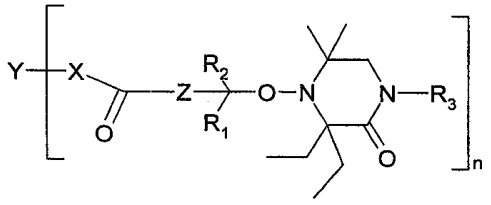
b) 하기 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 화합물을 포함하는 중합성 조성물:



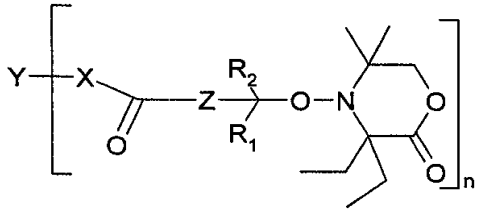
(Ia)



(Ib)



(Ic)



(Id)

식중에서,

R_1 및 R_2, R_3, A, A', X, Y, Z 및 n은 제 1항에 정의한 바와 같음.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 9항에 있어서, 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 화합물은 0.01 몰% 내지 20 몰%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 폴리알킬피페리딘, 폴리알킬피페라지논 및 폴리알킬모르폴리논을 기본으로한 다작용성 알콕시아민 및 이들의 중합조절제 / 개시제로서의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머 및 알콕시아민 화합물을 포함하는 중합성 조성물 뿐만 아니라 중합방법 및 상기 화합물의 제조방법에도 관한 것이다.

<2> 본 발명의 개시제/조절제, 중합방법 및 수지 생성물은 중합체 블렌드에 대한 상용화제로서 유용한 블록 공중합체의 제조, 또는 도료 계용 분산제 또는 도료 기술 및 열가소성 필름에 사용하기 위한 좁은 분자량 수지 또는 올리고머의 제조를 위해 또는 전자사진 영상 공정에 사용되는 토너 수지 및 액체 침지 현상 잉크 수지 또는 잉크 첨가제로서와 같이 다양한 전문 용도를 비롯한 많은 용도에서 유용하다.

배 경 기 술

<3> 라디칼 중합반응용 개시제/조절제와 같은 다작용성 알콕시아민을 사용하는 개념은 공지되어 있다. WO 00/71501호는 질소원자에 대하여 α-위치에 있는 탄소에 부착된 인 원자를 갖는 다작용성 열린사슬 알콕시아민을 개시하고 있다. 이 화합물들은 개시제/조절제로서 유용하지만, 열적으로 매우 안정하지 않고 또 약 120℃ 근처의 중합온도에서만 사용될 수 있다. 저장안정성이 제한되는 것도 이들 화합물의 다른 결점이다.

<4> 미국특허 5,627,248호 및 미국특허 5,677,388호는 테트라메틸피페리딘을 기본으로 한 이작용성 알콕시아민을 개시하고 있다. 이들 화합물은 반응성이 그리 크지 않으며 또 스티렌의 중합반응만이 고온에서 합리적인 효율로 진행한다. 아크릴레이트의 전환율 및 중합율은 아주 낮다.

<5> WO 00/18807호는 ATRP 중합반응에 의해 제조되며, 할로겐 원자가 니트록실에테르 말단 기로 치환되어 있는 중합성 마크로개시제를 개시하고 있다.

<6> WO 01/02345호는 또한 다작용성 알콕시아민을 개시하고 있다. 이들 화합물은 모두 알콕시아민 기의 산소 원자에 대하여 α-위치에서 탄소원자에 부착된 페닐기를 갖는 것을 특징으로 한다. 이 방향족 기는 중합체의 최종 용도에서 결점을 가질 수 있다. 방향족 잔기가 존재하면, 전형적으로 광 안정성이 감소된다. 이것은 많은 경우

다수의 최종 용도에 부적합한 탈색을 초래한다.

발명의 상세한 설명

<7> 놀랍게도, 최근 본 발명의 화합물은 종래기술의 화합물의 결점을 갖지 않으면서 (공)중합체, 특히 블록, 스타, 콤브 (공)중합체 등을 제조하기에 적합하다는 것이 밝혀졌다.

<8> 이들의 다중 알콕시아민 다작용성에 의해, 이들은 맞춤제조된 중합공정에 대한 이상적인 수단을 제공한다. 분지 정도는 2, 3, 4 또는 그 이상의 알콕시아민 작용기를 선택하는 것에 의해 선정할 수 있다.

<9> 또한 본 발명에 의하면, 개시 라디칼로 부터 기인한 마크로머 작용성 말단기에 아주 효과적으로 전달되는 개시제/조절제를 제공한다. 본 발명의 화합물은 최근까지 쉽게 얻을 수 없었던 다양한 작용기를 갖는 마크로머 또는 중합체 제조를 가능하게한다.

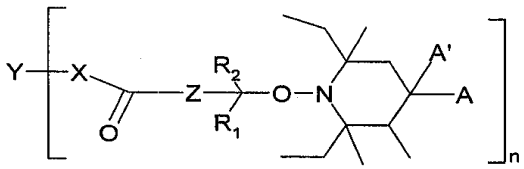
<10> 작용화된 마크로머 또는 중합체는 또한 적합한 개질 화합물과 반응하여 중합체 특성을 조정할 수 있다.

<11> 단량체의 중합화는 비교적 저온 및 짧은 반응시간에서도 좁은 다분산성, 고분자량 및 단량체에서 중합체로의 높은 전환율을 갖는 중합체 또는 공중합체를 생성한다. 생성한 (공)중합체는 고순도이며 많은 경우 무색이므로, 더 이상의 정제를 필요치 않는다. 본 발명의 화합물에 의해 제조된 중합체는 높은 광 및 열 안정성을 갖고 또 높은 알콕시아민 함량으로 인하여 UV광 및 열에 노출되어도 극히 적은 탈색을 나타낸다.

<12> 본 발명은 하기 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 화합물에 관한 것이다:

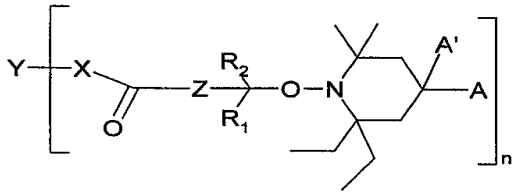
화학식 Ia

<13>



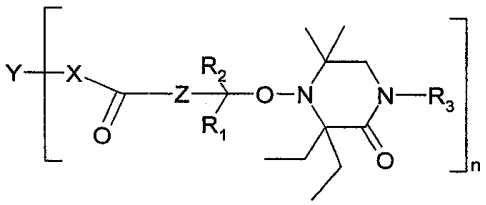
화학식 Ib

<14>



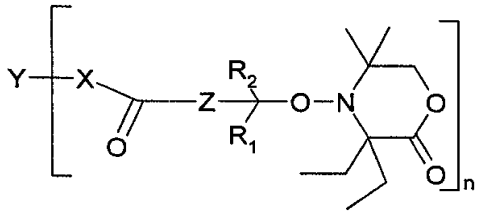
화학식 Ic

<15>



화학식 Id

<16>



<17> 식중에서,

<18> R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이고;

<19> R_3은 수소, C_1-C_{18} 알킬, OH에 의해 치환된 C_1-C_{18} 알킬, 또는 비치환되거나 또는 OH, 할로겐, C_1-C_8 알콕시 또는 C_1-C_8 알킬에 의해 치환된 페닐이며;

<20> X는 O, S, NR_4 이거나, 또는 Z가 -O-CH_2- 이면, X는 부가적으로 직접결합이고;

<21> R_4는 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬이며;

<22> Z는 직접결합이고 또 R_1이 수소이고 또 R_2가 페닐이면, Z는 부가적으로 -O-CH_2- 이고;

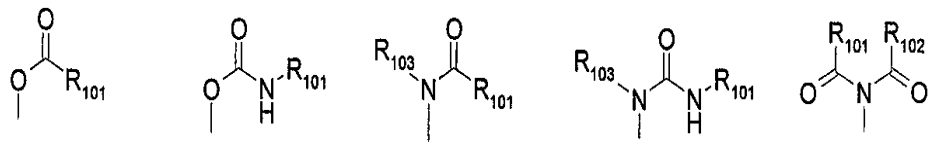
<23> Y는 폴리올, 폴리아민, 폴리아미노알코올, 폴리아미노티올, 폴리히드록시티올, 폴리아미노히드록시티올 또는 2 내지 20개 -OH, SH 및/또는 -NR_5H 기를 갖는 폴리티올로부터 유도된 라디칼이며, 이때 R_5는 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이고; 또는

<24> X가 직접결합이고 또 Z가 -O-CH_2- 이면, Y는 2 내지 20개 카르복시 작용기를 갖는 폴리카르복시산으로 부터 유도된 라디칼이며;

<25> A 및 A'는 합쳐져서 =O 이고; 또는

<26> A'는 수소이며; 또

<27> A는 수소, -O-R_{100} (이때 R_{100}은 수소, 중간에 다른 요소를 포함하지 않거나 또는 중간에 1개 이상의 산소원자를 포함하는 C_1-C_{18} 알킬임), NHR_{100}, $NR_{100}R_{103}$ 또는 시아노에틸이거나; 또는

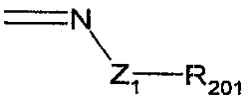
<28> 

<29> 기이며,

<30> R_{101}은 수소, -COOH, -COO(C_1-C_4 알킬), -COO-페닐, -COO벤질, C_1 -C_8 알콕시, C_1-C_{18} 알킬, C_2-C_4 알케닐; OH, -COOH, -COO(C_1-C_4 알킬)에 의해 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_2-C_4 알케닐; 중간에 1개 이상의 산소원자를 포함할 수 있는 C_2-C_{18} 알킬; 비치환 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헥세닐, 페닐 또는 나프틸이거나; 또는 C_1-C_4 알킬, -COOH 또는 -COO-(C_1-C_4 알킬)에 의해 치환된 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헥센일, 페닐 또는 나프틸이며;

<31> R_{102}는 수소, C_1-C_{18} 알킬이거나 또는 R_{101} 및 R_{102}는 질소원자와 합쳐져서 불포화 결합을 가질 수 있거나 또는 벤젠 고리에 융합될 수 있는 5-원 고리를 형성하며;

<32> R_{103}은 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬이거나; 또는

<33> A 및 A'는 합쳐져서  기이며,

<34> Z_1은 O, NR_{202} 이거나 또는 R_{201}이 알킬 또는 아릴이면, Z_1은 부가적으로 직접결합이고;

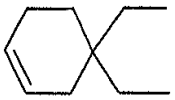
<35> R_{202}는 H, C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이며;

<36> R_{201}은 H; 비치환 또는 1개 이상의 OH, C_1-C_8 알콕시, 카르복시, C_1 -C_8 알콕시카르보닐, C_5-C_{12} 시클로알킬 또는 C_5-C_{12} 시클로알케닐에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_3-C_{18} 알케닐; 비치환 또는 1개 이상의 C_1-C_8 알킬, 할로겐, OH, C_1-C_8 알콕시, 카르복시, C_1-C_8 알콕시카르보닐에 의해 치환된 페닐, C_7-C_9 페닐알킬 또는 나프틸이거나; 또는 -C(O)-C_1-C_{18} 알킬이거나, 또는 3 내지 9개 탄소원자를 갖는 α,β-불포화 카르복시산의 아실 잔

기 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 방향족 카르복시산의 아실 잔기이거나; $-SO_3^-Me^+$, $-PO(O^-Me^+)_2$, $-P(O)(OR_2)_2$, $-SO_2R_2$, $-CO-NH-R_2$, $-CONH_2$, $COOR_2$ 또는 $Si(Me)_3$ 이고, Me^+는 H^+, 암모늄 또는 알칼리 금속 양이온이거나; 또는

<37> A는 O-Y_1 이고 또 A'는 4 위치에서 골격 구조를 형성하는 O-Y_2 이며;

<38> Y_1 및 Y_2는 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 알케닐, C_3-C_{12} 알키닐, C_5-C_8 시클로알킬, 페닐, 나프틸, C_7-C_9 페닐알킬이거나; 또는

<39> Y_1 및 Y_2는 합쳐져서 2가 기 $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, $-CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$, $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 또는  $-CH_2-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, o-페닐렌, 1,2-시클로헥실리덴, 중의 하나를 형성하며;

<40> R_{301}은 수소, C_1-C_{12} 알킬, COOH, COO-(C_1-C_{12}) 알킬 또는 CH_2OR_{304} 이고;

<41> R_{302} 및 R_{303}은 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, COOH 또는 COO-(C_1-C_{12})알킬이며;

<42> R_{304}는 수소, C_1-C_{12} 알킬, 벤질 또는 18개 이하의 탄소원자를 갖는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 모노카르복시산으로부터 유도된 일가 아실 잔기임.

<43> 할로겐은 F, Cl, Br, I, 바람직하게는 Cl 또는 Br이다.

<44> C_1-C_{18} 알킬은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 그 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 2-부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 펜틸, 2-펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 삼차옥틸, 노닐, 데실, 운데실 또는 도데실이다.

<45> 중간에 1개 이상의 O원자를 포함하는 C_2-C_{18} 알킬은 예컨대 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 또는 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 이다. 폴리에틸렌 글리콜로부터 유래하는 것이 바람직하다. 일반식은 $-((CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$ 이며, 이때 a는 1 내지 6의 수이고 또 b는 2 내지 10의 수이다.

<46> 중간에 -O-를 포함하는 C_2-C_{18} 알킬의 예는 예컨대 3-옥사펜탄, 4-옥사헵탄, 3,6-디옥사옥탄, 4,7-디옥사데칸, 4,9-디옥사도데칸, 3,6,9-트리옥사운데칸 및 4,7,10-트리옥사트리데칸이다.

<47> -COOH 기에 의해 치환된 알킬은 예컨대 CH_2-COOH, CH_2-CH_2-COOH, (CH_2)$_3$-COOH 또는 CH_2-CHCOOH-CH_2-CH_3 이다.

<48> 히드록시- 또는 알콕시카르보닐 치환된 C_1-C_{18} 알킬은 예컨대 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 메톡시카르보닐메틸 또는 2-에톡시카르보닐에틸이며, 2-히드록시에틸이 바람직하다.

<49> 3 내지 18개 탄소원자를 갖는 알케닐은 측쇄 또는 직쇄 라디칼일 수 있으며, 예컨대 프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-2,4-펜타디에닐, 3-메틸-2-부테닐, n-2-옥테닐, n-2-도데세닐, 이소도세닐이다.

<50> 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 헥속시, 헵톡시 또는 옥톡시이다.

<51> 아릴은 페닐 또는 나프틸이다.

<52> C_7-C_9 페닐알킬은 예컨대 벤질, α,α-디메틸벤질 또는 2-페닐에틸이며, 벤질이 바람직하다.

<53> C_5-C_{12} 시클로알킬은 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 메틸시클로펜틸 또는 시클로옥틸이다.

<54> C_5-C_{12} 시클로알케닐은 예컨대 3-시클로펜테닐, 3-시클로헥세닐 또는 3-시클로헵테닐이다.

<55> R_1은 α,β-불포화 또는 방향족 카르복시산의 일가 라디칼이며, 예컨대 아크릴로일, 메타크릴로일, 벤조일 또는 β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐 라디칼이다.

<56> 지방족 카르복시산의 일가 라디칼은 예컨대 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 카프로일, 스테아로일 또는 올레일이다.

<57> X가 O 또는 NR_4 이고, R_4는 수소 또는 C_1-C_8 알킬이고;

<58> Z는 직접결합이며;

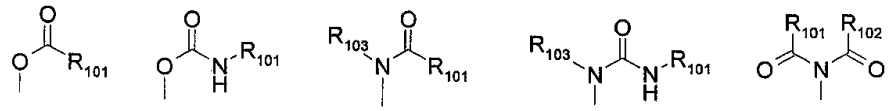
<59> R_1은 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬이고; 또

<60> R_2는 C_1-C_{18} 알킬이고 또 나머지 치환기는 상기 정의한 바와 같은 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 화합물이 바람직하다.

<61> A 및 A'가 합쳐져서 =O 이거나; 또는

<62> A'는 수소이고 또

<63> A는 수소, OH, OR_{100}, NHR_{100}, $NR_{100}R_{103}$ 또는

<64>  기이며, R_{100}, R_{101}, R_{102} 및 R_{103}은 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬이거나; 또는

<65> A는 O-Y_1 이고 또 A'는 4 위치에서 골격구조를 형성하는 O-Y_2 이며;

<66> Y_1 및 Y_2는 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, 페닐 또는 벤질이거나; 또는

<67> Y_1 및 Y_2는 합쳐져서 이가 기 $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, $CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$, $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$, $-CH_2-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, 또는 $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 중의 하나를 형성하며,

<68> 이때 R_{301}은 수소, C_1-C_{12} 알킬 또는 COO-(C_1-C_{12})알킬이고; 또

<69> R_{302} 및 R_{303}은 독립적으로 수소, 메틸 에틸 또는 COO-(C_1-C_{12})알킬인 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 화합물이 더욱 바람직하다.

<70> Y는 다작용성 알코올, 다작용성 아미노알코올, 다작용성 아민, 다작용성 메르캅탄, 다작용성 페놀 또는 작용성 티오페놀로 부터 유도된 유기 라디칼이다.

<71> 다작용성 알코올은 지방족 다작용성 알코올, 시클로지방족 폴리올 또는 방향족 폴리올일 수 있다.

<72> 지방족 다작용성 알코올은 2 내지 20개 탄소원자를 함유할 수 있고, 시클로지방족 폴리올은 5 내지 12개 탄소원자를 함유하며 또 방향족 폴리올은 6 내지 18개 탄소원자를 함유할 수 있다.

<73> 분자량 150 내지 40000인 폴리옥시알킬렌 글리콜이 사용될 수 있다.

<74> 방향족 폴리올은 2개 이상의 히드록시기가 1 또는 상이한 방향족 탄화수소 라디칼에 결합된 것이다.

<75> 적합한 지방족 폴리올은 예컨대 직쇄 또는 측쇄 지방족 글리콜인 디올, 특히 분자중에 2 내지 12개, 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는 디올이며, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,2- 및 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-, 1,3-, 2,3- 또는 1,4-부탄디올, 펜틸 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올, 1,12-도데칸디올이다. 적합한 시클로지방족 디올은 예컨대 1,4-디히드록시시클로헥산이다. 다른 적합한 지방족 디올은 예컨대 1,4-비스(히드록시메틸)시클로헥산, 방향족-지방족 디올, 예컨대 p-크실릴렌 글리콜 또는 2,5-디클로로-p-크실릴렌 글리콜, 2,2-(β-히드록시에톡시페닐)프로판 및 폴리옥시알킬렌 글리콜, 예컨대 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸

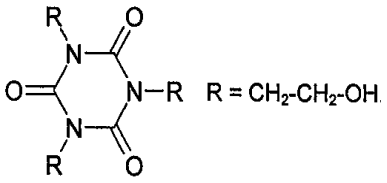
렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜이다. 알킬렌디올은 바람직하게는 직쇄, 바람직하게는 2 내지 4개 탄소원자를 함유한다.

<76> 다른 적합한 디올은 β-히드록시알킬화, 특히 2,2-비스[4-(β-히드록시에톡시)페닐]프로판과 같은 β-히드록시에틸화된 비스페놀이다.

<77> 적합한 지방족 디올의 다른 기는 독일 공고특허명세서 1812003호, 2342432호, 2342372호 및 2453326호에 기재된 헤테로시클릭 디올이다. 그 예는 N,N'-비스(β-히드록시메틸)-5,5-디메틸히단토인, N,N'-비스(β-히드록시프로필)-5,5-디메틸히단토인, 메틸렌비스-[N-(β-히드록시에틸)-5-메틸-5-에틸히단토인], 메틸렌비스-[N-(β-히드록시에틸)-5,5-디메틸히단토인], N,N'-비스(β-히드록시에틸)벤즈이미다졸론, N,N'-비스(β-히드록시에틸)-(테트라클로로)벤즈이미다졸론 또는 N,N'-비스(β-히드록시에틸)-(테트라브로모)벤즈이미다졸론이다.

<78> 적합한 방향족 디올은 단핵성 디페놀, 특히 방향족 핵에 히드록시 기를 갖는 이핵성 디페놀이다. 용어 방향족은 바람직하게는 페닐렌 또는 나프틸렌과 같이 탄화수소방향족 라디칼을 의미하는 것으로 본다. 히드로퀴논, 레조르시놀 또는 1,5-, 2,6- 및 2,7-디히드록시나프탈렌, 9,10-디히드록시안트라센, 4,4'-디히드록시비페닐, 비스페놀이 특히 언급할 가치가 있다.

<79> 비스페놀의 예는 비스(p-히드록시페닐)에테르 또는 비스(p-히드록시페닐)티오에테르, 비스(p-히드록시페닐)술폰, 비스(p-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)-2,2'-비페닐, 페닐히드로퀴논, 1,2-비스(p-히드록시페닐)에탄, 1-페닐-비스 (p-히드록시페닐)-메탄, 디페닐-비스(p-히드록시페닐)메탄, 디페닐-비스(p-히드록시페닐)에탄, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)술폰, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-p-디이소프로필벤젠, 비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)-m-디이소프로필벤젠, 2,2-비스(3',5'-디메틸-4'-히드록시페닐)프로판, 1,1- 또는 2,2-비스(p-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(p-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 1,1-디클로로- 또는 1,1,1-트리클로로-2,2-비스(p-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로펜탄 및 특히 2,2-비스(p-히드록시페닐)프로판 (비스페놀-A) 및 1,1-비스(p-히드록시페닐)시클로헥산 (비스페놀-C)이다.

<80> 적합한 트리올은 예컨대  이다.

<81> 다른 적합한 지방족 트리올은 예컨대 글리세린 또는 트리메틸올프로판이다.

<82> 사작용성 알코올의 예는 에리트리톨, 트레이톨 또는 펜타에리트리톨이다.

<83> 고급 알코올은 예컨대 펜타히드롤, 예컨대 크실리톨 또는 아라비톨 및 헥사히드롤, 예컨대 소르비톨, 만니톨, 둘시톨, 탈리톨, 이디톨, 이노시톨이다.

<84> 모든 히드록시화된 지방족 탄화수소 화합물은 다작용성 알코올로서 적합하다.

<85> 폴리아미노알코올 또는 폴리아민은 1개 이상의 히드록시기를 아미노기로 치환하는 것에 의해 상술한 폴리알코올로 부터 유도될 수 있다.

<86> 일차 아미노기가 바람직하며, 이것은 상응하는 알코올에 대한 상기 기재된 바와 같은 방향족 고리 또는 알킬기에 부착된다.

<87> 적합한 메르캅탄 또는 티오페놀은 상술한 예에서 산소원자를 황원자로 치환시킴으로써 유도된 것이다.

<88> X가 직접결합이고 또 Z가 $-O-CH_2-$ 이면, Y는 2 내지 20개 카르복시산 작용기를 갖는 폴리카르복시산으로부터 유도된 라디칼이다.

<89> 적합한 폴리카르복시산은 예컨대 옥살산, 말론산, 숙신산, 푸마르산, 글루타르산, 아디프산, 1,12-도데칸디온산, 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산, 이성질체 나프탈렌 디카르복시산과 같은 디카르복시산; 시트르산, 니트릴로트리아세트산 또는 1,2,4-벤젠트리카르복시산과 같은 트리카르복시산; 에틸렌디아민 테트라아세트산 또는 피로멜리트산과 같은 테트라카르복시산; 디에틸렌트리아민펜타아세트산과 같은 펜타카르복시산, 예컨대 멜리트산 또는 트리에틸렌테트라아민헥사아세트산과 같은 헥사카르복시산이다.

<90> 바람직하게는 Y는 2 내지 20개의 -OH 또는 $-NR_5H$ 기를 갖는 폴리올 또는 폴리아민으로부터 유도된 라디칼이며,

이때 R_5는 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이다.

<91> 보다 바람직하게는 Y는 지방족 폴리올이다. 그 예는 이미 기술한 바와 같다.

<92> 바람직하게는 n은 2 내지 20의 수, 보다 바람직하게는 2 내지 10, 가장 바람직하게는 2 내지 6의 수이다.

<93> 화학식(Ia) 또는 (Ib)의 화합물이 가장 바람직하고, 상기 정의한 바람직한 정의가 또한 적용될 수 있다.

<94> 특히 적합한 화합물은 다음과 같다:

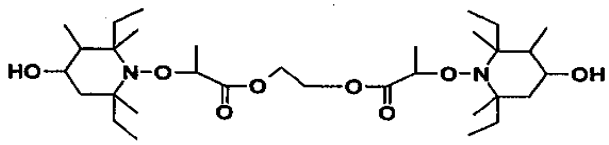
<95> 

표 1의 화합물(101)

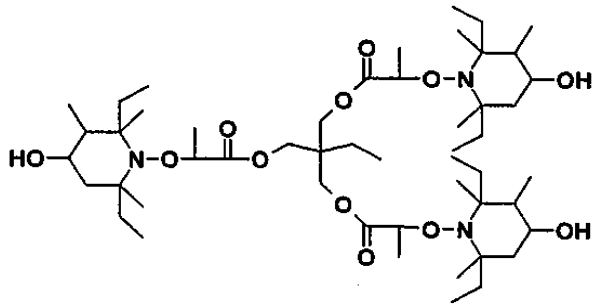
<96> 

표 1의 화합물(107)

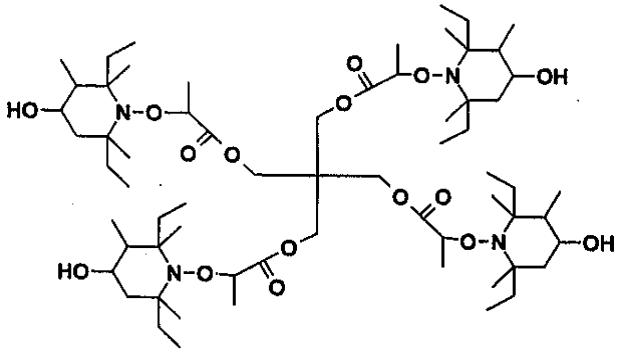
<97> 

표 1의 화합물(109)

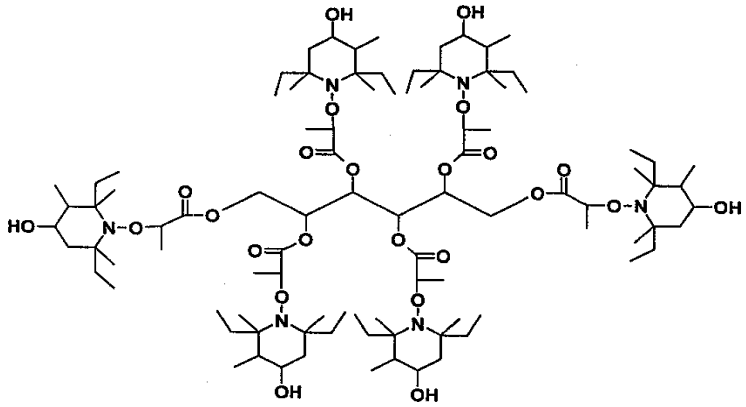
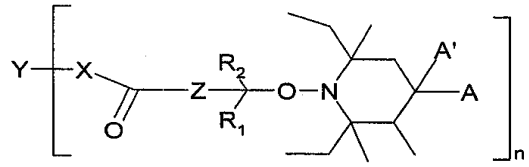
<98> 

표 1의 화합물(110)

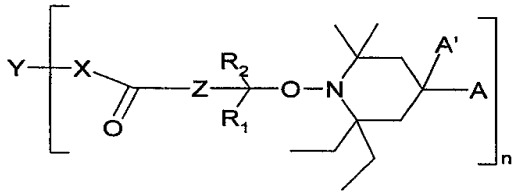
<99> 본 발명은 또한,

<100> a) 한개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머, 및

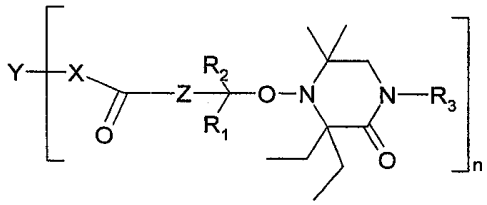
<101> b) 하기 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 화합물 또는 그의 혼합물을 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다:

<102> 

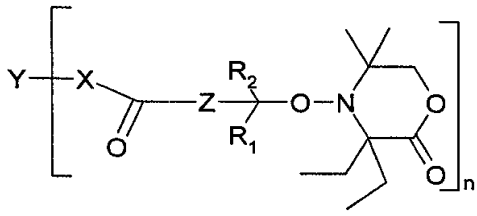
(Ia)

<103> 

(Ib)

<104> 

(Ic)

<105> 

(Id)

<106> 식중에서,

<107> R_1 및 R_2는 서로 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이고;

<108> R_3은 수소, C_1-C_{18} 알킬, OH에 의해 치환된 C_1-C_{18} 알킬, 또는 비치환되거나 또는 OH, 할로겐, C_1-C_8 알콕시 또는 C_1-C_8 알킬에 의해 치환된 페닐이며;

<109> X는 O, S, NR_4 이거나, 또는 Z가 -O-CH_2- 이면, X는 부가적으로 직접결합이고;

<110> R_4는 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬이며;

<111> Z는 직접결합이고 또 R_1이 수소이고 또 R_2가 페닐이면, Z는 부가적으로 -O-CH_2- 이고;

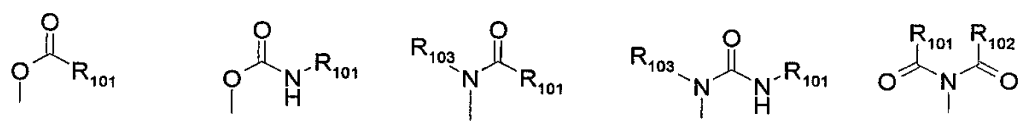
<112> Y는 폴리올, 폴리아민, 폴리아미노알코올, 폴리아미노티올, 폴리히드록시티올, 폴리아미노히드록시티올 또는 2 내지 20개 -OH, SH 및/또는 -NR_5H 기를 갖는 폴리티올로부터 유도된 라디칼이며, 이때 R_5는 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이고; 또는

<113> X가 직접결합이고 또 Z가 -O-CH_2- 이면, Y는 2 내지 20개 카르복시 작용기를 갖는 폴리카르복시산으로 부터 유도된 라디칼이며;

<114> A 및 A'는 합쳐져서 =O 이고; 또는

<115> A'는 수소이며; 또

<116> A는 수소, -O-R_{100} (이때 R_{100}은 수소, 중간에 다른 요소를 포함하지 않거나 또는 중간에 1개 이상의 산소원자를 포함하는 C_1-C_{18} 알킬임), NHR_{100}, $NR_{100}R_{103}$ 또는 시아노에틸이거나; 또는

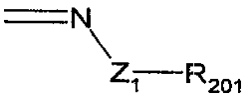
<117> 

<118> 기이며,

<119> R_{101}은 수소, -COOH, -COO(C_1-C_4 알킬), -COO-페닐, -COO벤질, C_1 -C_8 알콕시, C_1-C_{18} 알킬, C_2-C_4 알케닐; OH, -COOH, -COO(C_1-C_4 알킬)에 의해 치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_2-C_4 알케닐; 중간에 1개 이상의 산소원자를 포함할 수 있는 C_2-C_{18} 알킬; 비치환 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헥세닐, 페닐 또는 나프틸이거나; 또는 C_1-C_4 알킬, -COOH 또는 -COO-(C_1-C_4 알킬)에 의해 치환된 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헥센일, 페닐 또는 나프틸이며;

<120> R_{102}는 수소, C_1-C_{18} 알킬이거나 또는 R_{101} 및 R_{102}는 질소원자와 합쳐져서 불포화 결합을 가질 수 있거나 또는 벤젠 고리에 융합될 수 있는 5-원 고리를 형성하며;

<121> R_{103}은 수소 또는 C_1-C_{18} 알킬이거나; 또는

<122> A 및 A'는 합쳐져서  기이며,

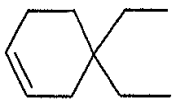
<123> Z_1은 O, NR_{202} 이거나 또는 R_{201}이 알킬 또는 아릴이면, Z_1은 부가적으로 직접결합이고;

<124> R_{202}는 H, C_1-C_{18} 알킬 또는 페닐이며;

<125> R_{201}은 H; 비치환 또는 1개 이상의 OH, C_1-C_8 알콕시, 카르복시, C_1 -C_8 알콕시카르보닐, C_5-C_{12} 시클로알킬 또는 C_5-C_{12} 시클로알케닐에 의해 치환된 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{18} 알킬 또는 C_3-C_{18} 알케닐; 비치환 또는 1개 이상의 C_1-C_8 알킬, 할로겐, OH, C_1-C_8 알콕시, 카르복시, C_1-C_8 알콕시카르보닐에 의해 치환된 페닐, C_7-C_9 페닐알킬 또는 나프틸이거나; 또는 -C(O)-C_1-C_{18} 알킬이거나, 또는 3 내지 9개 탄소원자를 갖는 α,β-불포화 카르복시산의 아실 잔기 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 방향족 카르복시산의 아실 잔기이거나; $-SO_3^-Me^+$, $-PO(O^-Me^+)_2$, $-P(O)(OR_2)_2$, $-SO_2R_2$, -CO-NH-R_2, $-CONH_2$, $COOR_2$ 또는 $Si(Me)_3$ 이고, Me^+는 H^+, 암모늄 또는 알칼리 금속 양이온이거나; 또는

<126> A는 O-Y_1 이고 또 A'는 4 위치에서 골격 구조를 형성하는 O-Y_2 이며;

<127> Y_1 및 Y_2는 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 알케닐, C_3-C_{12} 알키닐, C_5-C_8 시클로알킬, 페닐, 나프틸, C_7-C_9 페닐알킬이거나; 또는

<128> Y_1 및 Y_2는 합쳐져서 2가 기 $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, $-CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$, $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 또는  $-CH_2-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, o-페닐렌, 1,2-시클로헥실리덴, 중의 하나를 형성하며;

<129> R_{301}은 수소, C_1-C_{12} 알킬, COOH, COO-(C_1-C_{12}) 알킬 또는 CH_2OR_{304} 이고;

<130> R_{302} 및 R_{303}은 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, COOH 또는 COO-(C_1-C_{12})알킬이며;

<131> R_{304}는 수소, C_1-C_{12} 알킬, 벤질 또는 18개 이하의 탄소원자를 갖는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 모노카르복시산으로부터 유도된 일가 아실 잔기임.

<132> 개별 치환기에 대한 정의 및 바람직한 정의는 상기 정의한 바와 같다.

<133> 바람직하게는 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 개시제/조절제 화합물은 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준하여 0.01 몰% 내지 20몰%, 보다 바람직하게는 0.01 몰% 내지 10몰%, 가장 바람직하게는 0.05몰% 내지 10몰%의 양으로 존재한다.

<134> 상이한 개시제/조절제의 혼합물도 사용할 수 있다.

<135> 단량체 혼합물을 사용할 때, 몰%는 혼합물의 평균 분자량을 기준하여 산출한다.

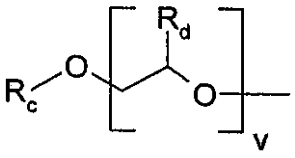
<136> 바람직하게는 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머는 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, 이소부틸렌, 스티렌, 치환된 스티렌, 콘쥬게이트된 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할라이드 또는 비닐리덴 할라이드이다.

<137> 특히 에틸렌성 불포화 단량체는 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, 이소부틸렌, 이소프렌, 1,3-부타디엔, α-C_5-C_{18} 알켄, 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 또는 화학식 $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$ 의 화합물이며, 이때 R_a는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고, R_b는 NH_2, $O^-(Me^+)$, 글리시딜, 비치환 C_1-C_{18} 알콕시, 중간에 1개 이상의 N 및/또는 O원자를 포함하는 C_2-C_{100} 알콕시이거나, 또는 히드록시-치환된 C_1-C_{18} 알콕시, 비치환된 C_1-C_{18} 알킬아미노, 디(C_1-C_{18} 알킬)아미노, 히드록시-치환된 C_1-C_{18} 알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디(C_1-C_{18} 알킬)아미노, $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 또는 $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2An^-$ 이고;

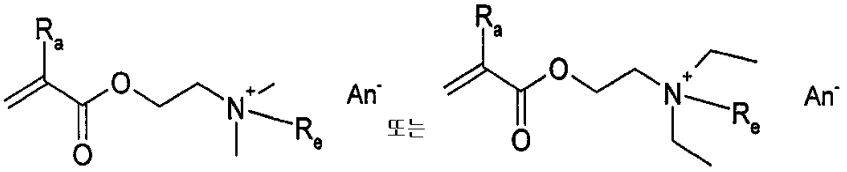
<138> An^-은 일가 유기 또는 무기 산의 음이온이고;

<139> Me는 일가 금속 원자 또는 암모늄 이온이며;

<140> Z는 산소 또는 황이다.

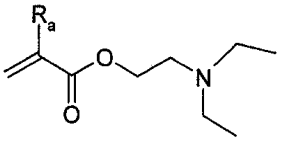
<141> 한개 이상의 O원자를 중간에 포함하는 C_2-C_{100} 알콕시로서 R_a의 예는 화학식  이고, 이때 R_c는 C_1-C_{25} 알킬, 페닐 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 페닐이고, R_d는 수소 또는 메틸이며 또 v는 1 내지 50의 수이다. 이들 단량체들은 예컨대 상응하는 알콕시화된 알코올 또는 페놀의 아크릴화에 의해 비이온 계면활성제로 부터 유도된다. 반복 단위체는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 그의 혼합물로 부터 유도될 수 있다.

<142> 적합한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 예는 다음과 같다:

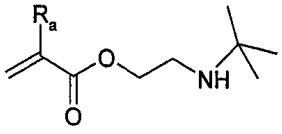
<143> 

<144> 식중에서, An^- 및 R_a는 상기 정의된 바와 같은 의미를 갖고 또 R_e는 메틸 또는 벤질이다. An^- 는 바람직하게는 Cl^-, Br^- 또는 $^-O_3S-CH_3$ 이다.

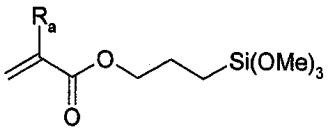
<145> 또한 아크릴레이트 단량체는 다음과 같다:



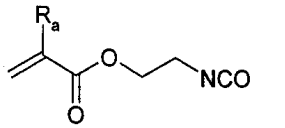
,



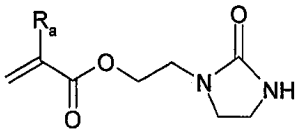
,



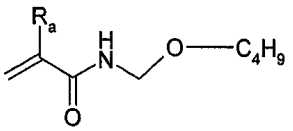
,



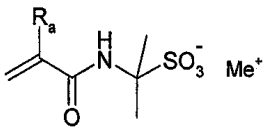
,



,

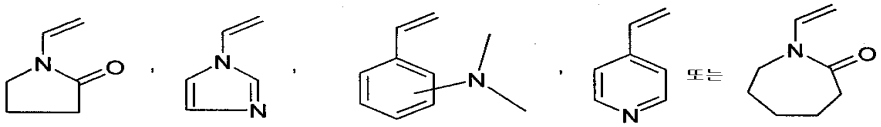


,



<146>

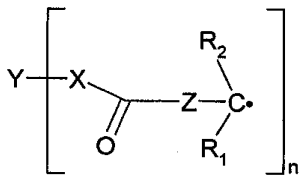
<147> 아크릴레이트 이외의 적합한 단량체의 예는 다음과 같다:

<148>


<149> 바람직하게는 R_a는 수소 또는 메틸이고, R_b는 NH_2, 글리시딜, 비치환 또는 히드록시로 치환된 C_1-C_4 알콕시, 비치환 C_1-C_4 알킬아미노, 디(C_1-C_4 알킬)아미노, 히드록시-치환된 C_1-C_4 알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디(C_1-C_4 알킬)아미노이고; 또 Z는 산소이다.

<150> 특히 바람직한 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 삼차부틸아크릴레이트, 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메틸)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 디메틸아미노프로필-메타크릴아미드이다.

<151> 본 발명의 다른 목적은 O-C 결합을 절단하여 중합반응을 개시시킬 수 있는 2개의 자유 라디칼

<152>


을 형성할 수 있는 반응 조건하에, 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 개시제 화합물 존재하에서 단량체 또는 단량체/올리고머를 (공)중합시키는 것을 포함하는 한개 이상의 불포화 단량체 또는 올리고머의 자유 라디칼 중합반응에 의해 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체(블록 또는 랜덤)를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

<153> O-C 결합의 절단이 초음파 처리, 가열 또는 γ부터 마이크로파에 이르는 전자기 방사선에 노출시키는 것에 의해 실시되는 방법이 바람직하다.

<154> 가장 바람직하게는 O-C 결합의 절단은 가열에 의해 실시하는 것으로 50℃ 내지 160℃의 온도에서 실시한다.

<155> 상기 방법은 유기 용매중 또는 물 존재하 또는 유기 용매와 물의 혼합물중에서 실시할 수 있다. 부가적인 공동

용매 또는 계면활성제, 예컨대 글리콜 또는 지방산의 암모늄염도 존재할 수 있다. 다른 적합한 공동용매는 이하에 기재한 바와 같다.

<156> 바람직한 방법은 가능한한 적은 양의 용매를 사용한다. 상기 반응 혼합물에서 30중량% 이상, 특히 바람직하게는 50% 이상, 가장 바람직하게는 80% 이상의 의 단량체 및 개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

<157> 유기 용매를 사용하는 경우, 적합한 용매 또는 용매의 혼합물은 전형적으로 순수한 알칸(헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄), 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌), 할로겐화된 탄화수소(클로로벤젠), 알칸올 (메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르), 에스테르(에틸 아세테이트, 프로필, 부틸 또는 헥실 아세테이트) 및 에테르 (디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르) 또는 그의 혼합물이다.

<158> 수성 중합반응은 수혼화성 또는 친수성 공동용매를 보충하여 반응 혼합물이 단량체 전환을 통하여 균질한 단일상을 유지하도록 돕는다. 모든 중합반응이 완료된 후까지 수성 용매 계가 반응물 또는 중합체 생성물의 석출 또는 상 분리를 방지하는 용매 계를 제공하는데 효과적인 한, 어떤 수용성 또는 수혼화성 공동용매라도 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 공동용매의 예는 지방족 알코올, 글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 피롤리돈, N-알킬 피롤리돈, N-알킬 피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 아미드, 카르복시산 및 그의 염, 에스테르, 유기술피드, 술폭시드, 술폰, 알코올 유도체, 히드록시에테르 유도체, 예컨대 부틸 카르비톨 또는 셀룰로오스, 아미노 알코올, 케톤 뿐만 아니라 그의 유도체와 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 특정 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 디옥산, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 테트라히드로푸란, 및 기타 수용성 또는 수혼화성 물질 및 그의 혼합물도 포함한다. 물 및 수용성 또는 수혼화성 유기 액체의 혼합물을 수성 반응 매질로 선택한 경우, 용매 대 공동용매 중량비는 전형적으로 약 100:0 내지 약 10:90 범위이다.

<159> 상기 방법은 특히 블록 공중합체의 제조에 유용하다.

<160> 블록 공중합체는 예컨대 폴리스티렌 및 폴리아크릴레이트의 블록 공중합체, 예컨대, 폴리(스티렌-공-아크릴레이트) 또는 폴리(스티렌-공-아크릴레이트-공-스티렌)이다. 이들은 중합체 블렌드에 대한 접착제 또는 상용화제 또는 중합체 강인화제로서 유용하다. 폴리(메틸메타크릴레이트-공-아크릴레이트)디블록 공중합체 또는 폴리(메타크릴레이트-공-아크릴레이트-공-메타크릴레이트) 트리블록 공중합체)는 도료 계에 대한 분산제, 도료 보조제(예컨대 유동제, 상용화제, 반응성 희석제) 또는 도료의 수지 성분(예컨대 고 고형분 도료)로서 유용하다. 스티렌, (메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴로니트릴의 블록 공중합체는 플라스틱, 탄성중합체 및 접착제용으로 유용하다.

<161> 블록이 극성 단량체와 비극성 단량체 사이에 교대되는 본 발명의 블록 공중합체는 아주 균일한 중합체 블렌드를 제조하기 위한 양쪽성 계면활성제 또는 분산제로서 많은 용도에서 유용하다. 본 발명의 (공)중합체는 1 000 내지 400 000 g/몰, 바람직하게는 2 000 내지 250 000 g/몰, 보다 바람직하게는 2 000 내지 200 000 g/몰의 수평균 분자량을 가질 수 있다. 괴상(bulk)으로 제조하는 경우, 상기 수평균 분자량은 500 000 이하일 수 있다(상술한 것과 동일한 최소중량). 수평균 분자량은 크기 배제 크로마토그래피(SEC), 겔 투과 크로마토그래피(GPC), MALDI-MS(matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry: 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분광광도계)에 의해, 또는 개시제가 단량체로 부터 쉽게 구별될 수 있는 기를 갖고 있다면, NMR 분광계에 의해 또는 기타 통상의 방법에 의해 측정될 수 있다.

<162> 본 발명의 중합체 또는 공중합체의 다분산성은 1.0 내지 2, 보다 바람직하게는 1.1 내지 1.9, 가장 바람직하게는 1.1 내지 1.8 이다.

<163> 따라서, 본 발명은 그 합성에서 신규한 블록, 멀티블록, 스타, 그라디언트, 랜덤, 고분지 또는 덴드리트 공중합체 뿐만 아니라 그라프트 또는 공중합체를 포함한다.

<164> 본 발명에 의해 제조된 중합체는 이하 용도에 유용하다:

<165> 접착제, 세제, 분산제, 유화제, 계면활성제, 소포제, 접착 증진제, 부식 억제제, 점도 향상제, 윤활제, 유동 조절제, 증점제, 가교제, 종이 처리, 물 처리, 전자 재료, 페인트, 도료, 사진, 잉크 물질, 상 재료, 초흡수제, 화장품, 헤어 제품, 보존제, 살생물제 물질 또는 아스팔트, 가죽, 섬유, 세라믹 및 나무에 대한 보강재.

<166> 본 발명의 중합반응은 "리빙" 중합반응이기 때문에, 자유자재로 반응을 개시하거나 중지시킬 수 있다. 또한 중합체 생성물은 살아있는 물질처럼 중합반응을 계속시킬 수 있는 작용성 알콕시아민 기를 보존한다. 따라서, 본 발명의 제1 구체예에서, 제1 단량체가 첫 중합반응 단계에서 소비된 다음 제2 단량체를 부가하여 제2 중합반응

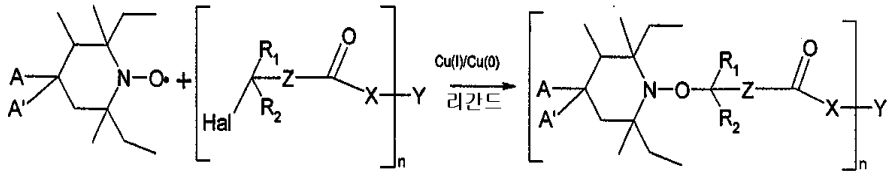
단계에서 생장하는 중합체 사슬에 제2 블록을 형성할 수 있다. 따라서, 동일하거나 상이한 단량체를 사용하여 부가적 중합반응을 실시하여 멀티블록 공중합체를 제조할 수 있다. 또한 이러한 반응은 라디칼 중합반응이기 때문에, 블록은 원래 어떤 순서로든 제조될 수 있다. 당업자는 이온 중합반응 경우에서와 같이, 순차적인 중합 단계가 가장 덜 안정한 중합체 중간체로 부터 가장 안정화된 중합체 중간체로 진행해야하는 블록 공중합체 제조에 한정될 필요가 없다. 따라서 폴리아크릴로니트릴 또는 폴리(메트)아크릴레이트 블록이 먼저 제조된 다음 스티렌 또는 부타디엔 블록이 부착되는 식으로 멀티 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

<167> 또한 본 발명의 블록 공중합체의 상이한 블록을 결합시키는데는 결합 기가 필요치 않다. 당업자는 단순히 연속적으로 단량체를 부가하여 연속적인 블록을 형성한다.

<168> 특별히 고안된 복수의 중합체 및 공중합체, 예컨대 C.J. Hawker에 의해 Angew. Chemie, 1995, 107, 1623-1627 페이지에 기재된 바와 같은 스타 및 그라프트 (공)중합체, K. Matyaszewski 등에 의해 Macromolecules 1996, Vol. 29, No. 12, 4167-4171 페이지에 기재된 덴드리머, C. J. Hawker 등에 의해 Macromol. Chem. Phys. 198, 155-166 (1997)에 기재된 바와 같은 그라프트 (공)중합체, C. J. Hawker 등에 의해 Macromolecules 1996, 29, 2686-2688에 기재된 바와 같은 랜덤 공중합체, 또는 N.A. Listigovers에 의해 Macromolecules 1996, 29, 8992-8993에 기재된 바와 같은 디블록 및 트리블록 공중합체가 본 발명에 이용될 수 있다.

<169> 본 발명의 다른 목적은 에틸렌성 불포화 단량체를 제어되는 라디칼 (공)중합반응시키기 위한 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 또는 (Id)의 화합물의 용도에도 관한 것이다.

<170> 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 및 (Id)의 화합물은 화학식(Ia)의 화합물에 대해 설명한 바와 같은 하기 반응 도식에 따라 제조할 수 있다:



<171>

<172> 니트록실 화합물은 공지되어 있고 공지 방법에 의해 제조할 수 있다. 이들의 제조는 예컨대 GB 2335190호, GB 2342649호 및 GB 2 361 235호에 기재되어 있다.

<173> Hal은 할로겐이고, 바람직하게는 Br 또는 Cl 이다.

<174> 다작용성 할로겐화된 화합물은 α-할로겐화된 산 염화물 또는 브롬화물을 다작용성 알코올, 다작용성 아미노알코올, 다작용성 아민, 다작용성 메르캅탄 또는 다작용성 페놀과 반응시켜 제조할 수 있다. 다작용성 알코올 및 α-할로겐화된 산 염화물로 부터 다작용성 할로겐화된 화합물을 제조하는 것은 예컨대 WO 00/43344호에 기재되어 있다.

<175> X가 직접결합이고 또 Z가 $-O-CH_2-$ 이면, 다작용성 화합물은 폴리카르복시산의 적합한 유도체, 예컨대 산 염화물을 상응하는 알코올과 이하에 식에 따라 반응시키는 것에 의해 제조할 수 있다:



<176>

<177> 상기 유리체는 통상의 용매중, 예컨대 시클릭 에테르중에서 Matyjasewski에 의해 US 5,910,549호에 기재된 방법에 따라서 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 및 (Id)의 화합물과 반응한다.

<178> US 5,910,549호에 기재된 공정의 결점은 과량의 니트록실 화합물이 사용되어서 이것이 최종 생성물에 잔류하게 되는 것이다. 분리 및 정제는 대부분의 경우 크로마토그래피에 의해서만 가능하다.

<179> 잔류하는 니트록실 라디칼은 중합반응율에 나쁜 영향을 주기 때문에, 이들 라디칼은 공업적으로 가장 용이한 방식으로 제거하는 것이 아주 바람직하다. 이 문제는 반응의 말기에 환원 단계를 적용하는 것에 의해 본 발명에 의해 해결되었다. 과량의 니트록실은 환원되어 상응하는 히드록실아민 또는 아민으로 되며, 이들은 니트록실보다 훨씬 더 염기성이어서 산성 세척 단계에 의해 세척될 수 있다.

<180> 놀랍게도 알콕시아민은 그대로 잔류하며 높은 수율로 얻을 수 있다. 이러한 개선점은 이러한 화합물의 공업적 제조측면에서 특히 유용하다.

<181> 본 발명의 다른 목적은,

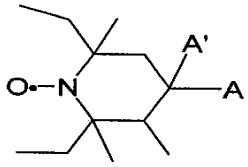
<182> a) 하기 화학식(IIa), (IIb), (IIc) 또는 (IId)의 화합물을 라디칼적으로 전이가능한 기 Hal을 갖는 하기 화학식(III)의 화합물과, 산소 부재하에 전이 금속착물과 반응시키는 단계;

<183> b) 상기 반응 혼합물을 환원처리시키는 단계;

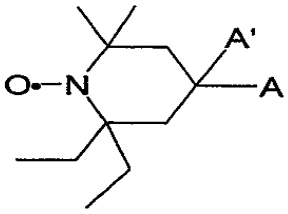
<184> c) 생성한 혼합물을 산 수용액으로 세척하는 단계; 및

<185> d) 생성물을 분리하는 단계를 포함하는 화학식(Ia), (b), (Ic) 또는 (Id)의 화합물의 제조방법에 관한 것이다:

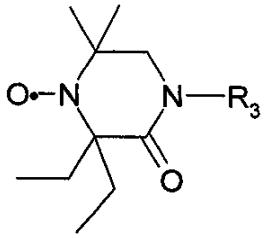
화학식 IIa

<186> 

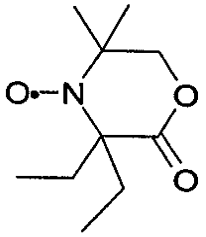
화학식 IIb

<187> 

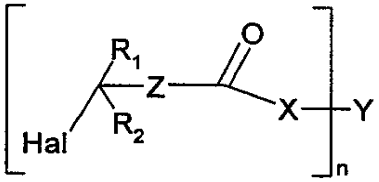
화학식 IIc

<188> 

화학식 IId

<189> 

화학식 III

<190> 

<191> 화학식(Ia), (Ib), (Ic) 및 (Id)의 화합물에서의 정의 및 바람직한 정의는 이미 기재한 바 있으며 본 발명의 다른 물질에 대해서도 적용된다.

<192> 착물제는 공지되어 있고 예컨대 미국특허 5,910,549호에 기재되어 있다.

<193> 환원단계는 다양한 방법에 의해, 예컨대 히드라진 또는 디티오니트를 사용한 촉매적 수소화반응에 의해 실시할 수 있다. Na-디티오니트를 사용한 환원반응이 바람직하다.

<194> Na-디티오니트는 바람직하게는 수용액 또는 분말로 사용된다. 수용액의 농도는 0.1% 내지 40중량%, 바람직하게는 5% 내지 20% 이다.

<195> 세척 단계에 사용된 산은 바람직하게는 HCl과 같은 무기 산이지만, 유기 술폰산 또는 착물 산, 예컨대 HPF_6 또는 $HClO_4$가 적합하다.

<196> 반응 온도는 0℃ 내지 80℃, 보다 바람직하게는 10℃ 내지 50℃이다.

<197> 반응시간은 유리체에 따라서 30분 내지 24시간 범위로 다양할 수 있다. 대부분의 경우 2 시간 내지 16시간이면 반응을 완료하기에 충분하다.

<198> 반응은 정상 조건하에서 실시한다. 그러나 일부 경우에는 1 바아 이하의 약한 압력 또는 200 밀리바의 거의 진공도 유리할 수 있다.

<199> 커플링 반응은 원래 공지된 것으로 반응물의 농도는 미국특허 5,910,549호에 기재된 바와 같이 다양하게 다를 수 있다.

실 시 예

<200> 이하 실시예는 본 발명을 상세하게 설명한다.

<201> **A) 제조 실시예**

<202> 실시예 A1 (화합물 101)

<203> 100 ml의 삼가지 플라스크에 7.75 g(36.1 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실(DE 199 09 767 A1호, 실시예 2에 따라 제조), 5.19 g (36.1 밀리몰)의 Cu(I)Br 및 2.29 g (36.1 밀리몰)의 Cu(0)-분말을 부가하였다. 반응 혼합물로 부터 진공을 인가하여 산소를 제거하고 질소로 세척하였다. 50 ml의 디옥산 및 6.0 g (18.1 밀리몰)의 1,2-에탄디올비스(2-브롬프로피오네이트)를 교반하에 부가하여 균질화시켰다(용해된 유리물중의 CuBr 및 Cu의 현탁액). 주사기를 이용하여 12.53 g(72.3 밀리몰)의 N,N,N',N",N'"-펜타메틸디에틸렌트리아민 (PMDETA)를 서서히 부가하고 발열반응을 시작하였다. 얼음 욕을 이용하여 온도를 20℃로 유지시켰다. 반응 동안 현탁액의 색상은 적색에서 녹색으로 변하였다. 12시간 후 20℃에서 교반하였다. 20℃에서 12시간 동안 교반한 후, 반응을 중지시키고 반응 혼합물을 Tonsil Supreme 110FF (Sued Chemie 제조)상에서 여과하였다. 여액을 진공하에서 농축시키고 50 ml의 아세틸아세테이트를 부가하였다: 용액을 30 ml의 10% EDTA-용액 (에틸안디아민 테트라아세트산 디나트륨 염)으로 2회 세척한 다음 20 ml의 10% 새로이 제조한 나트륨 디티오니트 용액으로 2회 세척하고 마지막으로 20 ml의 0.1N HCl을 사용하여 1회 세척하였다. 유기 상을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 여과하고 또 여액을 농축시키고 진공하 60℃에서 건조시켰다. 6.7 g(62%)의 화합물(101)을 약간 황색을 띄는 수지상 생성물로 수득하였다.

<204> 원소분석:

<205> $C_{32}H_{60}N_2O_8$에 대한 이론치: C 63.97%, H 10.07%, N 4.66%

<206> 실측치: C 63.07%, H 10.05%, N 4.38%

<207> 실시예 A2 (화합물 102)

<208> 실시예 A1과 유사하게, 4.28 g(20 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실, 2.87g (20 밀리몰)의 Cu(I)Br, 1.27 g (20 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 6.93 g(40 밀리몰)의 PMDETA를 40 ml의 디옥산중에서 4.14 g(10 밀리몰)의 1,4-시클로헥산디올비스(2-브롬프로피오네이트)와 반응시켰다. 6.4 g(97%)의 화합물(102)을 약간 황색을 띄는 고상 수지로서 수득하였다.

<209> 원소분석:

<210> $C_{36}H_{66}N_2O_8$에 대한 이론치: C 66.02%, H 10.16%, N 4.28%

<211> 실측치: C 65.63%, H 10.04%, N 4.11%

<212> 실시예 A3 (화합물 103)

<213> 실시예 1과 유사하게, 4.28 g(20 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실, 2.87g (20 밀리몰)의 Cu(I)Br, 1.27 g (20 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 6.93 g(40 밀리몰)의 PMDETA를 40 ml의 디옥산중에서 3.86g(10 밀리몰)의 N,N'-비스(2-브로모프로피오닐)-1,6-디아미노헥산과 반응시켰다. 5.5 g (84%)의 화합물(103)을 백색 고상 수지로서 수득하였다.

<214> 원소분석:

<215> $C_{36}H_{70}N_4O_6$에 대한 이론치: C 66.02%, H 10.77%, N 8.55%

<216> 실측치: C 65.33%, H 10.70%, N 8.12%

<217> 실시예 A4 (화합물 104)

<218> 실시예 1과 유사하게, 4.25 g(20 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실, 2.87g (20 밀리몰)의 Cu(I)Br, 1.27 g (20 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 6.93 g(40 밀리몰)의 PMDETA를 40 ml의 디옥산중에서 3.86 g(10 밀리몰)의 N,N'-비스(2-브로모프로피오닐)-1,6-디아미노헥산과 반응시켰다. 5.6 g (85%)의 화합물(104)을 담백색 고상 수지로서 수득하였다.

<219> 원소분석:

<220> $C_{36}H_{70}N_4O_6$에 대한 이론치: C 66.43%, H 10.22%, N 8.61%

<221> 실측치: C 66.01%, H 9.90%, N 8.22%

<222> 실시예 A5 (화합물 105)

<223> 실시예 1과 유사하게, 4.28 g(20 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실, 2.87g (20 밀리몰)의 Cu(I)Br, 1.27 g (20 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 6.93 g(40 밀리몰)의 PMDETA를 40 ml의 디옥산중에서 6.24 g (10 밀리몰)의 폴리(에틸렌 글리콜-400)-비스(2-브로프로피오네이트)와 반응시켰다. 5.7 g (67%)의 화합물(105)을 담백색 고상 수지로서 수득하였다.

<224> 실시예 A6 (화합물 106)

<225> 실시예 1과 유사하게, 4.28 g(20 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실, 2.87g (20 밀리몰)의 Cu(I)Br, 1.27 g (20 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 6.93 g(40 밀리몰)의 PMDETA를 40 ml의 디옥산중에서 6.24 g (10 밀리몰)의 폴리(테트라히드로푸란-250)-비스(2-브롬프로피오네이트)와 반응시켰다. 6.1g(67%)의 화합물(105)을 담백색 고상 수지로서 수득하였다.

<226> 실시예 A7 (화합물 107)

<227> 실시예 A1과 유사하게, 3.21 g(15 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실, 2.15g (15 밀리몰)의 Cu(I)Br, 191 mg (3 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 2.60 g(15 밀리몰)의 PMDETA를 15 ml의 에틸아세테이트중에서 2.69 g (5 밀리몰)의 트리스-(2'-브롬프로피오닐)-1,1,1-트리메틸올프로판 (WO 00/43344호에 따라 제조)과 실온에서 20시간 동안 반응시켰다. 2.42 g(51%)의 화합물(108)을 백색 분말로 수득하였다.

<228> 원소분석:

<229> $C_{51}H_{95}N_3O_{12}$에 대한 이론치: C 65.01%, H 10.16%, N 4.46%

<230> 실측치: C 63.69%, H 9.86%, N 4.40%

<231> Maldi-TOF-MS: M^+: 942 (이론치)

<232> 실시예 A8 (화합물 108)

<233> 실시예 1과 유사하게, 3.21 g(15 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실, 2.15g (15 밀리몰)의 Cu(I)Br, 191 mg (3 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 2.60 g(15 밀리몰)의 PMDETA를 15 ml의 에틸아세테이트중에서 2.86 g (5 밀리몰)의 트리스-(2'-브롬프로피오닐)-플로로글루신 (WO 00/43344호에 따라 제조)과 실온에서 18시간 동안 반응시켰다. 4.05 g(83%)의 화합물(109)을 백색-오렌지 분말로 수득하였다.

<234> 실시예 A9 (화합물 109)

<235> 실시예 1과 유사하게, 4.28 g(20 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실, 2.87g (20 밀리몰)의 Cu(I)Br, 318 mg (5 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 3.46 g(20 밀리몰)의 PMDETA를 15 ml의 에틸아세테이트중에서 3.38 g (5 밀리몰)의 테트라키스-(2'-브롬프로피오닐)-펜타에리트리트 (WO 00/43344호에 따라 제조)과 실온에서 20시간 동안 반응시켰다. 4.75 g(78%)의 화합물(110)을 백색 분말로 수득하였다.

<236> 원소분석:

<237> $C_{65}H_{120}N_4O_{16}$에 대한 이론치: C 64.38%, H 9.97%, N 4.62%

<238> 실측치: C 63.75%, H 9.76%, N 4.49%

<239> Maldi-TOF-MS: M^+: 1213 (이론치)

<240> 실시예 A10 (화합물 110)

<241> 실시예 1과 유사하게, 2.57 g(12 밀리몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시-피페리딘-1-옥실, 1.18g (12 밀리몰)의 Cu(I)Br, 152 mg (2.4 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 2.08 g(12 밀리몰)의 PMDETA를 15 ml의 에틸아세테이트중에서 1.45 g(2 밀리몰)의 헥사키스-(2'-클로로프로피오닐)-소르비톨 (WO 00/43344호에 따라 제조)과 실온에서 15시간 동안 반응시켰다. 3.0 g(84%)의 화합물(111)을 백색 분말로 수득하였다.

<242> 원소분석:

<243> $C_{96}H_{176}N_6O_{24}$에 대한 이론치: C 64.11%, H 9.86%, N 4.67%

<244> 실측치: C 63.20%, H 9.57%, N 4.25%

<245> 실시예 A111 (화합물 111)

<246> 실시예 A1과 유사하게, 3.06 g(12 밀리몰)의 1-삼차부틸-3,3-디에틸-5,5-디메틸피페라진-2-온-4-옥실 (DE 19949352 A1호, 실시예 B38에 따라 제조), 1.72 g(12 밀리몰)의 Cu(I)Br, 0.76 g (12 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 4.24 g(24 밀리몰)의 PMDETA를 25 ml의 톨루엔중에서 1.99 g (6 밀리몰)의 1,2-에탄디올비스(2-브롬프로피오네이트)와 반응시켰다. 1.96 g(48%)의 화합물(111)을 무색 수지 생성물로 수득하였다.

<247> 원소분석:

<248> $C_{36}H_{66}N_4O_8$에 대한 이론치: C 63.31%, H 9.74%, N 8.20%

<249> 실측치: C 63.09%, H 9.58%, N 7.77%

<250> 실시예 A112 (화합물 112)

<251> 실시예 A1과 유사하게, 5.0 g(25 밀리몰)의 3,3-디에틸-5,5-디메틸모르폴린-2-온-4-옥실 (DE 19949352 A1호, 실시예 B8에 따라 제조), 3.70 g(25 밀리몰)의 Cu(I)Br, 1.60 g (25 밀리몰)의 Cu(0)-분말 및 8.84 g(50 밀리몰)의 PMDETA를 50 ml의 톨루엔중에서 4.15 g (12.5 밀리몰)의 1,2-에탄디올비스(2-브롬프로피오네이트)와 반응시켰다. 6.57 g(92%)의 화합물(112)을 무색 수지 생성물로 수득하였다.

<252> 원소분석:

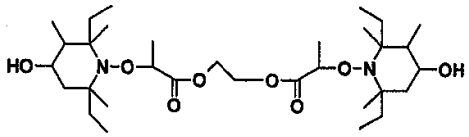
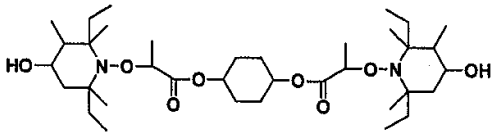
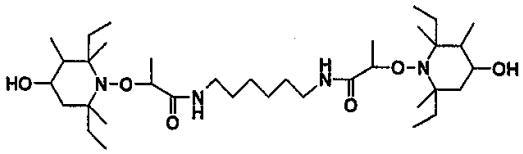
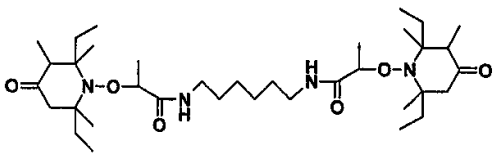
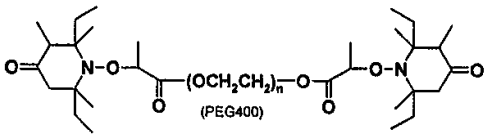
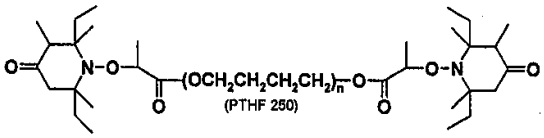
<253> $C_{28}H_{48}N_2O_{10}$에 대한 이론치: C 58.72%, H 8.45%, N 4.89%

<254> 실측치: C 58.98%, H 8.46%, N 4.78%

<255> 상기 화합물들을 하기 표 1에 요약한다.

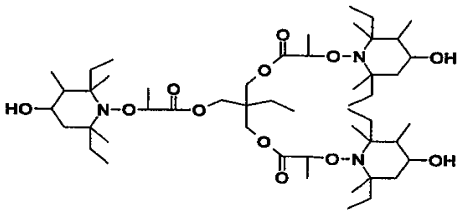
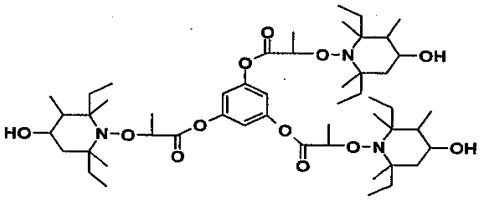
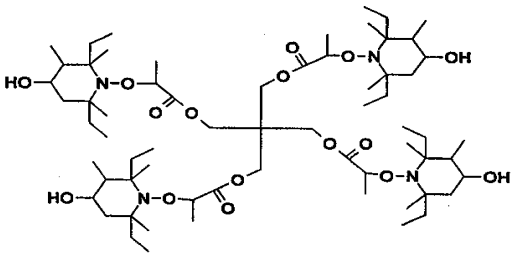
표 1

제조한 화합물

화합물번호	구조
101	
102	
103	
104	
105	
106	

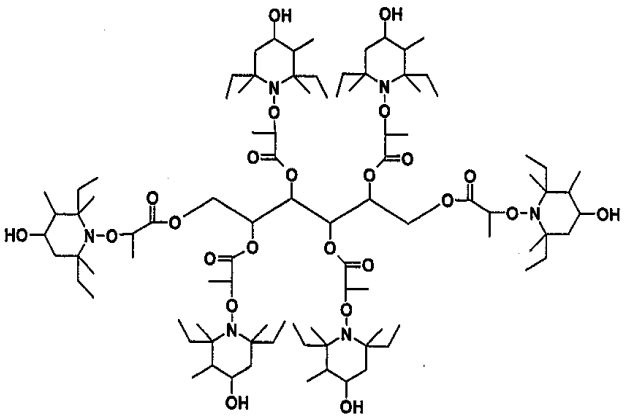
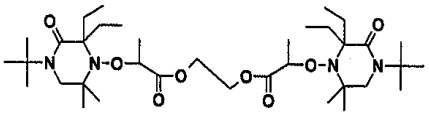
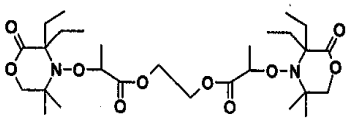
<256>

표 1a

화합물번호	구조
107	
108	
109	

<257>

표 1b

화합물번호	구조
110	
111	
112	

<258>

<259> **B. 중합 실시예**

<260> 스티렌에서 중합반응 실시예

<261> 일반적 단평:

<262> 스티렌 및 다른 단량체를 사용하기 바로 전에 진공하에서 비그록스(Vigreux) 칼럼상에서 증류하였다.

<263> 산소를 제거하기 위하여 모든 중합반응 반응 혼합물은 중합전에 아르곤으로 세척한 다음 냉동-건조 주기를 적용하여 진공하에서 배기시켰다. 이 반응 혼합물을 아르곤 분위기하에서 중합시켰다.

<264> 중합반응의 개시시에, 모든 중합물질을 균질하게 용해된다.

<265> 전환율은 70℃ 및 0.01 토르에서 진공오븐중에서 24시간 이상 동안 중합체로 부터 미반응 단량체를 제거하고 잔류하는 중합체의 중량을 측정하고 개시제의 중량을 배는 것에 의해 측정한다.

<266> 중합체의 특징은 GPC (겔 투과 크로마토그래피)에 의해 실시한다.

<267> GPC: FLUX INSTRUMENTS의 RHEOS 4000을 사용하여 실시한다. 테트라히드로푸란(THF)을 용매로 사용하고 1 ml/분으로 펌핑한다. 2개의 크로마토그래피 칼럼은 직렬로 둔다: POLYMER INSTRUMNETS (영국 스롭셔 소재)의 타입 PLgel 5 ㎛ 혼합된-C. 측정은 40℃에서 실시한다. Mn이 200 내지 2 000 0000 달톤인 다분산성이 낮은 폴리스티렌을 사용하여 칼럼을 검량하였다. 검출은 RI-Detector 또는 UV-Detector를 사용하여 30℃에서 실시하였다.

<268> 실시예 B1: 130℃에서 스티렌과 0.5 몰%의 화합물(102)(표 1)의 중합반응

<269> 자기 교반기를 구비한 100 ml의 쉴렌크 플라스크에 0.972 g (1.48 밀리몰)의 화합물(102) 및 30.9 g (297 밀리몰)의 스티렌을 혼합하고 배기시켰다. 수득한 투명 용액을 130℃에서 아르곤하에서 교반하고 중합반응을 6시간 동안 실시하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 잔류하는 단량체는 고진공하 70℃에서 증발에 의해 제거하였다. 21.8 g (70.6%)의 초기 단량체가 반응하였다. 약간 황색인 고체를 얻는다.

<270> Mn = 13780, Mw = 17360, PD = 1.26

<271> 실시예 B2: 130℃에서 스티렌과 0.5 몰%의 화합물(103)(표 1)의 중합반응

<272> 자기 교반기를 구비한 100 ml의 쉴렌크 플라스크에 0.974 g (1.49 밀리몰)의 화합물(103) 및 31.0 g (297 밀리몰)의 스티렌을 혼합하고 배기시켰다. 수득한 투명 용액을 130℃에서 아르곤하에서 교반하고 중합반응을 6시간 동안 실시하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 잔류하는 단량체는 고진공하 70℃에서 증발에 의해 제거하였다. 22.7 g (73.4%)의 초기 단량체가 반응하였다. 백색 고체를 얻었다.

<273> Mn = 1520, Mw = 23980, PD = 1.58

<274> 실시예 B3: 130℃에서 스티렌과 0.5 몰%의 화합물(104)(표 1)의 중합반응

<275> 자기 교반기를 구비한 100 ml의 쉴렌크 플라스크에 0.525 g (0.81 밀리몰)의 화합물(104) 및 16.8 g (161 밀리몰)의 스티렌을 혼합하고 배기시켰다. 수득한 투명 용액을 130℃에서 아르곤하에서 교반하고 중합반응을 6시간 동안 실시하였다. 이 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 잔류하는 단량체는 고진공하 70℃에서 증발에 의해 제거하였다. 13.1 g (78.1%)의 초기 단량체가 반응하였다. 백색 고체를 얻는다.

<276> Mn = 17420, Mw = 25550, PD = 1.47

<277> 아크릴레이트에서 중합반응 실시예

<278> 실시예 B4: n-BuA와 화합물(102)(표 1)의 중합반응

<279> 온도계, 응축기 및 자기 교반기를 구비한 원형바닥 삼가지 플라스크에 0.383 g (0.59 밀리몰)의 화합물(102) 및 10 g (78 밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 장입하고 배기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 145℃로 가열하였다. 이 혼합물을 145℃에서 5시간 동안 교반시킨 다음 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 높은 진공하에서 증발시켰다. 7.9 g(79%)의 단량체가 반응하였고 황색의 탁한 점성 액체를 얻었다.

<280> GPC : Mn = 11000, Mw = 15070, 다분산 지수 = 1.37

<281> 실시예 B5: n-BuA와 화합물(103)(표 1)의 중합반응

<282> 온도계, 응축기 및 자기 교반기를 구비한 원형바닥 삼가지 플라스크에 0.383 g (0.59 밀리몰)의 화합물(103) 및 10 g (78 밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 장입하고 배기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 145℃로 가열하였다. 이 혼합물을 145℃에서 5시간 동안 교반시킨 다음 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 높은 진공하에서 증발시켰다. 7.9 g(79%)의 단량체가 반응하였고 황색의 점성 액체를 얻었다.

<283> GPC : Mn = 11650, Mw = 17475, 다분산 지수 = 1.5

<284> 실시예 B6: n-BuA와 화합물(111)의 중합반응

<285> 온도계, 응축기 및 자기 교반기를 구비한 원형바닥 삼가지 플라스크에 0.403 g (0.59 밀리몰)의 화합물(111) 및 10 g (78 밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 장입하고 배기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 145℃로 가열하였다. 이 혼합물을 145℃에서 5시간 동안 교반시킨 다음 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 높은 진공하에서 증발시켰다. 7.2 g(72%)의 단량체가 반응하였고 황색의 점성 액체를 얻었다.

<286> GPC : Mn = 9710, Mw = 12050, 다분산 지수 PD = 1.24

<287> 실시예 B7: n-BuA와 화합물(112)의 중합반응

<288> 온도계, 응축기 및 자기 교반기를 구비한 원형바닥 삼가지 플라스크에 0.338 g (0.59 밀리몰)의 화합물(112) 및 10 g (78 밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 장입하고 배기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 145℃로 가열하였다. 이 혼합물을 145℃에서 5시간 동안 교반시킨 다음 60℃로 냉각시키고 잔류하는 단량체를 높은 진공하에서 증발시켰다. 7.8 g(78%)의 단량체가 반응하였고 황색의 점성 액체를 얻었다.

<289> GPC : Mn = 9890, Mw = 12960, 다분산 지수 PD = 1.31