



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월07일
(11) 등록번호 10-0956565
(24) 등록일자 2010년04월29일

(51) Int. Cl.
C08F 293/00 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7017758
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년04월29일
심사청구일자 2008년04월25일
(85) 번역문제출일자 2004년11월04일
(65) 공개번호 10-2005-0007384
(43) 공개일자 2005년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/004449
(87) 국제공개번호 WO 2003/095512
국제공개일자 2003년11월20일
(30) 우선권주장
02405377.9 2002년05월08일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010075373 A
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
시바 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141
(72) 발명자
카멘진트후고
스위스 체하-3014 베른 알덴트스트라세 15
뎁스파울
스위스 체하-6330 참 베르가커스트라세 21
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
백덕열, 이태희

심사관 : 김선아

(54) 원자 전달 라디칼 중합반응 수법으로 제조되고 구조적으로 변형된 말단 기를 갖는 중합체

(57) 요약

본 발명은 중합체 사슬 말단 기가 윤활제 또는 중합체 첨가제의 기능적으로 효과적인 기를 갖도록 구조적으로 변형된 ATRP에 의해 제조된 블록 공중합체; 구조적으로 변형된 블록 공중합체를 포함하는 조성물 및 산화적, 열적 또는 광 유도 분해되기 쉬운 조성물; 상기 변형된 블록 공중합체를 제조하는 방법; 및 상기 변형된 블록 공중합체의 윤활제 또는 중합체 첨가제로서의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

행기페터

스위스 체하-1735 지퍼스 하르처베크 1

마르틴로저

스위스 체하-4310 라인펠덴 알테 잘리네 16

뮌레바흐안드레아스

스위스 체하-5070 프리크 카르흐마트베크 31

리메프랑소와스

스위스 체하-2800 텔레몬트 페나이존 47

특허청구의 범위

청구항 1

화학식(I)의 중합체 화합물:



식중에서,

X는 ATRP에 의해 제어 라디칼 중합반응을 활성화시킬 수 있는 촉매 존재하에서 원자 전달 라디칼 중합반응(ATRP)에 의해 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 개시시킬 수 있는 중합 개시제의 단편을 나타내고;

A 및 B는 에틸렌성 불포화 단량체의 반복 단위체로 구성된 중합체 블록을 나타내며;

x 및 y중의 하나는 서로 독립적으로 0, 1 또는 1 보다 큰 수이며 또 나머지 하나는 1 또는 1 보다 큰 수이고, 단 x 및 y의 합은 2 이상이고;

Y는 직접결합 또는 이가 기를 나타내며;

Z는 윤활제 또는 중합체 첨가제의 기능적으로 효과적인 기에 의해 구조적으로 변형된 중합체 사슬 말단 기로서,

Z는 알킬화된 모노페놀, 알킬티오메틸 페놀, 알킬리덴 비스페놀, β -(5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산, β -(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산, β -(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)프로피온산 또는 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐아세트산의 에스테르, 디페닐아민, 벤조푸라논, 포스파이트, 포스포나이트 및 티오상승화제로 구성된 군으로부터 선택된 산화방지제 분자로부터 유도되거나, 또는

Z는 벤조트리아졸, 트리아졸, 벤즈이미다졸, 이미다졸, 벤조티아졸 및 티아디아졸 및 그의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 금속 탈활성화제 분자로 부터 유도되거나, 또는

Z는 포스페이트, 티오포스페이트, 티오포스파이트, 디티오포스페이트, 포스포네이트, 티오포스포네이트, 디티오카르바메이트 및 티오디프로피온산 또는 티오디아세트산의 에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 산화방지제, 극압 또는 마모방지(EP/AW) 분자로 부터 유도되며, 또

m 은 1 내지 6의 수를 나타냄.

청구항 2

제 1항에 있어서, X는 C₁-C₈ 알킬 할라이드, C₆-C₁₅ 아르알킬할라이드, C₂-C₈ 할로알킬 에스테르, 아렌 술폰일 클로라이드, 할로알칸 니트릴, α -할로아크릴레이트 및 할로락톤으로 구성된 군으로부터 선택되는 중합반응 개시제의 단편이고; 또

m은 1인 블록 공중합체.

청구항 3

제 1항에 있어서, 중합체 블록 A 및 B는 스티렌, 아크릴산-C₁-C₂₄알킬 에스테르, C₁-C₄알킬아크릴산-C₁-C₂₄알킬 에스테르, 아크릴산-C₆-C₁₁아릴-C₁-C₄알킬 에스테르, C₁-C₄알킬아크릴산-C₆-C₁₁아릴-C₁-C₄알킬 에스테르, 아크릴산-C₆-C₁₁아릴옥시-C₁-C₄알킬 에스테르, C₁-C₄알킬아크릴산-C₆-C₁₁아릴옥시-C₁-C₄알킬 에스테르, 아크릴산-히드록시-C₂-C₆알킬에스테르, C₁-C₄알킬아크릴산-히드록시-C₂-C₆알킬에스테르, 아크릴산-폴리히드록시-C₃-C₆ 알킬 에스테르, C₁-C₄ 알킬아크릴산-폴리히드록시-C₃-C₆ 알킬 에스테르, 아크릴산-(C₁-C₄알킬)₃실릴옥시-C₂-C₄ 알킬 에스테르, C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄알킬)₃실릴옥시-C₂-C₄ 알킬 에스테르, 아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₃실릴-C₁-C₄ 알킬 에스테르, C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₃실릴-C₁-C₄ 알킬 에스테르, 아크릴산-헤테로시클릴-C₂-C₄ 알킬 에스테르, C₁-C₄ 알킬아크릴산-헤테로시클릴-C₂-C₄ 알킬 에스테르, 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 아크릴산 에스테르 (이 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음), 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 C₁-C₄ 알킬아크릴산 에스테르 (이 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음), 아크릴산 아마이드, 메

타크릴산 아미드, 아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₁₋₂아미드, C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₁₋₂아미드, 아크릴로니트릴, 말레산 또는 푸마르산의 에스테르 말레인이미드 및 N-치환된 말레인이미드로 구성된 군으로부터 선택되는 반복 단위로 구성되는 블록 공중합체.

청구항 4

제 1항에 있어서, 중합체 블록 A 및 B는 스티렌, 아크릴산-C₁-C₂₄ 알킬 에스테르, 메타크릴산-C₁-C₂₄ 알킬 에스테르, 아크릴산-히드록시-C₂-C₆ 알킬 에스테르, 메타크릴산-히드록시-C₂-C₆ 알킬 에스테르, 아크릴산-디히드록시-C₃-C₄ 알킬 에스테르, 메타크릴산-디히드록시-C₃-C₄ 알킬 에스테르, 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 아크릴산 에스테르 (이때 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음) 및 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 메타크릴산 에스테르 (이때 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음)로 구성된 군으로부터 선택되는 반복 단위로 구성되는 블록 공중합체.

청구항 5

제 2항에 있어서, 중합체 블록 A 또는 B 또는 A 및 B는 염기성 기에 의해 치환된 에틸렌성 불포화 단량체의 반복 단위를 함유하는 블록 공중합체.

청구항 6

제 5항에 있어서, 염기성 기에 의해 치환된 에틸렌성 불포화 단량체는 4-아미노스티렌, 4-디메틸아미노스티렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 아미노 단량체 및 2-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA), 2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA), 2-디에틸아미노에틸 아크릴레이트(DEAEA), 2-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트(DEAEMA), 2-삼차부틸아미노에틸 아크릴레이트(t-BAEA), 2-삼차부틸아미노에틸 메타크릴레이트(t-BAEMA) 및 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드로 구성된 군으로부터 선택된 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 4-비닐피리딘, 2-비닐피리딘 및 1-비닐이미다졸로 표시되는 블록 공중합체.

청구항 7

제 1항에 있어서, Z는 산화방지제, 금속 탈활성화제, 마모방지 및 극압 첨가제 및 부식 억제제로 구성된 군으로부터 선택되는 윤활제 또는 중합체 첨가제의 작용 유효 기에 의해 구조적으로 변형된 중합체 사슬 말단 기를 나타내는 블록 공중합체.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서,

X는 C₁-C₈ 알킬 할라이드, C₆-C₁₅ 아르알킬 할라이드, C₂-C₈ 할로알킬 에스테르 아렌 술폰일 할라이드, 할로알칸 니트릴, α-할로아크릴레이트 및 할로락톤으로 구성된 군으로부터 선택되는 중합반응 개시제의 단편이고;

A 및 B는 스티렌, 아크릴산-C₁-C₂₄알킬 에스테르, C₁-C₄알킬아크릴산-C₁-C₂₄알킬 에스테르, 아크릴산-C₆-C₁₁아릴-C₁-C₄알킬 에스테르, C₁-C₄알킬아크릴산-C₆-C₁₁아릴-C₁-C₄알킬 에스테르, 아크릴산-C₆-C₁₁아릴옥시-C₁-C₄알킬 에스테르, C₁-C₄알킬아크릴산-C₆-C₁₁아릴옥시-C₁-C₄알킬 에스테르, 아크릴산-히드록시-C₂-C₆알킬에스테르, C₁-C₄알킬아크릴산-히드록시-C₂-C₆알킬에스테르, 아크릴산-폴리히드록시-C₃-C₆ 알킬 에스테르, C₁-C₄ 알킬아크릴산-폴리히드록

시-C₃-C₆ 알킬 에스테르, 아크릴산-(C₁-C₄알킬)₃실릴옥시-C₂-C₄ 알킬 에스테르, C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄알킬)₃실릴옥시-C₂-C₄ 알킬 에스테르, 아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₃실릴-C₁-C₄ 알킬 에스테르, C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₃실릴-C₁-C₄ 알킬 에스테르, 아크릴산-헤테로시클릴-C₂-C₄ 알킬 에스테르, C₁-C₄ 알킬아크릴산-헤테로시클릴-C₂-C₄ 알킬 에스테르, 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 아크릴산 에스테르(이 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음), 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 C₁-C₄ 알킬아크릴산 에스테르 (이 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음), 아크릴산 아마이드, 메타크릴산 아마이드, 아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₁₋₂아מיד, C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₁₋₂아מיד, 아크릴로니트릴, 말레산 또는 푸마르산의 에스테르 말레인이미드 및 N-치환된 말레인이미드로 구성된 군으로부터 선택되는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르의 반복 단위로 구성된 중합체 블록이며;

x 및 y는 0 보다 큰 수이며, 중합체 블록 A 및 B에 있는 단량체 단위의 개수를 정의하고;

Y는 2가 브릿지 기이며; 또

Z는 산화방지제, 금속 탈활성화제, 마모방지 및 극압 첨가제 및 부식억제제로 구성된 군으로부터 선택된 윤활제 또는 중합체 첨가제의 기능적 유효 기에 의해 구조적으로 변형된 중합체 사슬 말단 기인 중합체 화합물(I).

청구항 12

a) 제 1항에 따른 중합체 화합물(I) 또는 그의 혼합물 (식 중, X, A, B, Y, Z, x, y 및 m은 제1항에 정의한 바와 같음); 및

b) 산화적, 열적 또는 광 유도 분해되기 쉬운 조성물을 포함하는 조성물.

청구항 13

a') 제 1항에 따른 중합체 화합물(I) 또는 그의 혼합물 (식 중, X, A, B, Y, Z, x, y 및 m은 제1항에 정의한 바와 같음); 및

b') 윤활 점도의 베이스 오일을 포함하는 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 중합체 사슬 말단 기가 윤활제 또는 중합체 첨가제의 기능적으로 효과적인 기를 갖도록 구조적으로 변형된 ATRP에 의해 제조된 블록 공중합체; 구조적으로 변형된 블록 공중합체를 포함하는 조성물 및 산화적, 열적 또는 광 유도 분해되기 쉬운 조성물; 상기 변형된 블록 공중합체를 제조하는 방법; 및 상기 변형된 블록 공중합체의 윤활제 또는 중합체 첨가제로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화적 또는 열적 분해에 대한 안정화제, 마모방지제 또는 극압제 또는 부식 억제제와 같은 윤활제 또는 중합체 첨가제는 기체 물질의 특성을 향상시키기 위해 저농도로 부가된다. 특히 "금속을 갖지 않는" 첨가제 또는 부가제 조성물은 지금까지 사용된 아연 디알킬디티오포스페이트의 양호한 산화방지특성 및 마모방지 특성을 얻기 위해 바람직하다.

[0003] 고분자량의 첨가제는 승온에서 낮은 휘발성 및 물 또는 기타 용매와 접촉시 낮은 추출성으로 인하여 고분자량의 첨가제의 사용이 유리한 것으로 밝혀져 있다. 500 내지 50 000, 특히 1000 내지 10 000 범위의 분자량이 특히 중요하다.

[0004] 윤활제 또는 중합체 첨가제의 분자량을 증가시키기 위하여 다양한 시도가 실시되었다. 미국특허 5,116,523호는 폴리- α -올레핀의 황 부가생성물을 개시하고 있다. 술피드의 중합체 혼합물을 사용하면, 디술피드 또는 폴리술피드 윤활제 조성물은 아연 디알킬디티오포스페이트를 갖지 않게 제조된다.

[0005] 미국특허 5,274,102호는 글리시딜-반응성 질소, 산소, 인 및/또는 황 화합물에 의해, 예컨대 디알킬디티오인산, 디알킬인산, 디머캅토티아디아졸 또는 카르바졸에 의해 구조적으로 변형된 올레핀, α , β -불포화 디카르복시산

및 올레핀 글리시딜 화합물의 공중합체를 개시하고 있다. 이들 중합체 화합물은 마모방지제로서 활성이다.

- [0006] 미국특허 5,472,627호는 올레핀 카르복시산 또는 산 무수물에 의해 그래프트되고 아미노티아디아졸에 의해 이미드화된 공중합체 또는 삼중합체를 개시한다. 이들 중합체 첨가제는 점도향상제, 산화방지제, 분산제 또는 마모방지제로서 유용하다.
- [0007] EP-A-673 943호는 모노- 또는 폴리-시클릭 단일- 또는 다중불포화 탄화수소 및 알킬 디티오인산 또는 알킬/아릴 디티오인산의 금속을 갖지 않는 디티오인산 부가 생성물을 개시한다. 이들 인 및 황 작용화된 단량체 화합물은 산화방지제 및 마모방지제로서 효과적이다.
- [0008] 중합체를 제조하기 위한 많은 상이한 잘 확립된 방법이 존재하지만, 대부분의 방법은 불리한 방법이다. 개시제 라디칼과 안정한 자유 라디칼 간의 변수 비율을 얻기 위한 조합에 따른 개시제 라디칼의 제어되지 않는 재조합 반응이 생길 수 있다. 따라서, 일부 경우에는 중합반응 제어가 불충분해서 상술한 바람직한 분자량 범위를 훨씬 벗어나는 광범위한 분자량 범위의 중합체를 얻게된다.
- [0009] 기 전달 중합반응(GTP)는 메타크릴레이트 단량체로 부터 정의된 구조의 A-B 블록 공중합체를 제조하는 잘 확립된 방법이다. 그의 광범위한 적용성과 유용성에도 불구하고, GTP 방법은 몇개의 단점을 여전히 갖고 있다. 이 방법에 사용된 중합 개시제, 예컨대 미국특허 4,656,226호에 기재된 실릴 케텐 아세탈, 예컨대 1-트리메틸실릴 옥시-1-이소부톡시-2-메틸프로펜은 다단계 합성법에서 제조하기 어렵고 또 반응성이 너무 강하다. 이것은 조심스럽게 건조되고 정제된 반응물의 사용을 필요로 하게 되어 이 방법이 대규모의 공업용도에서의 사용을 제한시킨다.
- [0010] WO 96/30421호는 원자 전달 라디칼 중합반응(ATRP) 방법을 적용하는 것에 의해 스티렌 또는 (메트)아크릴레이트와 같은 에틸렌성 불포화 중합체의 제어되는 또는 "리빙" 중합반응 공정을 개시한다. 이 방법은 블록 공중합체를 비롯한 정의된 올리고머성 동중중합체 및 공중합체를 생성한다. 예컨대 Cu(I) 및 Cu(II)와 같은 상이한 산화상태의 전이 금속의 레독스(redox) 계 존재하에서 $\cdot Cl$ 과 같은 라디칼 원자를 생성하는 개시제가 사용되어 "리빙" 또는 제어되는 라디칼 중합반응을 제공한다.
- [0011] 종래 기술의 방법의 일반적인 단점은 ATRP에 의해 제조된 중합체 사슬이 중합반응 개시제로 부터 전달된 말단기로서 할로젠을 함유하고 있다는 사실에 존재한다.
- [0012] 할로젠의 함량은 일반적인 중합체에서 바람직하지 않은데, 이는 할로젠화수소가 고온, 특히 150°C 이상의 온도에서 제거될 수 있기 때문이다. 형성된 이중결합은 주변 산소와의 반응에 민감해서 중합체의 산화방지 내성을 감소시킨다. 또한 중합체로 부터 방출된 할로젠화 수소는 아크릴레이트에 존재하는 에스테르기와 같은 중합체 중에 존재하는 다른 작용기와 반응할 수 있다. 중합체의 유형에 따라서, 염소는 중합체 구조중에서 바람직하지 않은 사슬 반응을 개시할 수 있는 자유 라디칼 형태로 방출될 수 있다.
- [0013] WO 99/54365호는 제한된 중합성을 갖는 이중결합 함유 화합물을 부가에 의한 ATRP 중합반응 단계 후에 그 자리에서 할로젠 제거되는 ATRP에 의해 제조된 중합체를 개시한다. 이어 할로젠화 수소는 사슬 말단에서 C-C 이중결합을 생성한다.
- [0014] WO 00/18807호는 열린 사슬 또는 시클릭 구조를 가질 수 있는 자유 라디칼 중 R'R''NO에 의한 ATRP에 의해 제조된 중합체에서 말단 할로젠의 효과적인 치환을 개시한다.
- [0015] 놀랍게도 ATRP에 의해 얻은 중합체중의 말단 할로젠 원자를 윤활제 또는 중합체 첨가제의 작용 효과 기로 치환하는 것에 의해 증가된 분자량, 낮은 휘발성, 낮은 물 추출성 및 낮은 잔류 할로젠을 갖는 윤활제 또는 첨가제를 얻을 수 있다는 것이 밝혀졌다. 잔류 할로젠 함량이 200 ppm 이하, 특히 100 ppm 이하인 작용성 또는 다작용성 ATRP 중합체 첨가제를 얻는다.

발명의 상세한 설명

- [0016] 따라서, 본 발명은 하기 화학식(I)의 구조적으로 변형된 중합체 화합물에 관한 것이다:

화학식 I



[0017]

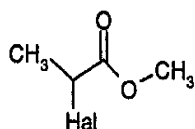
[0018] 식중에서,

- [0019] X는 ATRP에 의해 제어 라디칼 중합반응을 활성화시킬 수 있는 촉매 존재하에서 원자 전달 라디칼 중합반응(ATRP)에 의해 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 개시시킬 수 있는 중합 개시제의 단편을 나타내고;
- [0020] A 및 B는 에틸렌성 불포화 단량체의 반복 단위체로 구성된 중합체 블록을 나타내며;
- [0021] x 및 y중의 하나는 서로 독립적으로 0, 1 또는 1 보다 큰 수이며 또 나머지 하나는 1 또는 1 보다 큰 수이고, 단 x 및 y의 합은 2 이상이고;
- [0022] Y는 직접결합 또는 이가 기를 나타내며;
- [0023] Z는 윤활제 또는 중합체 첨가제의 기능적으로 효과적인 기에 의해 구조적으로 변형된 중합체 사슬 말단 기를 나타내고; 또
- [0024] m 은 1 내지 6의 수를 나타냄.
- [0025] 본 발명의 상세한 설명에서 사용된 용어 및 정의는 이하의 의미를 갖는다.
- [0026] 화학식(I)은 반복단위체 A 및 B의 최저 총 개수가 2인 중합체 화합물을 포함한다. 화학식(I)은 올리고머 또는 코-올리고머와 같은 저분자량의 중합체 화합물, 또는 블록, 멀티블록 또는 그라디언트 공중합체와 같은 고분자량의 동중합체 및 공중합체 뿐만 아니라 랜덤, 고분지, 별모양 또는 수상(dendritic) 배열의 중합체 단위체를 특징으로 하는 공중합체를 포함한다.
- [0027] 용어 중합성 에틸렌성 불포화 단량체는 통상의 또는 제어되는 또는 "리빙" 중합반응과 같은 공지 방법에 의해 중합될 수 있는 $>C=C$ 의 존재를 특징으로 하는 단량체성 화합물에도 적용된다. 제어되는 또는 "리빙" 중합반응은 용매로 라디칼 전달, 2분자 종료 또는 소위 디스프로포션네이션(disproportionation)과 같은 바람직하지 않은 부반응을 억제하는 조건하에서 라디칼 중부가 반응에 의해 단량체를 부가하는 개시 단편으로 부터 중합반응이 개시되는 방법으로 정의된다. 이들 부반응의 억제는 블록 공중합체의 형성에 이어 상이한 단량체의 부가를 가능하게 하는 정도로 실시된다. 리빙 중합반응 방법은 미국특허 4,581,429호에 기재되어 있다.
- [0028] 화학식(I)의 구조적으로 변형된 중합체에서, X기는 화학식(II)의 중합반응 개시제의 중합반응 개시제 단편을 나타낸다:

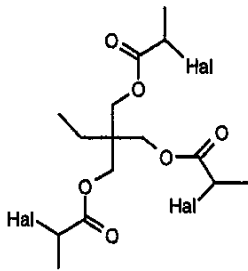
화학식 II

X-Y_m

- [0029] 식중에서,
- [0030] 식중에서,
- [0031] X는 ATRP에 의해 제어 라디칼 중합반응을 활성화시킬 수 있는 촉매 존재하에서 원자 전달 라디칼 중합반응(ATRP)에 의해 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 개시시킬 수 있는 중합 개시제의 단편을 나타내고;
- [0032] Y'는 라디칼적으로 전달될 수 있는 원자 또는 기($\cdot Y'$)를 나타내며; 또
- [0033] m은 1 내지 6의 수를 나타냄.
- [0034] 적합한 중합반응 개시제는 단편 A 및 B의 원자 전달 라디칼 중합반응을 개시할 수 있다. 이 중합반응은 이어 용어 ATRP하에서 공지된 반응 메카니즘 또는 관련 방법에 의해 진행된다. 라디칼적으로 전달할 수 있는 원자 또는 기($\cdot Y'$)를 함유하는 적합한 중합반응 개시제는 WO 96/30421호 및 WO 98/01480호에 기재되어 있다. 바람직한 라디칼적으로 전달될 수 있는 원자 또는 기 $\cdot Y'$ 는 $\cdot Cl$ 또는 $\cdot Br$ 이며, 이것은 개시제 분자로 부터 라디칼로서 분해되며 중합반응 후 이탈기로서 교체될 수 있다. 1개 기 Y', 예컨대 염소 또는 브롬이 개시제 분자(II)에 존재하면, m은 1 이다. 대표적인 개시제 분자(II)(m = 1)는 하기 화학식의 화합물이다:

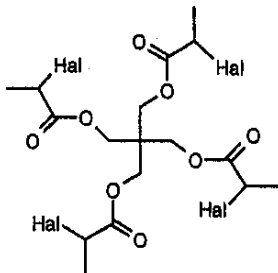


- [0035] 식중에서, Hal은 염소 또는 브롬을 나타낸다.
- [0037] m이 숫자 3인 대표적인 개시제 분자는 하기 화학식의 "별모양" 또는 "새 형" 화합물이다:



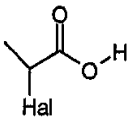
[0038]

[0039] m이 숫자 4인 대표적인 개시제 분자는 하기 화학식의 "별 모양" 화합물이다:



[0040]

[0041] 상기 화학식에서, Hal은 염소 또는 브롬을 나타낸다. 이들 개시제 분자는 화학식



[0042]

의 α -할로젠 카르복시산의 반응성 작용 유도체, 예컨대 상기 화합물의 산 염화물 또는 브롬화물을 화학식 HO-R_2 (식중에서, R_2 는 HO- 기와 합쳐져서 측쇄 트리히드록시 알코올, 예컨대 1,1,1-(트리스-히드록시메틸)프로판 또는 측쇄 테트라히드록시 알코올, 예컨대 펜타에리트리톨임)의 알코올과 반응시키는 것에 의해 제조한다. 개시제 분자(식중, m은 5 또는 6의 수임)는 5 또는 6개 히드록시 기를 갖는 다가 알코올, 예컨대 크실리톨(m=5) 또는 소르비톨 또는 만니톨(m=6)로부터 얻을 수 있다. 개시제 분자(m이 3 내지 6의 수임)의 제조는 WO 00/043344호에 기재되어 있다.

[0043]

개시제(II)(식중, m은 1을 나타내고 또 개시제 단편 X당 1개의 전달가능한 기 Y'가 존재함)를 사용하면 직선상 중합체(I)를 생성한다. 중합반응 개시제(식중, m은 1 보다 큼)는 측쇄 중합체(I)를 생성하며, 이때 개별 중합체 "측쇄"는 개시제 단편 X에서 함께 연결된다. 바람직한 측쇄 중합체(I)는 상기 화학식의 "별모양" 개시제로부터 얻을 수 있다.

[0044]

직선상 중합체 또는 블록 공중합체를 생성하는 바람직한 중합반응 개시제(II)(식중, m은 1임)는 C_1 - C_8 알킬 할라이드, C_6 - C_{15} 아르알킬할라이드, C_2 - C_8 할로알킬 에스테르, 아렌 술폰일 클로라이드, α -할로알칸 니트릴, α -할로아크릴레이트 및 할로락톤으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0045]

특정 개시제(II)는 α, α' -디클로로- 또는 α, α' -디브로모크실렌, p-톨루엔술폰닐클로라이드 (PTS), 헥사키스-(α -클로로- 또는 α -브로모메틸)-벤젠, 1-펜에틸 클로라이드 또는 브로마이드, 메틸 또는 에틸 2-클로로- 또는 2-브로모프로피오네이트, 메틸 또는 에틸-2-브로모- 또는 2-클로로이소부티레이트 및 상응하는 2-클로로- 또는 2-브로모프로피온산, 2-클로로- 또는 2-브로모이소부티르산, 클로로- 또는 브로모아세트니트릴, 2-클로로- 또는 2-브로모프로피오니트릴, α -브로모벤즈아세트니트릴, α -브로모- γ -부티로락톤 (= 2-브로모-디히드로-2(3H)-푸라논) 및 상술한 화학식의 1,1,1-(트리스-히드록시메틸)프로판 및 펜타에리트리톨로부터 유도된 개시제로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0046]

중합체 화합물(I)에서, 중합체 블록 A 및 B는 제어 또는 리빙 중합반응 방법에 적합한 에틸렌성 불포화 단량체의 반복 단위로 구성된다. 다른 구체예로서 중합체 블록 A 또는 B 또는 A 및 B는 염기성 기 또는 산성 기에 의해 치환된 에틸렌성 불포화 공단량체의 반복 단위로 또한 구성된다.

[0047]

중합체 블록 A 및 B에 반복 단위로 존재하는 대표적인 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, 아크릴 및 C_1 - C_4 알킬아크릴산- C_1 - C_{24} 알킬 에스테르, 아크릴 및 C_1 - C_4 알킬아크릴산- C_6 - C_{11} 아릴- C_1 - C_4 알킬 에스테르, 아크릴 및 C_1 - C_4 알킬아

크릴산-C₆-C₁₁아릴옥시-C₁-C₄알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산-히드록시-C₂-C₆알킬에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-폴리히드록시-C₃-C₆ 알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄알킬)₃실릴옥시-C₂-C₄ 알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₃실릴-C₁-C₄ 알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄ 알킬-아크릴산-헥테로시클릴-C₂-C₄ 알킬 에스테르, 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 아크릴 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산 에스테르(이 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음), 아크릴 및 메타크릴산 아미드, 아크릴 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₁₋₂아미드, 아크릴로니트릴, 말레산 또는 푸마르산의 에스테르 말레인이미드 및 N-치환된 말레인이미드로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0048] 바람직한 구체예로서, 중합체 블록 A 및 B의 하나는 스티렌, 아크릴 및 메타크릴산-C₁-C₂₄ 알킬 에스테르, 아크릴 및 메타크릴산-히드록시-C₂-C₆ 알킬 에스테르, 아크릴 및 메타크릴산-디히드록시-C₃-C₄ 알킬 에스테르 및 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 아크릴 및 메타크릴산 에스테르 (이때 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음)로 구성된 군으로부터 선택되는 에틸렌성 불포화 단량체의 반복 단위로 구성된다.

[0049] 적합한 스티렌은 히드록시, 예컨대 메톡시 또는 에톡시와 같은 C₁-C₄ 알콕시, 예컨대 클로로와 같은 할로젠, 및 예컨대 메틸과 같은 C₁-C₄ 알킬로 구성된 군으로부터 선택되는 1 내지 3개의 부가적 치환기에 의해 페닐기에서 치환될 수 있다.

[0050] 적합한 아크릴산 또는 메타크릴산-C₁-C₂₄ 알킬 에스테르는 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 네오펜틸, 2-에틸헥실, 이소보르닐, 이소데실, n-도데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실에 의해 에스테르화된 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이다.

[0051] 대표적인 아크릴산 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-C₆-C₁₁ 아릴-C₁-C₄ 알킬 에스테르는 벤질, 2-페닐에틸, 1- 또는 2-나프틸메틸 또는 2-(1- 또는 2-나프틸)-에틸에 의해 에스테르화된 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이다. 페닐 또는 나프틸 기는 히드록시, 예컨대 메톡시 또는 에톡시와 같은 C₁-C₄ 알콕시, 예컨대 클로로와 같은 할로젠, 및 예컨대 메틸 또는 에틸과 같은 C₁-C₄ 알킬로 구성된 군으로부터 선택된 1 내지 3개의 부가적 치환기에 의해 부가적으로 치환될 수 있다.

[0052] 대표적인 아크릴 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-C₆-C₁₁ 아릴옥시-C₁-C₄ 알킬 에스테르는 2-페녹시에틸 또는 2-벤질옥시에틸에 의해 에스테르화된 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르이다.

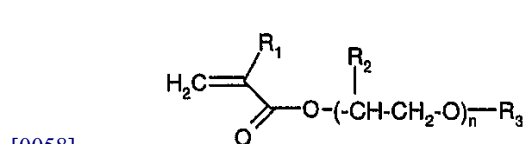
[0053] 대표적인 아크릴산 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-히드록시-C₂-C₄ 알킬 에스테르는 아크릴산- 또는 메타크릴산-2-히드록시에틸 에스테르(HEA, HEMA) 또는 아크릴산- 또는 메타크릴산-2-히드록시프로필 에스테르(HPA, HPMA)이다.

[0054] 대표적인 아크릴산 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-폴리히드록시-C₃-C₆ 알킬 에스테르는 에틸렌 글리콜 또는 글리세롤에 의해 에스테르화된 아크릴산- 또는 메타크릴산 이다.

[0055] 대표적인 아크릴산- 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-실릴옥시-C₂-C₄ 알킬 에스테르는 아크릴산- 또는 메타크릴산-2-트리메틸실릴옥시에틸 에스테르 (TMS-HEA, TMS-HEMA) 이다.

[0056] 대표적인 아크릴산- 또는 C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₃실릴-C₂-C₄ 알킬 에스테르는 아크릴산- 또는 메타크릴산-2-트리메틸실릴에틸 에스테르 또는 아크릴산- 또는 메타크릴산-3-트리메틸실릴-n-프로필 에스테르이다.

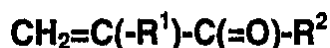
[0057] 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 대표적인 아크릴산 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산 에스테르(이때 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음)는 다음 화학식으로 나타낸다:



[0059] 식중에서,

- [0060] n은 1 내지 100의 수이고;
- [0061] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소 또는 메틸이며; 또
- [0062] R₃은 예컨대 메틸, 에틸, n- 또는 이소프로필, n-, 이소- 또는 삼차부틸, n- 또는 네오펜틸, n-도데실, n-테트라데실, n-헥사데실, n-옥타데실과 같은 C₁-C₂₄ 알킬, 예컨대 벤질 또는 페닐-n-노닐과 같은 아릴-C₁-C₂₄ 알킬 뿐만 아니라 C₁-C₂₄ 알킬아릴 또는 C₁-C₂₄ 알킬아릴-C₁-C₂₄ 알킬임.
- [0063] 대표적인 아크릴산- 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-헤테로시클릴-C₂-C₄ 알킬 에스테르는 아크릴산- 또는 메타크릴산-2-(N-모르폴리닐, 2-피리딜, 1-이미다졸릴, 2-옥소-1-피롤리디닐, 4-메틸피페리딘-1-일 또는 2-옥소이미다졸리딘-1-일)-에틸 에스테르이다.
- [0064] 폴리-C₂-C₄ 알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 대표적인 C₁-C₄ 알킬아크릴산 에스테르(이때 에스테르 기는 C₁-C₂₄ 알콕시 기에 의해 치환될 수 있음)는 에톡시화된 데카놀 또는 에톡시화된 라우릴 또는 스테아릴 알코올의 아크릴산- 또는 메타크릴산 에스테르이며, 상기 화학식에서 지수 n으로 표시되는 에톡시화 정도는 전형적으로 5 내지 30 범위이다.
- [0065] 대표적인 아크릴 및 C₁-C₄ 알킬아크릴산-(C₁-C₄ 알킬)₁₋₂ 아미드는 아크릴산- 또는 메타크릴산 N-메틸, N,N-디메틸, N-에틸 또는 N,N-디에틸 아미드이다.
- [0066] 말레산 또는 푸마르산의 대표적인 에스테르는 예컨대 메틸, 에틸, n-부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 네오펜틸, 2-에틸헥실, 이소보르닐, 이소데실, n-도데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실 에스테르와 같은 C₁-C₂₄ 알킬 에스테르, 예컨대 페닐 또는 나프틸 에스테르와 같은 C₆-C₁₁ 아릴 에스테르, 또는 예컨대 벤질 또는 2-펜에틸 에스테르와 같은 C₆-C₁₁ 아릴-C₁-C₄ 알킬 에스테르이다. 페닐 또는 나프틸 기는 히드록시, 예컨대 메톡시 또는 에톡시와 같은 C₁-C₄ 알콕시, 예컨대 클로로와 같은 할로젠 및 예컨대 메틸과 같은 C₁-C₄ 알킬로 구성된 군으로부터 선택된 1 내지 3개의 부가적 치환기에 의해 부가적으로 치환될 수 있다.
- [0067] 대표적인 N-치환된 말레인이미드는 예컨대 N-메틸 또는 N-에틸과 같은 N-C₁-C₄ 알킬, 또는 예컨대 N-페닐 치환된 말레인이미드와 같은 N-아릴이다.
- [0068] 다른 구체예로서 중합체 블록 A 또는 B 또는 A 및 B는 염기성 기에 의해 치환된 에틸렌성 불포화 단량체의 반복 단위를 함유한다. 염기성 기에 의해 치환된 적합한 에틸렌성 불포화 단량체는 하기 화학식의 화합물로 표시된다:

화학식 III



- [0069]
- [0070] 식중에서,
- [0071] R¹은 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이고; 또
- [0072] R²는 아미노-C₂-C₁₈ 알콕시, C₁-C₄ 알킬아미노-C₂-C₁₈ 알콕시, 디-C₁-C₄ 알킬아미노-C₂-C₁₈ 알콕시, 히드록시-C₂-C₄ 알킬아미노-C₂-C₁₈ 알콕시 및 C₁-C₄ 알킬-(히드록시-C₂-C₄ 알킬)아미노-C₂-C₁₈ 알콕시로 구성된 군으로부터 선택되는 염기성 치환기임.
- [0073] 염기성 기에 의해 치환된 다른 에틸렌성 불포화 단량체는 아미노 치환된 스티렌, (C₁-C₄ 알킬)₁₋₂아미노 치환된 스티렌, N-모노-(C₁-C₄ 알킬)₁₋₂아미노-C₂-C₄ 알킬(메트)아크릴 아미드 및 N,N-디-(C₁-C₄ 알킬)₁₋₂아미노-C₂-C₄ 알킬(메트)아크릴 아미드, 비닐 피리딘 또는 C₁-C₄ 알킬 치환된 비닐 피리딘, 비닐 이미다졸 및 C₁-C₄ 알킬 치환된 비닐 이미다졸로 구성된 군으로부터 선택되는 아미노 단량체이다.
- [0074] 대표적인 아미노 치환된 스티렌 또는 (C₁-C₄ 알킬)₁₋₂ 아미노 치환된 스티렌은 페닐 기에서 1 또는 2개의 아미노

기 또는 1 또는 2개의 $(C_1-C_4 \text{ 알킬})_{1-2}$ 아미노 기에 의해, 특히 4-위치에 있는 1개의 아미노기에 의해 치환된다. 부가적 치환기는 히드록시, 에컨대 메톡시 또는 에톡시와 같은 C_1-C_4 알콕시, 에컨대 클로로와 같은 할로젠, 또는 에컨대 메틸 또는 에틸과 같은 C_1-C_4 알킬로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0075] 대표적인 N-모노- $(C_1-C_4 \text{ 알킬})_{1-2}$ 아미노- C_2-C_4 알킬(메트)아크릴 아마이드 및 N,N-디- $(C_1-C_4 \text{ 알킬})_{1-2}$ 아미노- C_2-C_4 알킬(메트)아크릴 아마이드는 2-N-삼차부틸아미노- 또는 2-N,N-디메틸아미노에틸아크릴아미드 또는 2-N-삼차부틸아미노- 또는 2-N,N-디메틸아미노프로필메타크릴아미드이다.

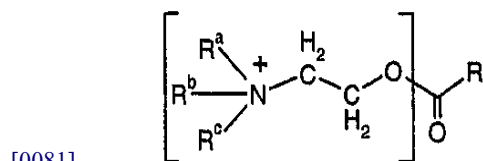
[0076] 본 발명의 바람직한 구체예로서 중합체 블록 A 또는 B 또는 A 및 B에 존재하는 염기성 기에 의해 치환된 에틸렌성 불포화 단량체의 반복단위는 다음 정의를 갖는 화학식(III)의 화합물

[0077] (식중에서, R^1 은 수소 또는 메틸이고; 또

[0078] R^2 는 아미노- C_2-C_4 알콕시, C_1-C_4 알킬아미노- C_2-C_4 알콕시, 디- C_1-C_4 알킬아미노- C_2-C_4 알콕시, 히드록시- C_2-C_4 알킬아미노- C_2-C_4 알콕시 및 C_1-C_4 알킬-(히드록시- C_2-C_4 알킬)아미노- C_2-C_4 알콕시임)로 구성된 군으로부터 선택된 아미노 치환된 C_2-C_{18} 알콕시이거나;

[0079] 또는 아미노 치환된 스티렌, $(C_1-C_4 \text{ 알킬})_{1-2}$ 아미노 치환된 스티렌 및 N,N-디- $(C_1-C_4 \text{ 알킬})_2$ 아미노- C_2-C_4 알킬(메트)아크릴 아마이드이다.

[0080] 본 발명의 바람직한 구체예로서, 중합체 블록 A 또는 B 또는 A 및 B중에 하나에 존재하는 염기성 기에 의해 치환된 에틸렌성 불포화 단량체는 하기 화학식의 2-암모늄메틸 에스테르 기로 표시된다:



[0082] 식중에서,

[0083] R^a , R^b 및 R^c 는 서로 독립적으로 수소이거나 또는 C_1-C_4 알킬, 아릴- C_1-C_4 알킬 및 $(C_1-C_4 \text{ 알킬})_{1-3}$ 아릴로 구성된 군으로부터 선택되는 치환기이다.

[0084] 염기성 기에 의해 치환된 에틸렌성 불포화 단량체의 반복단위의 바람직한 예는 4-아미노스티렌, 4-디메틸아미노스티렌으로 구성된 군으로부터 선택되는 아미노 단량체 및 2-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA), 2-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA), 2-디에틸아미노에틸 아크릴레이트(DEAEA), 2-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트(DEAEMA), 2-삼차부틸아미노에틸 아크릴레이트(t-BAEA), 2-삼차부틸아미노에틸 메타크릴레이트(t-BAEMA) 및 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드로 구성된 군으로부터 선택된 아미노알킬 (메트)아크릴레이트, 4-비닐피리딘, 2-비닐피리딘 및 1-비닐이미다졸로 표시된다.

[0085] 다른 구체예에 따르면, 중합체 블록 A 또는 B 또는 A 및 B는 산성 기에 의해 치환된 에틸렌성 불포화 단량체의 반복 단위를 함유한다. 중합체 블록 A 또는 B 또는 A 및 B중의 하나에 존재하는 산성 기에 의해 치환된 적합한 에틸렌성 불포화 단량체는, R^1 이 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고 또 R^2 가 카르복시, 술포 또는 포스포노에 의해 치환된 C_1-C_4 알킬인 화학식(III)의 화합물로 표시된다.

[0086] 중합체 화합물(I)에서, 지수 x 및 y는 서로 독립적으로 중합체 블록 A 및 B에 존재하는 단량체 단위의 개수를 정의한다. x 및 y의 하나는 0, 1 또는 1 이상의 수이고 다른 하나는 1 또는 1 이상의 수이며, 단 x 및 y의 합은 2 이상이다. x 및 y의 합으로는 2 내지 1000 범위의 수가 바람직하다. 양쪽 중합체 블록 A 및 B의 바람직한 분자량 범위는 약 1000 내지 100 000, 바람직하게는 약 1000 내지 50 000 이다. 특히 바람직한 분자량 범위는 약 1000 내지 15 000 이다.

[0087] 중합체 화합물(I)에서, Y는 직접결합이거나 또는 중합체 블록 A 또는 B의 하나와 함께 기 Z를 연결하는 2가 기이다. 본 발명의 바람직한 구체예로서 이가 기 Y는 C_1-C_{25} 알킬렌, -o- 또는 p-페닐렌 또는 C_5-C_8 시클로알킬렌이

거나; 또는 $-(C_1-C_{25} \text{ 알킬렌})O-$, $-[C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-(C(=O)-O)]-$ 또는 $-(C_1-C_{25} \text{ 알킬렌})S-$ 이거나; 또는

[0088] $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-$, $-C(=S)-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-S(=O)_2-NH-$, $-NH-$, $-N^+H_2-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=S)-S-$, $-NH-C(=O)-$, $-NH-C(=S)-$, $-O-C(=O)-O-$, $-NH-C(=O)-O-$, $-NH-C(=S)-O-$, $-NH-C(=S)-S-$, $-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-N^+H(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-N^+(C_1-C_4 \text{ 알킬})_2-$, $-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-S-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$ 및 $-O-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1개 이상의 헤테로 원자, 2가 작용기 또는 치환된 2가 작용기를 중간에 포함하는 C_2-C_{25} 알킬렌이거나; 또는

[0089] $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-$, $-C(=S)-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-S(=O)_2-NH-$, $-NH-$, $-N^+H_2-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=S)-S-$, $-NH-C(=O)-$, $-NH-C(=S)-$, $-O-C(=O)-O-$, $-NH-C(=O)-O-$, $-NH-C(=S)-O-$, $-NH-C(=S)-S-$, $-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-N^+H(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-N^+(C_1-C_4 \text{ 알킬})_2-$, $-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-S-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$ 및 $-O-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 2가 작용기 또는 치환된 2가 작용기이다.

[0090] 용어 C_1-C_{25} 알킬렌은 본 발명의 정의 범위내에서 메틸렌, 1,1-, 또는 1,2-에틸렌, 1,2- 또는 1,3-프로필렌 또는 직쇄 α , ω - C_4-C_{25} 알킬렌을 포함한다.

[0091] 용어 C_5-C_8 시클로알킬렌은 상기 정의내에서 1,1-, 1,2- 또는 1,3-시클로펜틸렌 또는 1,1-, 1,2- 또는 1,4-시클로헥실렌을 포함한다.

[0092] $-(C_1-C_{25} \text{ 알킬렌})O-$, $-(C_1-C_{25} \text{ 알킬렌})S-$ 기는 본 발명의 정의 범위내에서 $-O-C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-$, $-C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-O-$, $-S-C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-$, $-C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-S-$ 이며, 이때 산소 및 황 헤테로 원자는 기 $-(A_x-B_y)-$ 또는 말단 기 $-Z$ 에 대하여 인접한 위치에 존재한다.

[0093] 기 $-[C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-(C(=O)-O)]-$ 는 구체예의 정의내에서 $-O-(C(=O)-C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-$, $-C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-O-(C(=O)-$, $-(C(=O)-O-C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-$ 또는 $-C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-(C(=O)-O-$ 를 포함한다.

[0094] 2가 작용기 $-S(=O)_2-NH-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=S)-S-$, $-NH-(C=O)-$, $-NH-C(=S)-$, $-NH-C(=O)-O-$, $-NH-C(=S)-O-$, $-NH-C(=S)-S-$ 는 주어진 이성질체 정의내에서 $-NH-S(=O)_2-$, $-O-C(=O)-$, $-S-C(=S)-$, $-(C=O)-NH-$, $-C(=S)-NH-$, $-O-C(=O)-NH-$, $-O-C(=S)-NH-$ 및 $-S-C(=S)-NH-$ 를 포함하며, 이때 산소, 황 및 질소 원자는 기 $-(A_x-B_y)-$ 또는 말단 기 $-Z$ 에 대하여 상이한 위치에 존재한다.

[0095] 2가 치환된 작용기 $-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-S-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$ 및 $-O-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$ 는 이성질체 구체예의 주어진 정의내에서 $-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-C(=O)-$, $-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-(C(=S)-$, $-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-C(=S)-S-$ 및 $-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-C(=O)-O-$ 를 포함하며, 상기 치환된 질소 원자는 기 $-(A_x-B_y)-$ 또는 말단 기 $-Z$ 에 대하여 상이한 위치에 존재한다.

[0096] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 2가 기 Y는 C_1-C_{25} 알킬렌; $-(C_1-C_{25} \text{ 알킬렌})O-$, $-[C_1-C_{25} \text{ 알킬렌}-(C(=O)-O)]-$ 또는 $-(C_1-C_{25} \text{ 알킬렌})S-$ 이거나; 또는 1개 이상의 헤테로 원자 또는 $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-$, $-C(=S)-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-S(=O)_2-NH-$, $-NH-$, $-N^+H_2-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=S)-S-$, $-NH-C(=O)-$, $-NH-C(=S)-$, $-O-C(=O)-O-$, $-NH-C(=O)-O-$, $-NH-C(=S)-O-$ 및 $-NH-C(=S)-S-$ 로 구성된 군으로부터 선택된 2가 작용기 또는 치환된 2가 작용기를 중간에 포함하는 C_1-C_{25} 알킬렌이거나; 또는

[0097] $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-$, $-C(=S)-$, $-S(=O)-$, $-S(=O)_2-$, $-S(=O)_2-NH-$, $-NH-$, $-N^+H_2-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=S)-S-$, $-NH-C(=O)-$, $-NH-C(=S)-$, $-O-C(=O)-O-$, $-NH-C(=O)-O-$, $-NH-C(=S)-O-$, $-NH-C(=S)-S-$, $-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-N^+H(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-N^+(C_1-C_4 \text{ 알킬})_2-$, $-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$, $-S-C(=S)-N(C_1-C_4 \text{ 알킬})-$ 및 $-O-$

C(=O)-N(C₁-C₄ 알킬)-로 구성된 군으로부터 선택된 2가 작용기이다.

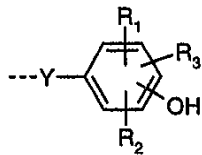
[0098] 중합체 화합물(I)에서, Z는 윤활제 또는 중합체 첨가제의 작용 유효 기에 의해 구조적으로 변형된 중합체 사슬 말단 기를 나타낸다.

[0099] 적합한 윤활제 또는 중합체 첨가제는 산화방지제, 금속 탈활성화제, 마모방지제 및 극압 첨가제 및 부식 억제제로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0100] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 중합체 사슬 말단 기 Z는 알킬화된 모노페놀, 알킬티오메틸 페놀, 알킬리덴 비스페놀, β-(5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산, β-(3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐)프로피온산, β-(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)프로피온산 또는 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐아세트산의 에스테르, 디페닐아민, 벤조푸라논, 포스파이트, 포스포나이트 및 티오상승화제로 구성된 군으로부터 선택된 산화방지제 분자로 부터 유도된다.

[0101] 알킬화된 모노페놀 및 알킬티오메틸 페놀로 구성된 군으로부터 선택된 산화방지제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표적인 예는 다음 일부 화학식(A)으로 표시된다:

화학식 A



[0102]

식중에서,

[0103]

[0104] R₁은 C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂-S-C₁-C₄ 알킬, C₅-C₈ 시클로알킬, C₆-C₁₀ 아릴 및 C₇-C₁₂ 아르알킬로 구성된 군으로부터 선택된 치환기이고;

[0105] R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 수소이거나 또는 C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂-S-C₁-C₄ 알킬, C₅-C₈ 시클로알킬, C₆-C₁₀ 아릴 및 C₇-C₁₂ 아르알킬로 구성된 군으로부터 선택된 치환기이고; 또

[0106] 2가 브릿지 기 Y는 상기 정의된 바와 같다.

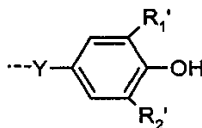
[0107] 특히 바람직한 본 발명의 구체예에서, 중합체 사슬 말단 기 Z는 일부 화학식(A)로 표시되며, 이때 R₁은 C₁-C₄ 알킬 또는 C₆-C₁₂-알킬티오메틸이고;

[0108] R₂는 수소, C₁-C₄ 알킬 또는 C₆-C₁₂ 알킬티오메틸이며;

[0109] R₃은 수소이고; 또

[0110] 2가 브릿지 기 Y는 상기 정의된 바와 같다.

[0111] 특히 바람직한 본 발명의 구체예에서, 산화방지제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z는 하기 화학식(A')



(A')

[0112]

식중에서,

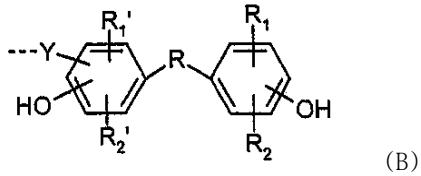
[0113]

[0114] R₁은 C₃-C₄ 알킬이고;

[0115] R₂는 수소 또는 C₁-C₄ 알킬이며; 또

[0116] 2가 브릿지 기 Y는 상기 정의된 바와 같다.

[0117] 알킬리덴 비스페놀 군으로부터 선택된 산화방지제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z는 하기 화학식 (B)의 일부 화학식으로 표시된다:



[0118]

[0119] 식중에서,

[0120] R은 C₁-C₄ 알킬렌이고;

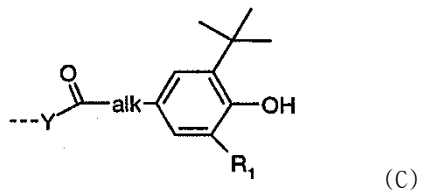
[0121] R₁ 및 R₁'는 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₈ 시클로알킬, C₆-C₁₀ 아릴 및 C₇-C₁₂ 아르알킬로 구성된 군으로부터 선택된 치환기이며;

[0122] R₂ 및 R₂'는 수소이거나 또는 C₁-C₁₂ 알킬, C₅-C₈ 시클로알킬, C₆-C₁₀ 아릴 및 C₇-C₁₂ 아르알킬로 구성된 군으로부터 선택된 치환기이며;

[0123] R은 C₁-C₄ 알킬렌이고; 또

[0124] 2가 브릿지 기 Y는 상기 정의된 바와 같다.

[0125] β-(5-삼차부틸-4-히드록시-3-메틸페닐)-프로피온산, β-(3,5-디삼차부틸-4-히드록시페닐)-프로피온산, β-(3,5-디시클로헥실-4-히드록시페닐)프로피온산 및 3,5-디-삼차부틸-4-히드록시페닐아세트산의 에스테르로 구성된 군으로부터 선택된 산화방지제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



[0126]

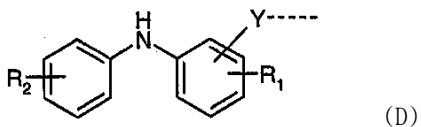
[0127] 식중에서,

[0128] R₁은 메틸 또는 삼차부틸이고;

[0129] alk는 메틸렌, 1,2-에틸렌 또는 티오디메틸렌이며; 또

[0130] Y는 -O-임.

[0131] 아민 산화방지제로 부터 선택된 산화방지제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



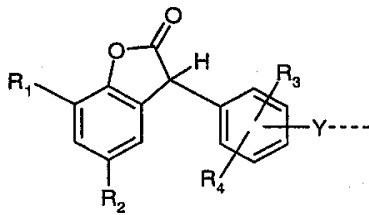
[0132]

[0133] 식중에서,

[0134] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 알킬, C₇-C₉ 페닐알킬 또는 페닐이며; 또

[0135] 2가 브릿지 기 Y는 상기 정의된 바와 같다.

[0136] 벤조푸라는 군으로부터 선택된 산화방지제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



(E)

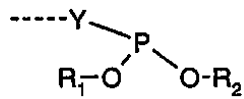
식중에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, C_1 - C_{18} 알킬, C_7 - C_9 페닐알킬, 페닐 또는 C_5 - C_8 시클로알킬이고,

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, C_1 - C_4 알킬, $-CN$, 트리플루오로메틸 또는 C_1 - C_4 알콕시이며,

Y 는 상기 정의한 바와 같음.

포스파이트 및 포스포나이트 군으로부터 선택된 산화방지제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z 의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



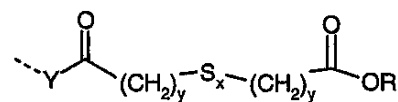
(F)

식중에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 C_1 - C_{18} 알킬, C_7 - C_9 페닐알킬, 시클로헥실, 페닐 또는 1 내지 3개의 C_1 - C_6 알킬기에 의해 치환된 페닐이고; 또

Y 는 $-O-$ 또는 직접결합임.

티오상승화제 군으로부터 선택된 산화방지제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z 의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



(G)

식중에서,

R 은 C_1 - C_{18} 알킬이고;

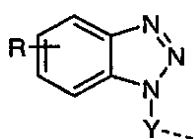
x 는 1 내지 3의 수이며;

y 는 1 내지 3의 수이고; 또

Y 는 $-O-$ 임.

본 발명의 다른 바람직한 구체예에서, 중합체 사슬 말단 기 Z 는 벤조트리아졸, 트리아졸, 벤즈이미다졸, 이미다졸, 벤조티아졸 및 티아디아졸 및 그의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 금속 탈활성화제 분자로 부터 유도된다.

벤조트리아졸 및 그의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 금속 탈활성화제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z 의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



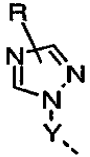
(H)

식중에서,

[0158] R은 C₁-C₉ 알킬이고; 또

[0159] Y는 직접결합임.

[0160] 1,2,4-트리아졸 및 그의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 금속 탈활성화제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



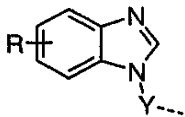
[0161] (I)

[0162] 식중에서,

[0163] R은 C₁-C₉ 알킬이고; 또

[0164] Y는 직접결합임.

[0165] 벤즈이미다졸 및 그의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 금속 탈활성화제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



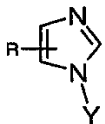
[0166] (K)

[0167] 식중에서,

[0168] R은 C₁-C₉ 알킬이고; 또

[0169] Y는 직접결합임.

[0170] 이미다졸 및 그의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 금속 탈활성화제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



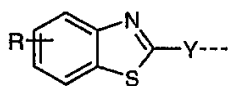
[0171] (L)

[0172] 식중에서,

[0173] R은 C₁-C₉ 알킬이고; 또

[0174] Y는 직접결합임.

[0175] 벤조티아졸 및 그의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 금속 탈활성화제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



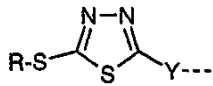
[0176] (M)

[0177] 식중에서,

[0178] R은 C₁-C₄ 알킬이고; 또

[0179] Y는 -S- 또는 직접결합임.

[0180] 티아디아졸 및 그의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 금속 탈활성화제 분자로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



(N)

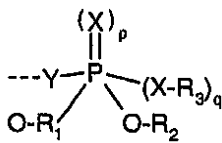
식중에서,

R은 C_1-C_{18} 알킬; C_{7-9} 페닐알킬, C_1-C_{18} 알킬-O-(C=O)-(CH₂)_x-, C_4-C_{18} 알킬-S- 또는 C_1-C_{18} 알킬-O-(C=O)-(CH₂)_x-S- 이고; 또

Y는 -S-임.

본 발명의 다른 바람직한 구체예에서, 중합체 사슬 말단 기 Z는 포스페이트, 티오포스페이트, 티오포스파이트, 디티오포스페이트, 포스포네이트, 티오포스포네이트, 디티오키르바메이트 및 티오틢프로피온산 또는 티오틢아세트산의 에스테르로 구성된 군으로부터 선택되는 산화방지제, 극압 또는 마모방지(EP/AW) 분자로 부터 유도된다.

포스페이트, 티오포스페이트, 포스파이트, 티오포스파이트, 디티오포스페이트, 포스포네이트 및 티오포스포네이트로 부터 유도되는 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표적인 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



(O)

식중에서,

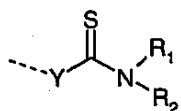
p 및 q는 서로 독립적으로 0 또는 1이고;

X는 산소 또는 황이며;

R₁, R₂ 및 R₃은 서로 독립적으로 C_3-C_6 알킬, C_5-C_6 시클로알킬, 페닐 또는 (C_1-C_4) 알킬)₁₋₄페닐 이고; 또

Y는 직접결합, C_1-C_4 알킬렌, -O- 또는 -S-임.

디티오키르바메이트로부터 유도된 중합체 사슬 말단 기 Z의 대표 예는 하기 부분 화학식으로 표시된다:



(P)

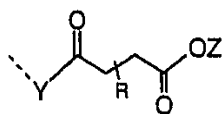
식중에서,

R₁ 및 R₂는 C_1-C_{18} 알킬이고; 또

Y는 -S-임.

티오틢프로피온산 또는 티오틢아세트산의 에스테르로 부터 유도된 중합체 사슬 말단 기의 대표 예는 상기 화학식(G)로 표시되며 그 정의는 상기 정의된 바와 같다.

본 발명의 다른 바람직한 구체예로서, 중합체 사슬 말단 기 Z는 하기 부분 화학식에 상응하는 부식 억제제 분자로 부터 유도된다:



(Q)

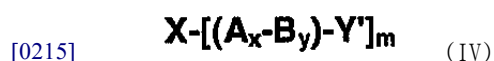
식중에서,

R은 H 또는 메틸이고;

Z는 H, 알칼리성 또는 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄, (C_1-C_4) 알킬)₁₋₄암모늄 또는 에탄올 (C_1-C_4) 알킬)₃암모늄

이온이며; 또

- [0204] Y는 -O-임.
- [0205] 본 발명의 바람직한 구체에는 다음 정의를 갖는 중합체 화합물(I)에 관한 것이다:
- [0206] X는 C₁-C₈ 알킬 할라이드, C₆-C₁₅ 아르알킬 할라이드, C₂-C₈ 할로알킬 에스테르, 아렌 술폰일 할라이드, 할로알칸 니트릴, α-할로아크릴레이트 및 할로락톤으로 구성된 군으로부터 선택되는 중합반응 개시제의 단편이고;
- [0207] A 및 B는 스티렌, 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산-C₁-C₂₄알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산-C₆-C₁₁아릴-C₁-C₄알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산-C₆-C₁₁아릴옥시-C₁-C₄알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산-히드록시-C₂-C₆알킬에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산-폴리히드록시-C₃-C₆알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산-(C₁-C₄알킬)₃실릴옥시-C₂-C₄알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산-(C₁-C₄알킬)₃실릴-C₁-C₄알킬 에스테르, 아크릴 및 C₁-C₄알킬-아크릴산-헥테로시클릴-C₂-C₄알킬 에스테르, 폴리-C₂-C₄알킬렌글리콜 에스테르 기를 갖는 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산 에스테르(상기 에스테르 기는 C₁-C₂₄알콕시 기에 의해 치환될 수 있음), 아크릴 및 메타크릴산 아미드, 아크릴 및 C₁-C₄알킬아크릴산-(C₁-C₄알킬)₁₋₂아미드, 아크릴로니트릴, 말레산 또는 푸마르산의 에스테르 말레인이미드 및 N-치환된 말레인이미드로 구성된 군으로부터 선택되는 아크릴산 또는 메타크릴산 에스테르의 반복 단위로 구성된 중합체 블록이며;
- [0208] x 및 y는 0 보다 큰 수이며, 중합체 블록 A 및 B에 있는 단량체 단위의 개수를 정의하고;
- [0209] Y는 2가 브릿지 기이며; 또
- [0210] Z는 산화방지제, 금속 탈활성화제, 마모방지 및 극압 보조제 및 부식억제제로 구성된 군으로부터 선택된 윤활제 또는 중합체 첨가제의 기능적 유효 기에 의해 구조적으로 변형된 중합체 사슬 말단 기임.
- [0211] 본 발명에 따른 중합체 화합물(I)은 산화적, 열적 또는 광 유도 분해되기 쉬운 유기 조성물, 예컨대 오일, 그리스, 연료 또는 중합체에 대한 첨가제로서 특히 적합하다.
- [0212] 중합체 화합물(I)은 낮은 휘발성 및 오일 그리스 또는 비 극성 중합체에서 양호한 용해도를 특징으로 한다. 이들은 마찰 계수가 향상되거나 오일에서 분산능 향상 가능성을 갖는다. 중합체 화합물(I)은 산화방지제, 금속 탈활성화제, 극압 및/또는 마모방지제 또는 부식억제제로서 효과적이다. 이들은 또한 예컨대 산화방지제 및 극압제, 마모방지제 및 철 또는 구리와 같은 금속, 탈활성화제 또는 마모방지제 및 부식억제제와 같은 이들 첨가제의 2개 이상을 조합하여 다작용성으로 될 수 있다.
- [0213] 본 발명의 다른 구체에는 하기 화학식(II)의 중합반응 개시제 존재하에서, 중합체 블록 A 및 B에 상응하는 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를 원자 전달 라디칼 중합반응(ATRP)에 의해 중합시키고; 또 ATRP에 의해 제어 라디칼 중합반응을 활성화시킬 수 있는 촉매 존재하, H-Y' 제거하에서, 하기 화학식(IV)의 중합반응물중의 Y'를 화학식(V)의 화합물 또는 그의 반응성 기능적 유도체, 예컨대 염으로 치환하는 것을 포함하는 구조적으로 변형된 중합체 화합물(I)의 제조방법에 관한 것이다:



[0217] 식중에서,

[0218] X는 ATRP에 의해 에틸렌성 불포화 단량체의 중합반응을 개시시킬 수 있는 중합반응 개시제의 단편을 나타내고;

[0219] Y'는 라디칼적으로 전달될 수 있는 원자 또는 기를 나타내며; 또

[0220] m은 1 내지 6의 수를 나타냄.

[0221] 상기 중합반응 방법은 물 또는 유기 용매 또는 이들의 혼합물 존재하에서 실시될 수 있다. 글리콜 또는 지방산의 암모늄 염과 같은 부가적 공용매 또는 계면활성제를 반응 혼합물에 부가할 수 있다. 용매의 양은 가능한한

적게 유지되어야 한다. 반응 혼합물은 상술한 단량체 또는 올리고머를 중합물에 존재하는 단량체를 기준으로 1.0 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 5.0 내지 99.9 중량%, 가장 바람직하게는 50.0 내지 99.9 중량%의 양으로 함유할 수 있다.

[0222] 유기 용매를 사용하는 경우, 적합한 용매 또는 용매의 혼합물은 전형적으로 순수한 알칸(헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄), 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌), 알칸올(메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르), 에스테르(에틸, n-프로필, n-부틸 또는 n-헥실 아세테이트) 및 에테르(디에틸 또는 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란) 또는 그의 혼합물이다.

[0223] 물을 용매로 사용하는 경우, 그 반응 혼합물에는 수산화성 또는 친수성 공용매를 보충시킬 수 있다. 상기 반응 혼합물은 단량체 전환하는 동안 균일한 단일상을 유지할 것이다. 중합반응이 완전히 완료될 때 까지 수성 용매 계가 반응물이나 중합체 산물의 침강이나 상 분리를 방지하는 용매 계를 제공하는데 효과적인 한 수성 용매 매질이 수용성 또는 수산화성 공용매를 사용할 수 있다. 상기 과정에 유용한 공용매의 예는 지방족 알코올, 글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 피롤리딘, N-알킬피롤리딘, N-알킬피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 아미드, 카르복시산 및 그의 염, 에스테르, 유기술퍼드, 술폰사이드, 술폰, 알코올 유도체, 히드록시에테르 유도체(부틸 카르비톨 또는 셀로솔브), 아미노 알코올, 케톤 뿐만 아니라 이들의 유도체 및 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 특정 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 디옥산, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 테트라히드로푸란 및 다른 수용성 또는 수산화성 물질 및 그의 혼합물이다. 물 및 수용성 또는 수산화성 유기 용매의 혼합물을 상기 과정에 선택하면, 물 대 공용매 중량비는 전형적으로 약 99:1 내지 약 10:90 이다.

[0224] 단량체 혼합물 또는 단량체/올리고머 혼합물을 사용하면, 몰%의 산출은 혼합물의 평균 분자량을 기준으로 행한다.

[0225] 중합반응 온도는 약 50℃ 내지 약 180℃, 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 150℃이다. 약 180℃ 이상의 온도에서는 단량체가 중합체로 되는 제어 전환이 감소될 것이고, 바람직하지 않은 부생성물 같은 열적으로 개시된 중합체가 형성되거나 성분의 분해가 생길 수 있다.

[0226] ATRP를 활성화시킬 수 있는 적합한 촉매는 레독스 계의 낮은 산화 상태의 산화성 착물로서 존재하는 전이금속 촉매 염이다. 이러한 레독스 계의 바람직한 예는 V(B), VI(B), VII(B), VIII, IB 및 IIB족 원소, 예컨대 Cu^{+}/Cu^{2+} , Cu^{0}/Cu^{+} , Fe^{0}/Fe^{2+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Cr^{2+}/Cr^{3+} , Co^{+}/Co^{2+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Ni^{0}/Ni^{+} , Ni^{+}/Ni^{2+} , Ni^{2+}/Ni^{3+} , Mn^{0}/Mn^{2+} , Mn^{2+}/Mn^{3+} , Mn^{3+}/Mn^{4+} 또는 Zn^{+}/Zn^{2+} 로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0227] 이온전하는 하이드리드 이온(H^{-}) 또는 무기산 또는 유기산으로부터 유도된 음이온 등의 전이금속의 착물 화학에서 통상적으로 공지된 음이온성 리간드, 예컨대 F^{-} , Cl^{-} , Br^{-} 또는 I^{-} 과 같은 할라이드, $Cu(I)Br_2^{-}$ 와 같은 전이금속을 갖는 할로젠 착물, BF_4^{-} , PF_6^{-} , SbF_6^{-} 또는 AsF_6^{-} , 유형의 루이스 염기의 할로젠 착물 이온, 산소산, 알코올레이트 또는 아세틸리드의 음이온 또는 시클로펜타디엔의 음이온에 의해 카운터밸런스를 이룬다.

[0228] 산소산의 음이온은 예컨대 술페이트, 포스페이트, 퍼클로레이트, 퍼브로모메이트, 퍼요오테이트, 안티모네이트, 아르세네이트, 니트레이트, 카보네이트, C_1-C_8 카르복시산의 음이온, 예컨대 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 벤조에이트, 페닐아세테이트, 모노-, 디- 또는 트리클로로아세테이트- 또는 트리플루오로아세테이트, 술포네이트, 예컨대 메틸-, 에틸-, n-프로필- 또는 n-부틸술포네이트, 트리플루오로메틸술포네이트(트리플레이트), 비치환 또는 C_1-C_4 알킬-, C_1-C_4 알콕시- 또는 할로-, 특히 플루오로-, 클로로- 또는 브로모-치환된 페닐술포네이트 또는 벤질술포네이트, 예컨대 토실레이트, 메실레이트, 브로실레이트, p-메톡시- 또는 p-에톡시페닐술포네이트, 펜타플루오로페닐술포네이트 또는 2,4,6-트리아이소프로필술포네이트, 포스포네이트, 예컨대 메틸포스포네이트, 에틸포스포네이트, 프로필포스포네이트, 부틸포스포네이트, 페닐포스포네이트, p-메틸페닐포스포네이트 또는 벤질포스포네이트, C_1-C_8 카르복시산으로부터 유도된 카르복실레이트, 예컨대 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 벤조에이트, 페닐아세테이트, 모노-, 디- 또는 트리클로로아세테이트 또는 모노-, 디- 또는 트리플루오로아세테이트 및 C_1-C_{12} 알코올레이트, 예컨대 직쇄 또는 측쇄 C_1-C_{12} 알코올레이트, 예컨대 메탄올레이트 또는 에탄올레이트이다.

[0229] 음이온 리간드 및 중성 리간드는 착물 양이온의 바람직한 배위수, 특히 4, 5 또는 6으로 존재할 수 있다. 부가

적인 음전하는 양이온, 특히 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 또는 $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{알킬})_4\text{N}^+$ 과 같은 일가 양이온에 의해 카운터밸런스된다.

[0230] 적합한 중성 리간드는 전이금속의 착물 화학에서 일반적으로 공지된 무기 또는 유기 중성 리간드이다. 이들은 σ -, π -, μ - 또는 η -형 결합 또는 그의 조합물을 통하여 착물 양이온의 바람직한 배위수까지 금속 이온에 배위된다. 적합한 이온 리간드는 물(H_2O), 아미노, 질소, 일산화탄소 및 니트로실로 구성된 군으로부터 선택된다. 적합한 유기 리간드는 포스핀, 예컨대 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$, $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$ 또는 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$, 디-, 트리-, 테트라- 및 히드록시아민, 예컨대 에틸렌디아민, 에틸렌디아미노테트라아세트산(EDTA), N,N-디메틸-N',N'-비스(2-디메틸아미노에틸)-에틸렌디아민(Me_6TREN), 카테콜, N,N'-디메틸-1,2-벤젠디아민, 2-(메틸아미노)페놀, 3-(메틸아미노)-2-부탄올 또는 N,N'-비스(1,1-디메틸에틸)-1,2-에탄디아민, N,N,N',N"-펜타메틸디에틸렌트리아민(PMDETA), $\text{C}_1\text{-H}_8$ -글리콜 또는 글리세리드, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌 글리콜 또는 그의 유도체, 예컨대 디-, 트리- 또는 테트라글라이머, 및 한자리 리간드 또는 2자리 리간드 헤테로시클릭 e^- 도너 리간드로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0231] 헤테로시클릭 e^- 도너 리간드는 예컨대 푸란, 티오펜, 피롤, 피리딘, 비스-피리딘, 피콜릴리민, γ -피란, γ -티오피란, 페난트롤린, 피리미딘, 비스-피리미딘, 피라진, 인돌, 쿠마론, 티오나프텐, 카르바졸, 디벤조푸란, 디벤조티오펜, 피라졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 비스-티아졸, 이소옥사졸, 이소티아졸, 퀴놀린, 비스-퀴놀린, 이소퀴놀린, 비스-이소퀴놀린, 아크리딘, 크로멘, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 트리아진, 티안트렌, 퓨린, 비스-이미다졸 및 비스-옥사졸로 구성된 군으로부터 선택되는 비치환 또는 치환된 헤테로아렌으로부터 유도된다.

[0232] 산화성 전이금속 착물 촉매는 그의 리간드로부터 별도의 예비적 반응 단계로 형성될 수 있거나 또는 바람직하게는 그의 전이 금속 염, 예컨대 Cu(I)Cl 로부터 그 자리에서 형성되며, 이어 착물 촉매에 존재하는 리간드에 대응하는 화합물을 추가하는 것에 의해, 예컨대 에틸렌디아민, EDTA, Me_6TREN 또는 PMDETA를 추가하는 것에 의해 착물 화합물로 전환된다.

[0233] 산화성 전이금속 착물 촉매 염 중의 전이 금속은 상술한 레독스 계에서 저급 산화상태로부터 더 높은 산화상태로 전환된다. 상기 방법의 바람직한 구체예로서, Cu(I) 착물 촉매염은 상응하는 Cu(II) 산화 상태로 전환된다.

[0234] ATRP에 의한 본 발명의 중합반응은 "리빙" 중합반응이므로, 원하는 바에 따라 시작되고 종료될 수 있다. 상기 방법에 의해 얻은 공중합체(I)는 낮은 다분산성을 갖는다. 바람직하게는 상기 다분산성은 1.01 내지 2.20, 보다 바람직하게는 1.01 내지 1.90, 가장 바람직하게는 1.01 내지 1.50 이다.

[0235] 광범위한 중합반응을 허용하는 상기 유형의 방법의 다양한 이점은 K. Matyjaszewski에 의해 ACS Symp. Ser. Vol. 685 (1998), pg.2-30에 기재되어 있다.

[0236] 전달 기 Y' , 예컨대 할로젠을 $-Y-Z$ 으로 제거하는 것은 중합반응물이 용매에 용해되고 디아자비시클로운데센(DBU)과 같은 비-친핵성 염기 또는 기타 염기 존재하의 고온에서 $H-Z$ (IV)에 상응하는 화합물이 추가되는 방식으로 유리하게 실시된다. 통상의 친핵성 치환반응인 반응은 실온 내지 반응 혼합물의 비점 온도 범위내에서, 바람직하게는 실온 내지 100°C 에서 실시된다.

[0237] 본 발명은 또한

[0238] a) 중합체 화합물(I) 또는 그의 혼합물(식중, X, A, B, Y, Z, x, y 및 m은 상기 정의한 바와 같음); 및

[0239] b) 산화적, 열적 또는 광 유도 분해되기 쉬운 조성물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0240] 중합체 화합물(I)은 유기 물질, 특히 중합체, 특히 폴리스티렌과 같은 스티렌(공중합체), ABS(아크릴로니트릴부타디엔-스티렌), IPS(충격 폴리스티렌, 폴리부타디엔상의 스티렌의 그라프트 공중합체), MBS(메타크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 및 SBS(스티렌-부타디엔-스티렌)를 안정화시키는데 특히 적합하다. 이와 관련하여, 이들은 특히 산화방지제로서 작용한다.

[0241] 본 발명은 또한 윤활 점도를 갖는 베이스 오일 또는 연료와 함께 화학식(I)의 중합체 화합물 또는 그의 혼합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

- [0242] 본 발명은 특히,
- [0243] a') 중합체 화합물(I) 또는 그의 혼합물(식중, X, A, B, Y, Z, x, y 및 m은 상기 정의한 바와 같음); 및
- [0244] b') 윤활 점도의 베이스 오일을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0245] 이들 조성물은 오토, 디젤, 2행정, 원켈 또는 오비탈형의 엔진을 구비한 자동차 차량에서의 연소 엔진에 사용된다.
- [0246] 본 발명의 다른 구체에는 1개 이상의 중합체 화합물(I)을 부가하여 산화방지, 금속 부동태화, 마모방지 또는 부식 억제 효과를 얻는 것을 포함하는 모터 오일, 터빈 오일, 기어 오일, 작동액 또는 금속 절삭가공유 또는 액체 연료, 예컨대 디젤 또는 카뷰레터 연료와 같은 윤활제 또는 윤활성 그리스의 성능 특성을 향상시키기 위한 방법에 관한 것이다. 따라서, 본 발명은 또한 모터 오일, 터빈 오일, 기어 오일, 작동액, 금속 절삭가공유, 윤활 그리스 또는 디젤 또는 카뷰레터 연료와 같은 윤활제 또는 윤활성 그리스에서 첨가제로서 화학식(I)의 중합체 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0247] 그러한 윤활성 그리스 또는 윤활제, 금속 절삭가공유, 기어 및 작동액은 예컨대 Chemistry and Technology of Lubricants; Mortier, R. M. 및 Orszulik, S. T. (편집자); 1992 Blackie and Son Ltd. for GB, VCH-publishers N.Y. for U.S., ISBN 0-216-92921-0, pg 208 이하 및 269 이하; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 제4판 1969, J. Wiley & Sons, New York, Vol. 13, pg 533 이하 (Hydraulic Fluids); Performance Testing of Hydraulic Fluids; R. Tourret and E.P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, on behalf of The Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 317 6; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., Fifth Completely revised Edition, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers for U.S. Vol. A15, pg 423 이하 (lubricants), Vol. A13, pg 165 이하 (hydraulic fluids) 중의 하나에 기재된 바와 같은 예컨대 무기 또는 합성 오일 또는 그의 혼합물을 기본으로 한다.
- [0248] 윤활제는 바람직하게는 무기 오일을 기본으로 하는 오일 및 그리스이다.
- [0249] 사용될 수 있는 다른 윤활제 그룹은 식물오일 또는 동물오일, 지방, 텔로우 및 왁스 또는 각각의 혼합물 또는 상술한 무기 또는 합성 오일과의 혼합물이다. 식물 오일 및 동물 오일, 지방, 텔로우 및 왁스는 예컨대 팜넛 오일, 야자유, 올리브유, 사탕무유 오일, 평지유, 아마인유, 땅콩유, 콩기름, 면실유, 해바라기유, 호박씨 오일, 코코넛오일, 옥수수 오일, 피마자 오일, 호두 오일 및 이들의 혼합물, 어유, 도살된 동물의 텔로우, 예컨대 소 텔로우, 우각유 및 뼈 지방 뿐만 아니라 이들의 변형된 에폭시화 및 술폰화 형태, 예컨대 에폭시화된 콩기름이다.
- [0250] 합성 윤활제의 예는 지방족 또는 방향족 카르복실레이트, 중합체 에스테르, 폴리알킬렌 옥사이드, 포스페이트, 폴리- α -올레핀 또는 실리콘, 이가 산과 일가 알코올의 디에스테르, 예컨대 디옥틸 세바케이트 또는 디노닐 아디페이트, 트리메틸올프로판과 일가 산 또는 이러한 산의 혼합물과의 트리에스테르, 예컨대 트리메틸올프로판 트리펠라르코네이트, 트리메틸올프로판 트리카프릴레이트 또는 이들의 혼합물, 펜타에리트리톨과 일가 산 또는 이러한 산의 혼합물과의 테트라에스테르, 예컨대 펜타에리트리톨 테트라카프릴레이트, 또는 일가 및 이가 산과 다가 알코올과의 착물 에스테르, 예컨대 트리메틸올프로판과 카프릴 및 세바스산 또는 이들의 혼합물과의 착물 에스테르를 기본으로 한다. 특히 적합한 것은 무기 오일이외에, 폴리- α -올레핀, 에스테르 기재 윤활제, 포스페이트, 글리콜, 폴리글리콜 및 폴리알킬렌 글리콜 및 이들과 물의 혼합물이다.
- [0251] 금속 절삭가공유 및 작동액은 윤활제에서 상기 기재한 바와 같은 동일 물질을 기준하여 제조될 수 있다. 이들은 흔히 상술한 물질과 물 또는 기타 액체의 유체이다.
- [0252] 화학식(I)의 중합체 화합물은 윤활제, 금속 절삭가공유 및 작동액에서 용이하게 용해될 수 있으므로 윤활제, 금속 절삭가공유 및 작동액에 대한 보조제로서 특히 적합하다.
- [0253] 본 발명의 조성물은 유리하게는 0.005 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 5.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.9 중량%의 화학식(I)의 중합체 화합물을 포함한다.
- [0254] 화학식(I)의 중합체 화합물은 원래 공지된 방식으로 윤활제에 혼합될 수 있다. 중합체 화합물은 친유성 용매, 예컨대 오일에서 즉시 용해될 수 있다. 이들은 추가적 보조제와 함께 사용되어 농축물을 제조하거나 또는 소위 첨가제 패키지를 제조할 수 있으며, 이것은 소비에 따라서 상응하는 윤활제에 대해 사용될 수 있는 농도로 희석될 수 있다.

- [0255] 윤활제, 금속 절삭가공유 및 작동액은 이들의 기본적 특성을 향상시키기 위하여 부가되는 추가의 첨가제를 더 함유할 수 있다. 이들 첨가제는 추가의 산화방지제, 금속 탈활성화제, 녹 억제제, 점도 지수 향상제, 점도강화제, 분산제, 세제, 기타 극압 첨가제, 마모방지 첨가제 및 마찰 감소제를 포함한다. 경우에 따라서, 이들 첨가제는 각각 상승적으로 작용하거나 또는 신규 중합체 화합물과 함께 상승적으로 작용할 수 있다. 이러한 첨가제는 약 0.01 내지 10.0 중량%의 양으로 통상 부가된다. 인- 또는 금속-함유 첨가제를 부가할 필요가 있는 경우, 이들 첨가제는 소량, 예컨대 약 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 바람직하게 부가된다.
- [0256] 본 발명의 바람직한 구체에는,
- [0257] a") 중합체 화합물(I) 또는 그의 혼합물(식중에서, X, A, B, Y, Z, x 및 y는 상기 정의한 바와 같음); 및
- [0258] b") 산화적, 열적 또는 광 유도 분해로부터 안정화된 중합체 물질을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0259] 이들 조성물에서, 중합체 화합물(I)의 함량은 0.01 내지 10 중량%, 예컨대 0.05 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 3.0 중량%, 특히 0.1 내지 2.0 중량% 이다.
- [0260] 중합체 물질로 혼입하는 것은 예컨대 중합체 화합물(I) 또는 혼합물 및 필요한 경우, 추가의 첨가제를 공지 방법에 따라 혼입하는 것에 의해 실시할 수 있다. 중합체 물질로의 혼입은 성형 작업 이전에 또는 용해되거나 분산된 중합체 화합물(I)을 중합체에 적용한 다음 필요에 따라 용매를 증발시키는 것에 의해 실시할 수 있다. 탄성중합체의 경우, 이들은 라티스로서 안정화될 수 있다. 또한 중합체 화합물(I)을 사용할 가능성은 고무 혼합물을 제조하는 동안 다른 통상적인 혼합물 성분과 함께 통상의 수법으로, 예컨대 뱅배리 믹서, 혼합 롤 유닛 또는 혼합 압출기에 의해 부가하는 것이다.
- [0261] 본 발명은 또한 화학식(I)의 중합체 화합물이 탄성중합체/중합체에 혼입되거나 및/또는 탄성중합체/중합체와 화학적으로 결합될 수 있는 조성물에 관한 것이다.
- [0262] 중합체 화합물(I) 또는 그의 혼합물은 안정화된 플라스틱에 대하여 2.5 내지 25.0중량%의 농도로 상기 화합물을 함유하는 마스터 배치 형태로 부가될 수 있다.
- [0263] 화학식(I)의 중합체 화합물은 이하의 방법에 의해 부가되는 것이 유리하다:
- [0264] • 유제 또는 분산제로서 (라티스 또는 유제 중합체);
- [0265] • 부가적 성분 또는 중합체 혼합물에서 혼합하는 동안 건조 혼합물로서;
- [0266] • 가공 장치(예컨대 압출기, 내부 혼합기 등)에 대한 직접적 부가에 의해;
- [0267] • 용액 또는 용융물로서.
- [0268] 신규 중합체 조성물은 다양한 형태로 이용되고 가공되어 필름, 섬유, 테이프, 성형 화합물 또는 프로필로서, 또는 도료 물질 또는 접착제 또는 퍼티용 결합제로서 다양한 산물을 생성할 수 있다.
- [0269] 안정화된 중합체의 예는 다음과 같다:
- [0270] 1. 모노올레핀 및 디올핀의 중합체 예컨대, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸펜트-1-엔, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔, 뿐만 아니라 시클로올레핀(예컨대, 시클로펜텐 또는 노르보르넨)의 중합체, 폴리에틸렌(선택적으로 교차 결합될 수 있음), 예컨대, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 측쇄 저밀도 폴리에틸렌(BLDPE).
- [0271] 폴리올레핀 즉, 앞 단락에서 예시된 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 다양하게, 특히 하기 방법에 의해 제조될 수 있다:
- [0272] a) 라디칼 중합 반응(정상적으로는 고압 및 고온하에서)
- [0273] b) 정상적으로는 주기율표의 IVb, Vb, VIb 또는 VIII 금속족 1이상을 포함하는 촉매를 사용하는 촉매 중합반응. 이같은 금속은 일반적으로 1이상의 리간드, 예컨대 π - 또는 σ -배위될 수 있는 산화물, 할로겐화물, 알코올레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알켄일 및/또는 아릴을 가진다. 이같은 금속 착물은 유리 형태이거나 기재(예컨대, 활성 염화 마그네슘, 염화 티탄(III), 알루미늄 또는 산화 실리콘)상에 고정될 수 있다. 이같은 촉매는 중합반응 매질에서 가용성 또는 불용성일 수 있다. 촉매는 중합반응에서 독립적으로 사용되거나 추가의 활성제(예컨대 금속이 주기율표 Ia, IIa 및/또는 IIIa족의 원소인 금속 알킬, 금속 수소화물, 금속 알킬 할로겐 화물, 금속 알킬 산화물 또는 금속 알킬옥산)가 사용될 수 있다. 활성제는 추가의 에스테르, 에테르, 아민 또

는 실릴 에테르기를 사용하여 편리하게 개질될 수 있다. 상기 촉매 시스템을 일반적으로 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ(DuPont), 메탈로센 또는 단자리 촉매(SSC)라고 칭한다.

[0274] 2. 1)이하에서 언급된 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, PP/HDPE, PP/LDPE) 및 다양한 형태의 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, LDPE/HDPE).

[0275] 3. 모노올레핀 및 디올레핀 서로간 또는 다른 비닐 단위체와의 공중합체, 예컨대 에틸렌-프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 이들의 혼합물, 프로필렌-부트-1-엔 공중합체, 프로필렌-이소부틸렌 공중합체, 에틸렌-부트-1-엔 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체, 에틸렌-메틸렌텐 공중합체, 에틸렌-헵텐 공중합체, 에틸렌-옥텐 공중합체, 프로필렌-부타디엔 공중합체, 이소부틸렌-이소프렌 공중합체, 에틸렌-알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-알킬 메타크릴레이트 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 및 이들과 일산화탄소와의 공중합체 또는 에틸렌-아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이오노머) 뿐만 아니라 에틸렌과 프로필렌 및 디엔(예컨대, 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴-노르보르넨)의 삼량체; 및 이같은 공중합체 간 그리고 이같은 공중합체와 상기 1)에서 언급한 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌-에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE-에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, LDPE-에틸렌-아크릴산 공중합체, LLDPE-에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, LLDPE-에틸렌-아크릴산 공중합체 및 교대의 또는 랜덤 폴리알킬렌-일산화탄소 공중합체 및 다른 중합체(예컨대, 폴리아미드)와 이들의 혼합물.

[0276] 4. 폴리알킬렌과 진분의 혼합물 및 수소화 변형체(예컨대, 점착제)를 포함하는 탄화수소 수지(예컨대 C₅-C₉).

[0277] 5. 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리(α -메틸스티렌).

[0278] 6. 스티렌 또는 α -메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴 유도체의 공중합체 예컨대, 스티렌-부타디엔, 스티렌-아크릴로니트릴, 스티렌-알킬 메타크릴레이트, 스티렌-부타디엔-알킬 아크릴레이트, 스티렌-부타디엔-알킬 메타크릴레이트, 스티렌-말레산 무수물, 스티렌-아크릴로니트릴-메틸 아크릴레이트; 스티렌 공중합체 및 다른 중합체의 고 충격강도 혼합물 예컨대, 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 삼량체; 및 스티렌의 블록 공중합체(예컨대, 스티렌-부타디엔-스티렌, 스티렌-이소프렌-스티렌, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 또는 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌).

[0279] 7. 스티렌 또는 α -메틸스티렌의 그래프트 공중합체, 예컨대 폴리부타디엔 상의 스티렌, 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체상의 스티렌; 폴리부타디엔상의 아크릴로니트릴(또는 메타크릴로니트릴) 및 스티렌; 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메틸 메타크릴레이트; 폴리부타디엔상의 스티렌 및 말레산 무수물; 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레이미드; 폴리부타디엔상의 스티렌 및 메타크릴산 또는 알킬 아크릴레이트; 에틸렌-프로필렌-디엔 삼합체상의 스티렌 및 아크릴로니트릴; 폴리알킬 아크릴레이트 또는 폴리알킬 메타크릴레이트상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 아크릴레이트-부타디엔 공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 뿐만 아니라 6)이하에 목록화된 공중합체와 이들의 혼합물, 예컨대 ABS, MBS, ASA 또는 AES 중합체로 공지된 공중합 혼합물.

[0280] 8. 할로젠-함유 중합체 예컨대, 폴리클로로프로펜, 염소화 고무, 염소화 또는 황염소화 폴리에틸렌, 에틸렌 및 염소화 에틸렌의 공중합체, 에피클로로히드린 동중- 및 공중합체, 특히 할로젠-함유 비닐 화합물의 중합체 예컨대, 폴리비닐 클로리드, 폴리비닐리덴 클로리드, 폴리비닐 플루오리드, 폴리비닐리덴 플루오리드, 뿐만 아니라 그들의 공중합체(예컨대, 비닐 클로리드/비닐리덴 클로리드, 비닐 클로리드/비닐 아세테이트 또는 비닐리덴 클로리드/비닐 아세테이트 공중합체).

[0281] 9. α , β -불포화산 및 이들의 유도체로 부터 유도된 중합체 예컨대, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트; 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴 (부틸 아크릴레이트로 충격 변형됨).

[0282] 10. 9)이하에서 언급된 단위체의 서로간의 또는 다른 불포화 단위체와의 공중합체 예컨대, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-알콕시알킬 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴-비닐 할리드 공중합체 또는 아크릴로니트릴-알킬 메타크릴레이트-부타디엔 삼량체.

[0283] 11. 불포화 알코올 및 아민 또는 아실 유도체 또는 이들의 아세탈로 부터 유도된 중합체 예컨대, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 스테아레이트, 폴리비닐 벤조에이트, 폴리비닐 말레이이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리알릴 프탈레이트 또는 폴리알릴 멜라민; 뿐만 아니라 상기 1)에서 언급된 올레핀과 그들의 공중합체.

- [0284] 12. 폴리프로필렌 옥시드, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리알킬렌 글리콜과 같은 환형 에테르의 동중중합체 및 공중합체 또는 이들과 비스글리시딜 에테르의 공중합체.
- [0285] 13. 폴리옥시메틸렌 및 공단위체로 에틸렌 옥시드를 포함하는 폴리옥시메틸렌과 같은 폴리아세탈; 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 MBS로 개질된 폴리아세탈.
- [0286] 14. 폴리페닐렌 옥시드 및 술피드, 및 스티렌 중합체 또는 폴리아미드와 폴리페닐렌 옥시드의 혼합물.
- [0287] 15. 한편으로는 히드록시-말단 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리부타디엔 및 또 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 뿐만 아니라, 이들의 전구물질로부터 유도된 폴리우레탄.
- [0288] 16. 디아민 및 디카르복시산 및/또는 아미노카르복시산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드 예컨대, 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 11, 12, m-크실렌 디아민 및 아디프산으로부터 개시된 방향족 폴리아미드; 변형제로 탄성 중합체를 포함하거나 포함하지 않는 헥사메틸렌디아민 및 이소프탈산 및/또는 테레프탈산으로부터 제조된 폴리아미드 예컨대, 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드; 및 전술한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 그래프티드 탄성중합체의 블록 공중합체; 또는 전술한 폴리아미드와 폴리에테르(예컨대, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리테트라메틸렌 글리콜)의 블록 공중합체; 뿐만 아니라 EPDM 또는 ABS로 개질된 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 공정(RIM 폴리아미드 시스템)중에 축합된 폴리아미드.
- [0289] 17. 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드 및 폴리벤즈이미다졸.
- [0290] 18. 디카르복시산 및 디알코올 및/또는 히드록시카르복시산 또는 이에 해당하는 락톤의 폴리에스테르 예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올시클로헥산 테레프탈레이트 및 폴리히드록시벤조에이트 뿐만아니라, 히드록시-말단 폴리에테르로부터 유도된 블록 코폴리에테르 에스테르; 또한 폴리카르보네이트 또는 MBS로 개질된 폴리에스테르.
- [0291] 19. 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트.
- [0292] 20. 폴리술폰, 폴리에테르 술폰 및 폴리에테르 케톤.
- [0293] 21. 한편으로는 알데히드로부터 또 다른 한편으로는 페놀, 우레아 및 멜라민으로부터 유도된 교차결합한 중합체 예컨대, 페놀/포름알데히드 수지, 우레아/포름알데히드 수지 및 멜라민/포름알데히드 수지.
- [0294] 22. 건조 및 비건조 알키드 수지.
- [0295] 23. 가교제로 다가 알코올 및 비닐 화합물 그리고 저가연성인 그들의 할로젠-함유 변형체와 함께 포화 및 불포화 디카르복시산의 코폴리에스테르로부터 유도된 불포화 폴리에스테르 수지.
- [0296] 24. 치환 아크릴레이트, 예컨대 에폭시 아크릴레이트, 우레탄 아크릴레이트 또는 폴리에스테르 아크릴레이트로부터 유도된 교차결합성 아크릴 수지.
- [0297] 25. 멜라민 수지, 우레아 수지, 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 폴리이소시아네이트 또는 에폭시 수지로 교차결합된 알키드 수지, 폴리에스테르 수지 및 아크릴레이트 수지.
- [0298] 26. 지방족, 지환족, 이중 원자 고리 또는 방향족 글리시딜 화합물로부터 유도된 교차결합한 에폭시 수지 예컨대, 가속제와 함께 또는 가속제 없이 무수물 또는 아민 등의 통상의 경화제와 교차결합한 비스페놀 A 및 비스페놀 F의 디글리시딜 에테르의 생성물.
- [0299] 27. 천연 중합체 예컨대, 셀룰로오스, 고무, 젤라틴 및 화학적으로 개질된 이들의 동족 유도체 예컨대, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피온에이트 및 셀룰로오스 부티레이트 또는 메틸 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 에테르; 뿐만 아니라 로진 및 그들의 유도체.
- [0300] 28. 전술한 중합체의 혼합물(복혼합물) 예컨대, PP/EPDM, 폴리아미드/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR,
- [0301] 29. POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.
- [0302] 30. 천연 또는 합성 고무의 수성 유제 예컨대, 카르복시화 스티렌-부타디엔 공중합체의 천연 라텍스 또

는 라티스.

[0303]

31. 순수한 단위체 화합물 또는 이들 화합물의 혼합물인 천연 및 합성 유기 물질 예컨대, 광물질유, 동물성 및 식물성 지방, 오일 및 왁스, 또는 합성 에스테르(예;프탈레이트, 아디페이트, 포스페이트 또는 트리멜리테이트) 및 다양한 중량비의 광물질유와 합성 에스테르와의 혼합물을 기본으로 한 오일, 지방 및 왁스, 예컨대 스피닝 조성물로 사용되는 물질, 뿐만 아니라 이같은 물질의 수성 유제.

[0304]

본 발명은 또한 산화적, 열적 및/또는 광 유도 분해로부터 안정화시킬 중합체 물질, 1개 이상의 중합체 화합물(I) 및 중합체 조성물에서 통상적으로 존재하는 첨가제를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0305]

이러한 첨가제는 히드록시페닐벤조트리아졸, 히드록시페닐벤조페논, 옥살아미드 및 히드록시페닐-s-트리아진 계열로부터 선택된 UV 흡수제 또는 광 안정화제에 소량 부가될 수 있다. 특히 적합한 것은 소위 입체장애 아민(HALS), 예컨대 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진 또는 2-히드록시페닐-2H-벤조트리아졸 유형의 군으로부터 선택된 광 안정화제이다. 2-(2-히드록시페닐)-1,3,5-트리아진 유형의 광 안정화제의 예는 특허문헌, US-A-4 619 956호, EP-A-434 608호, US-A-5 198 498호, US-A-5 322 868호, US-A-5 369 140호, US-A-5 298 067호, WO-94/18278호, EP-A-704 437호, GB-A-2 297 091호 또는 WO-96/28431호로부터 공지되어 있다.

[0306]

상기 조성물은 또한 부가적 첨가제, 예컨대 탄산칼슘, 실리케이트, 유리 또는 유리 섬유 물질, 활석, 카올린, 운모, 황산바륨, 금속 산화물 및 수산화물, 카본 블랙, 흑연, 분말화된 나무 및 기타 천연 생성물의 분말화되거나 섬유상 물질, 합성 섬유, 가소제, 윤활제, 유화제, 안료, 유동 보조제, 촉매, 광학증백제, 난연제, 대전방지제 및 발포제 등의 충전제를 더 함유할 수 있다.

[0307]

상기 조성물은 상술한 통상의 첨가제 및 조성물의 단량체 함량을 기준하여 0.01 내지 99.9중량%, 바람직하게는 0.1 내지 95 중량%, 특히 1.0 내지 90.0 중량%, 더욱 특히 5.0 내지 80.0 중량% 농도의 중합체 또는 올리고머 성분을 함유할 수 있다.

[0308]

따라서 본 발명은 산화적, 열적 및/또는 광 유도 분해로부터 안정화된 중합체 물질 및 1개 이상의 중합체 화합물(I)을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

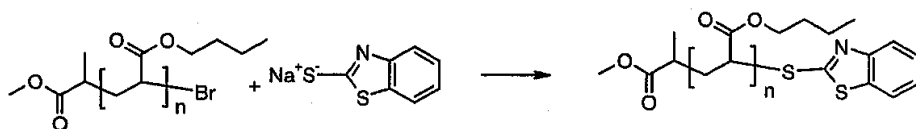
실시예

[0309]

이하 실시예는 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0310]

실시예 1



[0311]

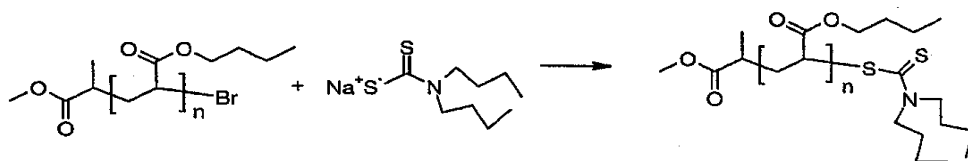
[0312]

10 ml 톨루엔에 브롬 말단의 ATRP 중합체 폴리-n-부틸 아크릴레이트^{*)} 3.7 g (약 3.9 밀리몰)이 용해된 용액에 0.7 g(4 밀리몰)의 2-머캅토벤조티아졸 및 약 0.1 g의 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB)를 부가하였다. 2 ml의 2M NaOH를 부가한 후, 상기 반응 혼합물을 70℃에서 1시간 동안 교반하였다. 이 용매를 증류시키고 50 ml의 톨루엔을 부가하며 다시 증류시켰다. 70℃에서 4시간 동안 더 가열한 후, 조 생성물을 50 ml 헥산에 용해시키고, 1M NaOH 및 물로 세척한 다음 1M HCl로 산성화시킨 다음 추가의 물(>pH 5-6)로 세척하고, 여과하며 감압(0.05 밀리바)에서 농축시키고 100℃에서 건조시켰다. 3.7 g의 투명한 황색 오일을 수득하였다. n_{20}^D 1.4911; 원소분석 62.90% C, 8.69% H, 1.06% N, 5.00% S, 잔류 Br < 30 ppm Br.

[0313]

^{*)}저분자량 폴리-n-부틸아크릴레이트는 WO 00/18807호(예컨대 실시예 2b)에 기재된 방법에 따라 ATRP에 의해 제조하며 다음의 상세 데이터를 갖는다: M_n : 960; PDI 1.20; n_{20}^D : ~6.2.

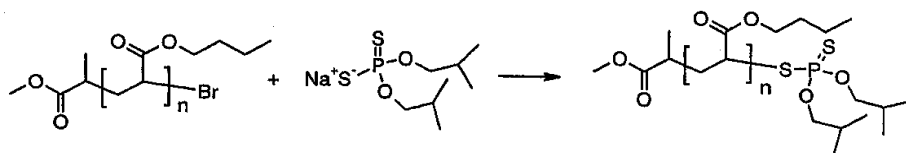
[0314] 실시예 2



[0315]

[0316] 10 ml 톨루엔에 나트륨 디-n-부틸-디티오카르바메이트 1.2 g(5 밀리몰)이 용해된 용액을 실시예 1에 사용된 브롬 종료 ATRP 중합체 폴리-n-부틸 아크릴레이트 (WO 00/18807호, 실시예 2b) 3.7 g(약 3.9 밀리몰)에 부가하였다. 감압하의 65℃에서 1시간 또 70℃에서 3시간 동안 교반한 후, 용매를 제거하고 조 생성물을 30 ml 헥산에 용해시키고, 물로 세척하며, 1M HCl에 의해 산성화시키며 또 물(→ pH 5-6)을 이용하여 세척하였다. 유기 용액을 여과하고, 감압(약 0.05 밀리바)하에서 농축시키며 또 100℃에서 건조시켰다. 3.9 g의 투명한 황색 오일(이론치의 95%)을 수득하였다; n_{20}^D : 1.4787; 원소분석: 63.08% C, 9.58% H, 1.06% N, 4.92% S, 잔류 Br < 30 ppm.

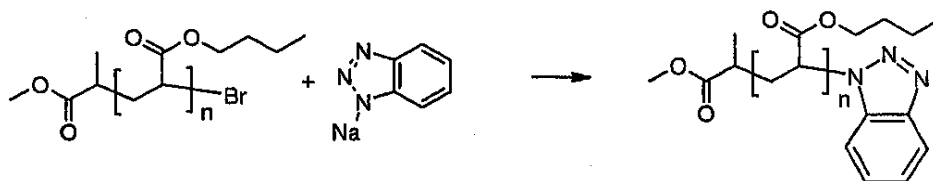
[0317] 실시예 3



[0318]

[0319] 실시예 1에서 사용된 10 ml 톨루엔에 브롬 말단의 ATRP 중합체 폴리-n-부틸 아크릴레이트(WO 00/18807, 실시예 2b) 3.7 g (약 3.9 밀리몰)이 용해된 용액에 1.0 g(4 밀리몰)의 증류된 디이소부틸디티오인산 및 약 0.1 g의 TBAB를 부가하였다. 2 ml의 2M NaOH를 부가한 후, 그 유제를 60℃에서 2시간 동안 교반하였다. 감압하에서 용매를 증류시켰다. 잔류물을 70℃에서 4시간 동안 교반하고, 헥산에 용해시키며 물로 세척한 다음 1M HCl을 사용하여 산성화시킨 다음 물을 사용하여 중성으로 세척하고, 여과하며 감압(0.05 밀리바)하에서 농축시키며 또 100℃에서 건조시켰다. 4.2 g의 투명한 황색 오일(이론치의 95%)을 수득하였다; n_{20}^D 1.4708; 원소분석 60.30% C, 9.58% H, 2.16% N, 4.51% S, 잔류 Br < 360 ppm.

[0320] 실시예 4

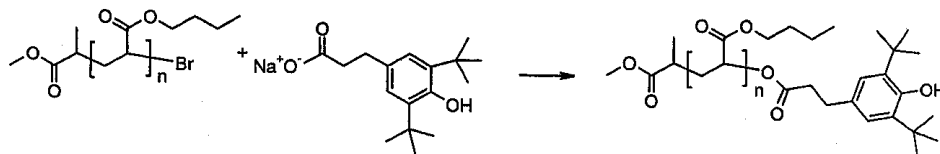


[0321]

[0322] 20 ml 톨루엔에 브롬 말단의 ATRP 중합체 폴리-n-부틸 아크릴레이트^{*)} 6.9 g (약 5.0 밀리몰)이 용해된 용액에 0.9 g(7.5 밀리몰)의 벤조트리아졸 및 0.1 g의 TBAB를 부가하였다. 3.8 ml의 2M NaOH를 부가한 후, 상기 반응 혼합물을 70℃에서 2시간 동안 교반하였다. 감압하에서 용매를 증류시켰다. 50ml의 부가적 톨루엔을 부가한 후, 용매를 다시 증류시켰다. 70℃에서 3시간 동안 더 가열한 후, 조 생성물을 50 ml 헥산에 용해시키고, 물로 세척한 다음 여과하고, 감압(약 0.05 밀리바)하에서 농축시키고 또 100℃에서 건조시켰다. 5.5 g의 투명한 황색 오일을 수득하였다. n_{20}^D 1.4759; 원소분석 64.69% C, 8.99% H, 2.71% N, 70 ppm Br만이 남음.

[0323] ^{*)}저분자량 폴리-n-부틸아크릴레이트는 WO 00/18807호(예컨대 실시예 2b)에 기재된 방법에 따라 ATRP에 의해 제조하며 다음의 상세 데이터를 갖는다: M_n : 1380, n_{20}^D : ~9.5.

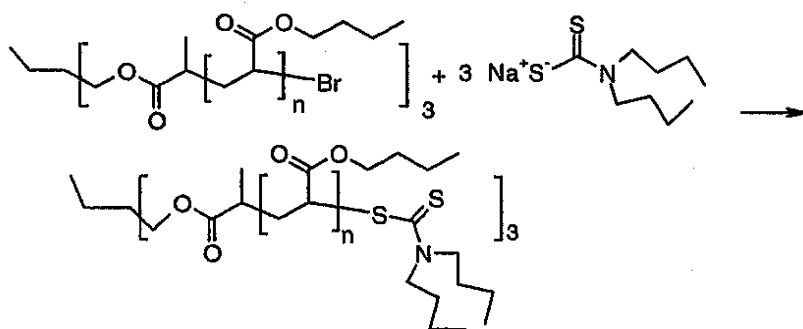
[0324] 실시예 5



[0325]

[0326] 실시예 4에서 사용된 20 ml 톨루엔에 브롬 말단의 ATRP 중합체 폴리-n-부틸 아크릴레이트(WO 00/18807, 실시예 2b) 6.9 g (약 5.0 밀리몰)이 용해된 용액에 2.1 g(7.5 밀리몰)의 나트륨 3-(2,6-디-삼차부틸-1-히드록시페닐)-프로피오네이트 및 0.1 g의 TBAB를 추가하였다. 5.1 ml의 2M NaOH를 추가한 후, 그 반응 혼합물을 70℃에서 1시간 동안 교반하였다. 감압하에서 용매를 증류시켰다. 50 ml의 톨루엔을 추가하고 용매를 다시 증류시킨 후, 세번 켜의 50 ml 톨루엔 및 10 ml 무수 디메틸포름아미드를 추가하고 감압하, 약 80℃에서 3.5 시간 동안 증류시켰다. 조 생성물을 50 ml의 헥산에 용해시키고, 물, 1N NaOH, 1N HCl 및 염수로 세척한 다음, 여과하고, 감압(약 0.05 밀리바)하에서 농축시키며 또 100℃에서 건조시켰다. 5.2 g의 투명한 황색 오일을 수득하였다; n_{20}^D 1.4737; 원소분석 66.28% C, 9.36% H, 잔류 Br < 41 ppm.

[0327] 실시예 6



[0328]

[0329] 트리-브롬 말단의 ATRP 중합체 폴리-n-부틸 아크릴레이트^{*)} 7.1 g (약 3.0 밀리몰)에, 40 ml 톨루엔에 3.3 g(13.5 밀리몰)의 나트륨 디-n-부틸-디티오카르바메이트가 용해된 용액을 추가하였다. 70℃에서 1시간 및 감압의 70℃에서 2시간 교반하고 용매를 증류시킨 후, 조 생성물을 100 ml의 톨루엔에 용해시키고, 물로 세척한 다음 1M HCl을 사용하여 산성화시키고 또 물에 의해 세척(→ pH 5-6)하였다. 유기 용액을 여과하고, 감압(약 0.05 밀리바)하에서 농축시키며 또 100℃에서 건조시켰다. 7.3 g의 투명한 황색 오일(이론치의 90%)을 수득하였다. n_{20}^D 1.4913; 원소분석 61.74% C, 9.17% H, 1.49% N, 6.73% S, 잔류 Br < 940 ppm.

[0330] ^{*)} 저분자량 트리-브롬 말단의 폴리-n-부틸아크릴레이트는 WO 20/0043344호(예컨대 실시예 5a)에 기재된 방법에 따라 ATRP에 의해 제조하며 다음의 상세 데이터를 갖는다: M_n : 2380, n_{20}^D : ~4.9.

[0331] 실시예 7

[0332] 마모방지 시험: 마모방지 첨가제로서 적합성을 시험하기 위하여, Shell four-ball 시험기를 이용한 표준 방법 ASTM D-2783-81을 적용하였다. 사용된 기본 오일은 VG46 무기 오일이며, 여기에 상기 실시예에 따른 시험 화합물을 하기 표에 지시된 양으로 추가하였다.

[0333] 평균 마모 자국 직경 WSD (mm)는 1 시간 작동한 후 40 kg 하중에서 1440 rpm으로 결정하였다. 얻은 결과는 하기 표에 게재되어 있다.

[0334] 표

실시에의 화합물	첨가제 양 [중량%]	<u>WSD [mm]</u>
베이스 오일		0.82
1	1.0	0.47
2	1.0	0.48
3	1.0	0.52

[0335]