



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년05월17일  
 (11) 등록번호 10-1979576  
 (24) 등록일자 2019년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 64/34 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C08G 64/34 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2018-7002770(분할)  
 (22) 출원일자(국제) 2009년05월27일  
 심사청구일자 2018년02월27일  
 (85) 번역문제출일자 2018년01월29일  
 (65) 공개번호 10-2018-0014844  
 (43) 공개일자 2018년02월09일  
 (62) 원출원 특허 10-2010-7028573  
 원출원일자(국제) 2009년05월27일  
 심사청구일자 2014년03월12일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2009/045216  
 (87) 국제공개번호 WO 2009/148889  
 국제공개일자 2009년12월10일  
 (30) 우선권주장  
 12/129,106 2008년05월29일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 EP0561078 B1  
 WO2007067965 A2  
 EP1238991 A2  
 JP2006241247 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 사우디 아랍코 테크놀로지스 컴퍼니  
 사우디 아라비아 다란 31311 사서함 62  
 (72) 발명자  
 알랜 스코트 디.  
 미국 14850 뉴욕주 이타카 노쓰 티투스 애비뉴  
 442  
 (74) 대리인  
 장훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

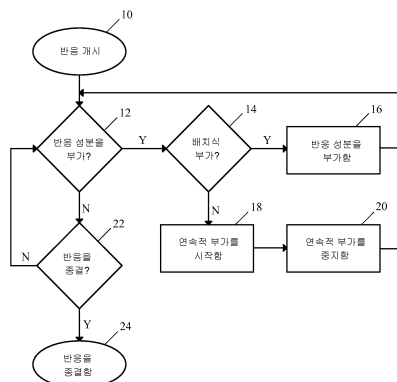
심사관 : 김동원

**(54) 발명의 명칭 폴리머 및 그 조성물의 분자량 분포 제어방법**

**(57) 요약**

축매, 공축매 및/또는 사슬 이동제는 부가증합 반응의 개시 이후의 시점에서 부가되어, 최초의 반응 혼합물 중에 성분들 모두를 가진 경우에 비해 넓어진 분자량 분포를 가진 폴리머 생성물을 생산한다. 축매, 공축매 또는 사슬 이동제는 반응에 불연속적으로 혹은 연속적으로 부가되어 이중 모드, 3중 모드, 또는 그 외 넓어진 분자량 분포를 가진 생성물을 생산할 수 있다

**대표도 - 도1**



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

미리 정해놓은 분자량 분포를 가지는 부가중합 반응 생성물의 생산 방법에 의해 제조된 생성물로서, 상기 방법은,

- a) 반응을 개시하기 위한 하나 이상의 반응성분의 종류 및 양을 결정하는 단계;
- b) 상기 반응에 대한 하나 이상의 속도 상수를 사용하여 상기 반응의 개시 시점 후 1회 이상의 별개의 시점에서 상기 반응에 부가하고자 하는 하나 이상의 반응성분의 하나 이상의 부가량을 계산하는 단계;
- c) 상기 개시 시점에서 상기 반응성분으로 상기 반응을 개시하는 단계; 및
- d) 상기 개시 시점 후 반응 시간 동안 상기 반응에 상기 반응성분을 부가하는 단계를 포함하고, 상기 반응성분은
  - a) 하나 이상의 촉매;
  - b) 하나 이상의 공촉매; 및
  - c) 하나 이상의 가역적 사슬 이동제로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응성분 중 하나 이상을 포함하며,

상기 부가중합 반응의 생성물은, 최초의 반응 혼합물 중에 상기 반응 성분 모두를 갖는 방법에 의해 제조된 생성물에 비해 넓어진 분자량 분포를 특징으로 하는 폴리카아보네이트인,

미리 정해놓은 분자량 분포를 가지는 부가중합 반응 생성물의 생산 방법에 의해 제조된 생성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 부가중합은 이산화탄소와 에폭시드의 공중합인, 생성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 부가중합은 이산화탄소와 프로필렌옥시드의 공중합인, 생성물.

**청구항 4**

부가중합 반응의 생성물의 분자량 분포를 제어하는 방법에 의해 제조된 생성물로서, 상기 방법은

- a) 개시시점에서 부가중합 반응을 개시하는 단계; 및
- b) 상기 개시시점 후 1회 이상의 별개의 시점에서 상기 반응에 하나 이상의 반응성분을 부가하는 단계를 포함하고, 상기 반응성분은
  - a) 하나 이상의 촉매;
  - b) 하나 이상의 공촉매; 및
  - c) 하나 이상의 가역적 사슬 이동제로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응성분 중 하나 이상을 포함하며,

상기 부가중합 반응의 생성물은, 최초의 반응 혼합물 중에 상기 반응 성분 모두를 갖는 방법에 의해 제조된 생성물에 비해 넓어진 분자량 분포를 특징으로 하는 폴리카아보네이트인,

부가중합 반응의 생성물의 분자량 분포를 제어하는 방법에 의해 제조된 생성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서,  
상기 부가중합은 이산화탄소와 에폭시드의 공중합인, 생성물.

**청구항 6**

제4항에 있어서,  
상기 부가중합은 이산화탄소와 프로필렌옥시드의 공중합인, 생성물.

**청구항 7**

부가중합 반응의 폴리카아보네이트 생성물의 분자량 분포를 제어하는 방법에 의해 제조된 생성물로서, 상기 방법은

- a) 개시시점에서 부가중합 반응을 개시하는 단계; 및
- b) 상기 개시시점 후 1회 이상의 별개의 시점에서 상기 반응에 하나 이상의 반응성분을 추가하는 단계를 포함하며,

상기 부가중합 반응의 생성물은, 최초의 반응 혼합물 중에 상기 반응 성분 모두를 갖는 방법에 의해 제조된 생성물에 비해 넓어진 분자량 분포를 특징으로 하는 폴리카아보네이트인,

부가중합 반응의 폴리카아보네이트 생성물의 분자량 분포를 제어하는 방법에 의해 제조된 생성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서,  
상기 반응성분은

- a) 하나 이상의 촉매;
- b) 하나 이상의 공촉매; 및
- c) 하나 이상의 사슬 이동제로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응성분 중 하나 이상을 포함하는, 생성물.

**청구항 9**

제1항, 제4항 및 제8항 중의 어느 한 항에 있어서,  
상기 촉매는

- a) 알루미늄계 촉매;
- b) 망간계 촉매;
- c) 크롬계 촉매;
- d) 코발트계 촉매;
- e) 이트륨계 촉매;
- f) 아연계 촉매;
- g) 카드뮴계 촉매; 및
- h) 니켈계 촉매

로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속계 촉매 중 하나 이상을 포함하는, 생성물.

**청구항 10**

제7항에 있어서,

상기 부가중합은 이산화탄소와 에폭시드의 공중합인, 생성물.

**청구항 11**

제7항에 있어서,

상기 부가중합은 이산화탄소와 프로필렌옥시드의 공중합인, 생성물.

**청구항 12**

제1항, 제4항 및 제7항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 방법이 상기 반응이 중지되는 종결 시간 전에 사슬 종결제를 부가하는 단계를 추가로 포함하는, 생성물.

**청구항 13**

제1항, 제4항 및 제7항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 반응성분은 하나 이상의 별개의 단계로 상기 반응에 부가되는, 생성물.

**청구항 14**

제1항, 제4항 및 제7항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 반응성분은 단일 단계로 부가되어, 상기 생성물의 분자량 분포가 이중 모드인, 생성물.

**청구항 15**

제1항, 제4항 및 제7항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 반응성분은 2단계로 부가되어, 상기 생성물의 분자량 분포가 삼중 모드인, 생성물.

**청구항 16**

제1항, 제4항 및 제7항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 반응성분은 일정하거나 변화하는 비율로 하나 또는 복수 개의 기간 동안 상기 반응에 연속적으로 부가되는, 생성물.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 연속 부가의 비율은 시간과 함께 변하는 것인, 생성물.

**청구항 18**

제1 단일 배치식 중합의 제1 부가 중합체 생성물을 포함하는 폴리머 생성물로서,

상기 제1 부가 중합체 생성물은 제2 단일 배치식 중합의 제2 부가 중합체 생성물과는 상이한 분자량 분포를 가지는데, 이들의 반응 조건이, 상기 제1 부가 중합체 생성물을 위한 반응 성분은 반응을 개시한 후 1회 이상의 별개의 시점에서 부가되는 반면에, 상기 제2 부가 중합체 생성물을 위한 모든 반응성분은 상기 제2 부가 중합체 생성물의 중합 반응의 시작점 또는 종점에서 부가되는 점을 제외하고는 동일한 것을 특징으로 하는, 폴리머 생성물.

**청구항 19**

제18항에 있어서,

상기 제1 부가 중합체 생성물이 폴리카아보네이트 생성물인, 폴리머 생성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 관련 출원에 대한 교차 참조
- [0002] 본 출원은 2008년 5월 29일에 출원한 미국특허출원 제12/129,106호 (발명의 명칭: "폴리머 및 그 조성물의 분자량 분포 제어방법")에 개시되어 있는 하나 이상의 발명에 대한 우선권을 주장한다. 상기 출원은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0003] 기술 분야
- [0004] 본 발명은 부가중합 분야에 관한 것이다. 보다 특정하게, 본 발명은 부가 중합 생성물의 분자량을 제어하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0005] 중부가(polyaddition) 및 사슬성장 중합으로도 알려져 있는 부가중합은, 성장하는 폴리머 사슬 상에 단량체 단위를 단계적으로 부가함에 의해 일어난다. 부가중합은 3개의 뚜렷이 구별되는 단계로 일어난다. 각각의 사슬은 우선 개시되고, 이어서 전파되며 최종적으로 종결된다. 단량체 단위의 단계적 부가를 통해 중합이 일어나므로, 과량의 단량체가 존재한다고 가정할 때, 폴리머 사슬의 평균 분자량은 주어진 초기 반응 조건에 대하여 반응 시간과 함께 선형적으로 증가한다.
- [0006] 부가중합에 의해 형성된 폴리머는, 폴리올레핀, 폴리카아보네이트, 폴리에스테르 및 폴리에테르를 포함한다. 부가 중합체의 예는 폴리에틸렌 (PE), 폴리프로필렌 (PP), 폴리(비닐클로라이드) (PVC), 폴리스티렌 (PS), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐아세테이트) (PVA), 폴리(메틸메타크릴레이트) (PMMA), 폴리(비닐아세테이트) (PVA), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리(시클로헥센 카아보네이트) (PCHC), 폴리(에틸렌 카아보네이트) (PEC), 폴리(프로필렌카아보네이트) (PPC), 및 폴리(프로필렌옥사이드) (PPO)를 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0007] 원용에 의해 본 명세서에 통합되는, Coates 및 Moore의 *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 제6618-6639면 (2004)는 부가중합에 의한 이산화탄소와 에폭시드의 공중합을 위한 촉매를 개괄하고 있다. 이러한 금속계 촉매는 알루미늄계 촉매, 망간계 촉매, 크롬계 촉매, 코발트계 촉매, 이트륨계 촉매, 아연계 촉매, 카드뮴계 촉매, 및 니켈계 촉매를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 모두 원용에 의해 본 명세서에 통합되는, Qin 등의 *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42, 제5484-5487면 (2003), Cohen 등의 *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 제10869-10878면 (2005) 및 Coates 등에게 허여된 미국특허 제7,304,172호는, 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 공중합을 위한 코발트 촉매를 개시하고 있다. 모두 원용에 의해 본 명세서에 통합되는, Coates 등의 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 제6618-6639면 (2004) 및 Coates 등에게 허여된 미국특허 제6,133,402호는 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 공중합을 위한 아연계 촉매 및 그 외 금속계 촉매를 개시하고 있다.
- [0008] 촉매의 단독 사용에 비해, 중합속도를 올리고 잠재적으로는 반응압력과 반응온도를 감소시킬 수 있도록 하기 위하여 부가중합에 있어 촉매와 함께 하나 이상의 공촉매를 사용할 수 있다. 또한, 공촉매는 중합반응의 입체 선택성 또는 위치 선택성을 향상시킬 수 있다. Coates 등은 (미국특허 제7,304,172호) 알킬렌 옥사이드와 이산화탄소의 공중합을 위한 코발트 촉매와 함께 사용하기 위한 공촉매로서, 비스(트리페닐포스핀)이미늄 클로라이드, 비스(트리페닐포스핀)이미늄 펜타플루오로벤조에이트, 테트라페닐포스포늄 브로마이드, 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 테트라-n-부틸암모늄 클로라이드, 트리에틸아민, 및 트리옥틸아민을 개시하고 있다.
- [0009] 부가중합 반응에 유의한 다른 영향을 주지 않으면서, 생성물의 평균 분자량을 감소시키기 위해 촉매와 함께 가역적 사슬 이동제(reversible chain transfer agent)를 사용할 수 있다. Coates 등은 (미국특허 제7,304,172호) 프로필렌옥사이드와 이산화탄소의 공중합을 위해 코발트 촉매와 함께 사용하기 위한 가역적 사슬 이동제로서, 펜타플루오로벤조산과 같은 카르복시산, 메탄올과 같은 알코올, 디카르복시산, 디올, 다가산(poly acid), 다가 알코올(polyol), 및 소디움 펜타플루오로벤조에이트와 같은 이들의 탈프로톤화된(deprotonated) 형태물을 개시하고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 발명의 개요

[0011] 촉매, 공촉매 및/또는 사슬 이동제가 부가중합 반응의 개시 후의 시점에서 첨가되어, 최초의 반응 혼합물 중에 모든 성분들을 가진 경우에 비하여 넓어진 분자량 분포를 가진 폴리머 생성물을 생산한다. 이중 모드(bimodal), 3중 모드(trimodal), 또는 그 외 넓어진 분자량 분포를 가진 생성물을 생산하기 위해 촉매, 공촉매 또는 사슬 이동제가 반응에 불연속적으로 혹은 연속적으로 부가될 수 있다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 본 발명의 제1 구현예의 방법은 부가중합 반응의 생성물의 분자량 분포를 제어한다. 상기 방법은 개시 시점에서 부가중합 반응을 개시하는 단계 및 상기 개시 시점 후 적어도 하나의 반응 시간 동안 적어도 하나의 반응성분을 반응에 부가하는 단계를 포함한다. 상기 반응성분은 하나 이상의 촉매, 하나 이상의 공촉매, 하나 이상의 가역적 사슬 이동제, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0013] 본 발명의 제2 구현예의 방법은, 부가중합 반응의 폴리카아보네이트 생성물의 분자량 분포를 제어한다. 상기 방법은, 개시 시점에서 부가중합 반응을 개시하는 단계 및 상기 개시 시점 후 적어도 하나의 반응 시간 동안 적어도 하나의 반응성분을 반응에 부가하는 단계를 포함한다.

[0014] 본 발명의 제3 구현예의 방법은, 미리 정해놓은 분자량 분포를 가지는 부가중합 반응 생성물을 생산한다. 상기 방법은, 반응의 초기 조건을 결정하는 단계 및 반응에 대한 하나 이상의 속도 상수를 사용하여, 반응의 개시 시점 후의 하나 이상의 반응 시간 동안 반응에 부가하고자 하는 하나 이상의 반응성분의 하나 이상의 부가량을 계산하는 단계를 포함한다. 또한, 상기 방법은 개시 시점에서 상기 초기 조건으로 반응을 개시하는 단계 및 반응 시간 동안 상기 반응성분을 반응에 부가하는 단계를 포함한다. 상기 반응성분은 하나 이상의 촉매, 하나 이상의 공촉매, 하나 이상의 가역적 사슬 이동제, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0015] 본 발명의 제4 구현예에서, 폴리머 생성물은 단일 배치식(single batch) 중합의 제1 부가 중합체 생성물을 포함한다. 상기 제1 부가 중합체 생성물은, 중합 반응 중에 생성된 제2 부가 중합체 생성물과는 다른 분자량 분포를 가지며, 여기서 상기 제2 부가 중합체 생성물의 모든 반응성분은 상기 제2 부가 중합체 생성물의 중합 반응의 시작점 또는 종점에서 부가된다.

**발명의 효과**

[0016] 촉매, 공촉매 및/또는 사슬 이동제가 부가중합 반응의 개시 후의 시점에서 첨가되어, 최초 반응 혼합물 중에 모든 성분들을 가진 경우에 비하여 넓어진 분자량 분포를 가진 폴리머 생성물을 제공한다.

**도면의 간단한 설명**

[0017] 도 1은 본 발명의 일 구현예에서 폴리머를 합성하는 방법을 보여준다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 발명의 상세한 기술

[0019] 여기서 사용된 바의 부가중합은, 성장하는 폴리머 사슬에 단량체 단위를 개별적으로 부가하도록 단계적 방식으로 일어나 생성물의 평균 분자량이 주어진 반응 조건에 대하여 시간과 함께 대략 선형적으로 증가하는 임의의 중합 반응을 포함한다.

[0020] 본 발명의 방법과 함께 사용하기 위한 부가중합은, 폴리올레핀, 폴리카아보네이트, 폴리히드록시알카노에이트 및 폴리에테르를 합성하기 위한 중합을 포함하나 이에 제한되지 않으며, 이들 중합체들의 예는 폴리에틸렌 (PE), 폴리프로필렌 (PP), 폴리부틸렌, 폴리이소부틸렌, 폴리(비닐 클로라이드) (PVC), 폴리스티렌 (PS), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐아세테이트) (PVA), 폴리(메틸메타크릴레이트) (PMMA), 폴리(비닐아세테이트) (PVA), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리(시클로헥센 카아보네이트) (PCHC), 폴리(에틸렌 카아보네이트) (PEC), 폴리(프로필렌카아보네이트) (PPC), 및 폴리(프로필렌옥사이드) (PPO)를 포함한다. 본 발명의 방법은 임의의 부가중합을 위해 사용될 수 있으나, 특정 구현예에서, 중합은 이산화탄소와 에폭시드의 공중합이다. 일 구현예에서, 중합은 프로필렌옥사이드와 이산화탄소의 공중합이다.

[0021] 여기서 사용된 바의 촉매는 화학 반응에서 소비되는 일 없이 중합의 반응속도를 높이는 임의의 화학 잔기를 포함한다. 본 발명의 방법과 함께 사용하기 위한 촉매는 알루미늄계 촉매, 망간계 촉매, 크롬계 촉매, 코발트계 촉매, 이트륨계 촉매, 아연계 촉매, 카드뮴계 촉매, 및 니켈계 촉매를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 본

발명의 방법은 임의의 부가중합을 위한 모든 촉매와 함께 사용될 수 있으나, 특정 구현예에서, 상기 촉매는 이산화탄소와 에폭시드의 공중합을 위한 금속계 촉매이다. 일구현예에서, 상기 촉매는 에폭시드와 이산화탄소의 공중합을 위한 코발트계 촉매이다. 다른 구현예에서, 상기 촉매는 에폭시드와 이산화탄소의 공중합을 위한 크롬계 촉매이다. 특정 구현예에서, 상기 촉매는 에폭시드와 이산화탄소의 공중합을 위한 아연계 촉매이다.

[0022] 여기서 사용된 바의 공촉매는, 촉매와 함께 사용된 경우, 공촉매가 없을 때의 반응 속도에 대해 중합의 반응 속도를 증가시키는 임의의 화학 잔기를 포함한다. 본 발명의 방법과 함께 사용하기 위한 공촉매는, 아민, 암모늄염, 포스포늄염, 및 아르소늄염(arsonium salt)을 포함하나 이에 제한되지 않으며, 이들의 예는 비스(트리페닐포스핀)이미늄 클로라이드 (PPN-Cl), 비스(트리페닐포스핀)이미늄 펜타플루오로벤조에이트, 테트라페닐포스포늄 브로마이드, 테트라페닐포스포늄 클로라이드, 테트라-*n*-부틸암모늄 클로라이드, 트리에틸아민, 트리옥틸아민, 디메틸아미노피리딘(DMAP), 메틸이미다졸, 3-히드록시 피리딘, 및 디메틸 아미노퀴놀린(DMAQ)을 포함한다. 본 발명의 방법은 임의의 부가중합을 위한 모든 공촉매와 함께 사용될 수 있으나, 특정 구현예에서, 상기 공촉매는 이산화탄소와 에폭시드의 공중합을 위한 것이다. 일구현예에서, 상기 공촉매는 프로필렌옥사이드와 이산화탄소의 공중합을 위한 PPN-Cl이다.

[0023] 여기서 사용된 바의 가역적 사슬 이동제는 촉매 상으로 혹은 촉매에서 폴리머 사슬을 가역적으로 실어 나를 (shuttling) 수 있는 임의의 화학 잔기를 포함하며, 이 때 촉매가 폴리머 사슬 상에 있지 않는 동안 상기 폴리머 사슬은 성장하지 않는다. 가역적 사슬 이동제의 농도가 증가하면, 활성 폴리머 사슬의 수가 증가함에 의해 합성된 폴리머의 평균 분자량이 낮아진다. 만일 중합 속도에 대해 사슬 이동 비율이 빠른 경우, 폴리머 사슬은 모두 동일한 평균 속도로 성장한다. 본 발명의 방법과 함께 사용하기 위한 가역적 사슬 이동제는 관련된 중합의 형태에 따라 달라질 수 있다. 본 발명의 방법과 함께 사용하기 위한 가역적 사슬 이동제는, 카르복시산, 알코올, 디카르복시산, 디올, 다가산, 다가 알코올, 및 이들의 탈프로톤화된 형태물 및, 티올, 요오도퍼플루오로알칸, 디요오도-퍼플루오로알칸, 펜탄, 프로판 및 부탄을 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 방법은 임의의 부가중합을 위한 모든 가역적 사슬 이동제와 함께 사용될 수 있으나, 이산화탄소와 에폭시드의 공중합을 위한 특정 구현예에서, 가역적 사슬 이동제는 (다가 알코올을 포함한) 알코올이다. 프로필렌옥사이드와 이산화탄소의 공중합을 위한 일구현예에서, 가역적 사슬 이동제는 에틸렌글리콜이다.

[0024] 비가역적 사슬 이동제로도 알려져 있는, 여기서 사용된 바의 사슬 종결제는 촉매에서 폴리머 사슬을 영구적으로 실어 나를 수 있는 임의의 화학 잔기를 포함하며, 이 때, 촉매가 폴리머 사슬 상에 존재하지 않는 동안 폴리머 사슬은 성장하지 않는다. 본 발명의 방법과 함께 사용하기 위한 사슬 종결제는 관련된 중합 형태에 따라 달라질 수 있다. 사슬 종결제의 농도가 증가하면, 합성된 폴리머의 평균 분자량이 감소한다. 본 발명의 방법과 함께 사용하기 위한 사슬 종결제는, 수소가스, 알킬 할라이드 및 벤질 브로마이드를 포함하나, 이에 제한되지 않는다.

[0025] 여기서 사용된 바의 사슬 이동제는, 촉매 상으로 및/또는 촉매에서 폴리머 사슬을 실어 나를 수 있는 임의의 화학 잔기를 포함하며, 여기서 촉매가 폴리머 사슬 상에 있지 않는 동안 폴리머 사슬은 성장하지 않는다. 사슬 이동제는, 가역적 사슬 이동제 및 사슬 종결제를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 여기서 사용된 바의 반응성분은 부가중합의 생성물의 분자량 분포를 바꿀 수 있는 임의의 화학 잔기를 포함한다. 본 발명의 방법과 함께 사용하기 위한 반응성분은 촉매, 공촉매 및 사슬 연장제를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 시약이 중합의 시작점에서만 제공되는 경우, 부가중합은 축합중합에 비해 비교적 좁은 분자량 분포를 가진 최종 생성물을 생산한다. 일부 응용분야에서는 더 넓은 분자량 분포를 가진 폴리머가 바람직하다. 예를 들어, 높은 분자량 성분과 낮은 분자량 성분 모두의 분획은, 생성물의 좁은 분자량 분포로는 얻을 수 없는 작업성 및 강도의 바람직한 조합을 가진 폴리머 생성물을 생산할 수 있다.

[0028] 본 발명의 방법에서, 적어도 하나의 반응성분은 반응의 개시 후에 부가중합 반응에 부가되어 넓어진 분자량 분포를 가진 폴리머 생성물을 생산한다. 다수개의 촉매, 다수개의 공촉매, 및/또는 다수개의 사슬 이동제를 포함하여, 하나 이상의 반응성분의 임의의 조합이 반응에 부가될 수 있다. 반응성분은 하나 이상의 별개의 시점들에서 및/또는 하나 이상의 기간에 걸쳐 일정하거나 변화하는 속도로 부가될 수 있다. 반응성분 또는 반응성분들은 반응 진행 중에 임의의 미리 정해놓은 시점, 시점들, 기간 및/또는 기간들에서, 그리고 미리 정해놓은 양으로 혹은 미리 정해놓은 양들로, 또는 미리 정해놓은 비율로 혹은 미리 정해놓은 비율들로 부가되어 폴리머 생성물을 생산할 수 있다. 대안으로서, 시간, 시간들, 기간 및/또는 기간들과 양, 양들, 비율 및/또는 비율들은 반응의 진행 중에 정해질 수 있다. 반응성분 또는 성분들은 하나의 별개의 단계로 반응에 부가될 수 있거나, 혹은 일정하거나 변화하는 간격으로 다수개의 동일하거나 상이한 별개의 단계로 반응에 부가될 수 있거나, 혹은 일정

하거나 변화하는 비율로 하나 또는 복수개의 기간 동안 연속적으로 반응에 부가될 수 있다. 반응성분은 바람직하게는 새로이 부가된 물질을 분배하도록 혼합 하에 부가된다. 한 구현예에서, 반응성분 또는 성분들은 반응의 시작 후 하나의 별개의 시점에서 부가되어 생성물은 2중 모드(bimodal) 분자량 분포를 가진다. 다른 구현예에서, 반응 성분 또는 성분들은 반응 시작 후 2개의 별개의 시점에서 부가되어 생성물이 3중 모드 분자량 분포를 가진다.

- [0029] 한 구현예에서, 중합은 부가중합으로서, 반응성분은 촉매, 공촉매, 및 가역적 사슬 이동제로 이루어진 균으로부터 선택된다.
- [0030] 다른 구현예에서, 중합은 폴리카아보네이트를 형성하기 위한 중합으로서 반응성분은 촉매, 공촉매 및 사슬 이동제로 이루어진 균으로부터 선택된다.
- [0031] 본 발명의 방법은, 사슬 종결제가 주기적으로 반응에 부가되어 미리 정해놓은 평균 분자량에서 성장하는 모든 폴리머 사슬을 중지시키고 새로운 사슬의 성장을 시작하는 연속식 중합이기 보다는, 적어도 일부의 폴리머 사슬이 반응 전체에 걸쳐 성장하는 배치식 중합에 바람직하게 적용된다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 일구현예에서의 부가중합 생성물 합성방법을 나타낸 것이다. 소정량의 촉매, 공촉매, 사슬 이동제 및 단량체를 가지고 반응을 개시(10)한다. 개시 시점 후의 일정 시점에서, 반응성분 또는 성분들을 반응에 부가할 것인지의 여부를 조사(12)한다. 하나 이상의 반응성분을 부가하고자 하는 경우, 하나의 별개의 배치(batch) 내에 반응성분들을 모두 부가할 것인지의 여부를 조사(14)한다. 만일 반응 성분을 하나의 별개의 배치 내에 모두 부가하고자 하는 경우, 반응 성분을 반응 혼합물에 부가(16)한다. 이후, 반응에 하나 이상의 반응성분을 부가할 것인지의 여부를 다시 조사(12)한다. 반응성분들을 소정의 기간에 걸쳐 연속적인 방식으로 부가하고자 하는 경우, 반응성분의 부가는 제1 시점에서 시작(18)되고, 나중에 종결(20)된다. 반응성분을 부가하지 않고자 하는 경우, 반응을 종결할 것인지의 여부를 조사(22)한다. 이어서, 반응을 종결(24)하거나 계속할 수 있다. 도 1에 나타낸 것에 대한 대안적 구현예에서는, 상이한 반응성분의 부가가 서로 중첩될 수 있다. 예를 들어, 촉매 및 공촉매의 연속적 부가 동안, 사슬 이동제의 불연속적 또는 연속적 부가가 일어날 수 있다. 바람직하게는 단량체는 반응 개시 전에만 부가되지만, 중합 반응 동안 임의의 시점에서 부가될 수도 있다.
- [0033] 반응의 개시 시점(10)에서, 임의의 양의 촉매, 공촉매 및/또는 사슬 이동제는, 이들 모두를 포함하거나 이들 모두를 포함하지 않고, 단량체와 혼합되어 반응을 개시할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 한 구현예에서, 반응성분 또는 성분들의 부가 시간, 비율, 및 양은 반응 조건에 대하여 공지된 반응 속도 및 최종 폴리머 생성물의 미리 정해놓은 소망하는 분자량 분포에 기초하여 미리 정해진다.
- [0035] 대안적 구현예에서는, 반응을 모니터링하고, 반응의 모니터링된 진행 정도에 기초하여 반응성분 또는 성분들의 부가 시간, 비율 및 양이 결정된다.
- [0036] 반응조건 및, 반응성분 또는 성분들의 부가의 양/비율 및 시간을 제어함으로써, 모든 물질이 중합 반응의 시작점에서 반응기 내에 제공되는 부가중합에 비해, 부가중합의 최종 생성물의 분자량 분포에 대한 더 광범위한 조절과 유연성을 실현할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 다른 구현예에서, 단일 배치 중합의 부가 중합체 생성물은, 모든 반응 성분들이 중합 반응의 시작점 또는 종점에 부가되는 부가 중합체 생성물과는 다른 분자량 분포를 가진다.
- [0038] 하기 실시예는 본 발명의 원리를 예시하기 위한 것일 뿐, 이를 제한하기 위한 것이 아니다. 하기 실시예에서, M은 단위의 분자량이고,  $R_0$ 는 반응의 시작점에서의 단위의 부가율이고,  $C_x$  및  $r_x$ 는 질량 단위이기 보다는 몰 단위이다. 단일 성분 중합의 경우, 상기 단위는 단량체 분자이다. 공중합에서, 상기 단위는 제1 단량체 분자 및 제2 단량체 분자이다. 하기 실시예에서, 공촉매가 존재하거나 부가되는 경우, 이는 촉매와 함께 미리 정해진 최적의 혹은 최적에 가까운 비로 항상 존재하거나 부가되지만, 본 발명의 사상 내에서 분자량 분포를 변경하기 위해 공촉매는 독립적으로 촉매의 부가 없이 혹은 최적이 아닌 비율에서 부가될 수 있다. 하기 실시예에서는, 계산의 목적으로, 반응이 시간  $t_N$  전에는 완료되지 않는다고 가정하지만, 반응은 본 발명의 사상 내에서 반응이 완료될 것으로 기대되는 시간보다 더 긴 시간 동안 지속될 수 있다.
- [0039] 실시예 1
- [0040] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서  $C_0$ 양의 촉매 및 과량의 단량체를 포함한다. 이후 시점  $t_1$ 에서 추가의 양  $C_1$ 의 촉매를 반응에 부가한다. 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 대략적 평균 분자량  $M(1+R_0(t_N-t_0))$ 을 가진

제1 부분 P<sub>1</sub>의 대략적 몰 분획 C<sub>0</sub>/(C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>) 및 대략적 평균 분자량 M(1+R<sub>0</sub>(t<sub>N</sub>-t<sub>1</sub>))을 가진 제2 부분 P<sub>2</sub>의 대략적 몰 분획 C<sub>1</sub>/(C<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>)을 가진 2중 모드 분자량 분포를 가진다.

[0041] 실시예 2

[0042] 반응은 개시시점 t<sub>0</sub>에서 C<sub>0</sub> 양의 촉매 및 과량의 단량체를 포함한다. 이후 시점 t<sub>1</sub>에서 A<sub>1</sub> 양의 가역적 사슬 이동제를 반응에 부가한다. 이후 시점 t<sub>N</sub>에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 대략 평균 분자량이 M(1+R<sub>0</sub>(t<sub>1</sub>-t<sub>0</sub>)+X)인 제1 부분 P<sub>1</sub>의 대략적 몰 분획 C<sub>0</sub>/(C<sub>0</sub>+A<sub>1</sub>) 및 대략 평균 분자량이 M(1+X)인 제2 부분 P<sub>2</sub>의 대략적 몰 분획 A<sub>1</sub>/(C<sub>0</sub>+A<sub>1</sub>)을 가진 2중 모드 분자량 분포를 가진다[여기서, 중합속도에 대하여 사슬이동의 비율이 빠르다고 가정하면, X= R<sub>0</sub>(C<sub>0</sub>/(C<sub>0</sub>+A<sub>1</sub>))(t<sub>N</sub>-t<sub>1</sub>)임].

[0043] 실시예 3

[0044] 반응은 개시시점 t<sub>0</sub>에서 C<sub>0</sub> 양의 촉매, B<sub>0</sub> 양의 공촉매 및 과량의 단량체를 포함한다. 이후 시점 t<sub>1</sub>에서 추가의 양 C<sub>1</sub>의 촉매 및 B<sub>1</sub>의 촉매를 C<sub>0</sub>:B<sub>0</sub>과 동일한 비로 반응에 부가한다. 이후 시점 t<sub>N</sub>에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 대략 평균 분자량이 M(1+R<sub>0</sub>(t<sub>N</sub>-t<sub>0</sub>))인 제1 부분 P<sub>1</sub>의 대략적 몰 분획 (C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>) 및 대략 평균 분자량이 M(1+R<sub>0</sub>(t<sub>N</sub>-t<sub>1</sub>))인 제2 부분 P<sub>2</sub>의 대략적 몰 분획 (C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>)을 가진 2중 모드 분자량 분포를 가진다.

[0045] 실시예 4

[0046] 반응은 개시시점 t<sub>0</sub>에서 C<sub>0</sub> 양의 촉매, B<sub>0</sub> 양의 공촉매 및 과량의 단량체를 포함한다. 이후 시점 t<sub>1</sub>에서 A<sub>1</sub> 양의 가역적 사슬 이동제를 반응에 부가한다. 이후 시점 t<sub>N</sub>에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 대략 평균 분자량이 M(1+R<sub>0</sub>(t<sub>1</sub>-t<sub>0</sub>)+X)인 제1 부분 P<sub>1</sub>의 대략적 몰 분획 (C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>1</sub>) 및 대략 평균 분자량이 M(1+X)인 제2 부분 P<sub>2</sub>의 대략적 몰 분획 A<sub>1</sub>/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>1</sub>)을 가진 2중 모드 분자량 분포를 가진다 [여기서, 중합속도에 대하여 사슬이동의 비율이 빠르다고 가정하면, X= R<sub>0</sub>((C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>1</sub>))(t<sub>N</sub>-t<sub>1</sub>)임].

[0047] 실시예 5

[0048] 반응은 개시시점 t<sub>0</sub>에서 C<sub>0</sub> 양의 촉매, B<sub>0</sub> 양의 공촉매, A<sub>0</sub> 양의 가역적 사슬 이동제 및 과량의 단량체를 포함한다. 이후 시점 t<sub>1</sub>에서 C<sub>1</sub> 양의 촉매, B<sub>1</sub> 양의 공촉매, A<sub>1</sub> 양의 가역적 사슬 이동제를 반응에 부가한다. 이후 시점 t<sub>N</sub>에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 대략 평균 분자량이 M(1+R<sub>0</sub>(t<sub>1</sub>-t<sub>0</sub>)+X)인 제1 부분 P<sub>1</sub>의 대략적 몰 분획 (C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>) 및 대략 평균 분자량이 M(1+X)인 제2 부분 P<sub>2</sub>의 대략적 몰 분획 (C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>)을 가진 2중 모드 분자량 분포를 가진다 [여기서, 중합속도에 대하여 사슬이동의 비율이 빠르다고 가정하면, X= R<sub>0</sub>((C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>))/((C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>))(t<sub>N</sub>-t<sub>1</sub>)임].

[0049] 실시예 6

[0050] 반응은 개시시점 t<sub>0</sub>에서 C<sub>0</sub> 양의 촉매, B<sub>0</sub> 양의 공촉매, A<sub>0</sub> 양의 가역적 사슬 이동제 및 과량의 단량체를 포함한다. 이후 시점 t<sub>1</sub>에서 C<sub>1</sub> 양의 촉매, B<sub>1</sub> 양의 공촉매, A<sub>1</sub> 양의 가역적 사슬 이동제를 반응에 부가한다. 제2의 이후 시점 t<sub>2</sub>에서 C<sub>2</sub> 양의 촉매, B<sub>2</sub> 양의 공촉매, A<sub>2</sub> 양의 가역적 사슬 이동제를 반응에 부가한다. 이후 시점 t<sub>N</sub>에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 대략 평균 분자량이 M(1+R<sub>0</sub>(t<sub>1</sub>-t<sub>0</sub>)+X+Y)인 제1 부분 P<sub>1</sub>의 대략적 몰 분획 (C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>+A<sub>2</sub>), 대략 평균 분자량이 M(1+X+Y)인 제2 부분 P<sub>2</sub>의 대략적 몰 분획 (C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>+A<sub>2</sub>), 및 대략 평균 분자량이 M(1+Y)인 제3 부분 P<sub>3</sub>의 대략적 몰 분획 (C<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>+A<sub>2</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>+A<sub>2</sub>)을 가진 3중 모드 분자량 분포를 가진다 [여기서, 중합속도에 대하여 사슬이동의 비율이 빠르다고 가정하면, X=R<sub>0</sub>((C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>))/((C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>))(t<sub>2</sub>-t<sub>1</sub>)이고, Y=R<sub>0</sub>((C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>+C<sub>1</sub>+B<sub>1</sub>+A<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>+A<sub>2</sub>))/((C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>)/(C<sub>0</sub>+B<sub>0</sub>+A<sub>0</sub>))(t<sub>N</sub>-t<sub>2</sub>)임].

- [0051] 실시예 7
- [0052] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서  $C_0$  양의 촉매,  $B_0$  양의 공촉매,  $A_0$  양의 가역적 사슬 이동제 및 과량의 단량체를 포함한다. 이후 시점들( $t_1, t_2, \dots, t_{N-2}$ , 및  $t_{N-1}$ )에서 ( $C_1, C_2, \dots, C_{N-2}$ , 및  $C_{N-1}$ ) 양의 촉매, ( $B_1, B_2, \dots, B_{N-2}$ , 및  $B_{N-1}$ ) 양의 공촉매, ( $A_1, A_2, \dots, A_{N-2}$ , 및  $A_{N-1}$ ) 양의 가역적 사슬 이동제를 반응에 부가한다. 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 중합속도에 대하여 사슬이동의 비율이 빠르다고 가정하면, 반응 생성물은 각각 대략적 평균 분자량이  $M(1+\sum(R_0(((C_i+B_i)/(\sum C+\sum B+\sum A))/((C_0+B_0)/(C_0+B_0+A_0)))(t_{i+1}-t_i))$ 인 각각의 부분  $P_i$ 의 대략적 몰 분획  $(C_i+B_i+A_i)/(\sum C+\sum B+\sum A)$ 를 가진  $n$ 중 모드( $n$ -modal) 분자량 분포를 가진다. (여기서,  $i = 0$  내지  $n-1$ 임)
- [0053] 실시예 8
- [0054] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서  $C_0$  양의 촉매 및 과량의 단량체를 포함한다. 이후 시점  $t_1$ 에서  $A_1$  양의 가역적 사슬 이동제를 반응에 부가한다. 이후 시점  $t_2$ 에서  $D_2$  양의 사슬 종결제를 반응에 부가한다. (여기서,  $D_2$ 는  $C_0+A_1$  보다 작다) 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 대략 평균 분자량이  $M(1+R_0(t_1-t_0)+X)$ 인 제1 부분  $P_1$ 의 대략적 몰 분획  $C_0(C_0+A_1-D_2)/(C_0+A_1)^2$ , 대략 평균 분자량이  $M(1+X)$ 인 제2 부분  $P_2$ 의 대략적 몰 분획  $A_1(C_0+A_1-D_2)/(C_0+A_1)^2$ , 및 대략 평균 분자량이  $M(1+Y)$ 인 제3 부분  $P_3$ 의 대략적 몰 분획  $D_2/(C_0+A_1)$ 를 가진 3중 모드 분자량 분포를 가진다 [여기서, 중합속도에 대하여 사슬이동의 비율이 빠르다고 가정하면,  $X=R_0(C_0/(C_0+A_1))(t_N-t_1)$ 이고,  $Y=R_0(C_0/(C_0+A_1))(t_N-t_2)$ 임].
- [0055] 실시예 9
- [0056] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서  $C_0$  양의 촉매 및 과량의 단량체를 포함한다.  $t_1$  내지  $t_2$  의 기간 동안 추가의 촉매를 일정한 비율  $r_c$ 에서 반응에 연속적으로 부가한다. 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 넓어진 분자량 분포를 가진다. 반응 생성물은 대략적 평균 분자량  $M(1+R_0(t_N-t_0))$ 를 가지는 제1 부분  $P_1$ 의 대략적 몰 분획  $C_0/(C_0+r_c(t_2-t_1))$ , 및  $M(1+R_0(t_N-t_2))$  내지  $M(1+R_0(t_N-t_1))$ 의 대략적 평균 분자량 범위에 걸쳐 몰 기준으로 대략 동일하게 나누어져 있는 나머지 부분  $P_2$ 를 가진 분자량 분포를 가진다.
- [0057] 실시예 10
- [0058] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서  $C_0$ 의 양의 촉매 및 과량의 단량체를 포함한다.  $t_1$  내지  $t_2$  의 기간 동안 가역적 사슬 이동제를 일정한 비율  $r_A$ 에서 반응에 연속적으로 부가한다. 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 넓어진 분자량 분포를 가진다. 반응 생성물은 대략 평균 분자량  $M(1+R_0(t_1-t_0)+X+Y)$ 를 가지는 제1 부분  $P_1$ 의 대략적 몰 분획  $C_0/(C_0+r_A(t_2-t_1))$ , 및  $M(1+Y)$  내지  $M(1+X+Y)$ 의 대략적 평균 분자량 범위에 걸쳐 나누어져 있는 나머지 부분  $P_2$ 를 가진 분자량 분포를 가진다 [여기서,  $X=R_0 \int (C_0/(C_0+r_A(t-t_1)))dt$  ( $t_1$ 에서  $t_2$ 까지)이고,  $Y=R_0(C_0/(C_0+r_A(t_2-t_1)))(t_N-t_2)$ 임].
- [0059] 실시예 11
- [0060] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서  $C_0$  양의 촉매,  $B_0$  양의 공촉매 및 과량의 단량체를 포함한다.  $t_1$  내지  $t_2$  의 기간 동안 추가의 촉매 및 공촉매를 각각 일정한 비율  $r_C$  및  $r_B$ 에서  $C_0:B_0$  와 동일한 비율로 반응에 연속적으로 부가한다. 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 넓어진 분자량 분포를 가진다. 반응 생성물은 대략적 평균 분자량  $M(1+R_0(t_N-t_0))$ 를 가지는 제1 부분  $P_1$ 의 대략적 몰 분획  $(C_0+B_0)/(C_0+r_A(t_2-t_1)+B_0+r_B(t_2-t_1))$ , 및  $M(1+R_0(t_N-t_2))$  내지  $M(1+R_0(t_N-t_1))$ 의 대략적 평균 분자량 범위에 걸쳐 몰에 기초하여 대략 동일하게 나누어져 있는 나머지 부분  $P_2$ 를 가진 분자량 분포를 가진다.
- [0061] 실시예 12
- [0062] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서  $C_0$  양의 촉매,  $B_0$  양의 공촉매 및 과량의 단량체를 포함한다.  $t_1$  내지  $t_2$ 의 기간 동안 가

역적 사슬 이동제를 일정한 비율  $r_A$ 에서 반응에 연속적으로 부가한다. 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 넓어진 분자량 분포를 가진다. 반응 생성물은 대략적 평균 분자량  $M(1+R_0(t_1-t_0)+X+Y)$ 를 가지는 제1 부분  $P_1$ 의 대략적 몰 분획  $(C_0+B_0)/(C_0+B_0+r_A(t_2-t_1))$ , 및  $M(1+Y)$  내지  $M(1+X+Y)$ 의 대략적 평균 분자량 범위에 걸쳐 나누어져 있는 나머지 부분  $P_2$ 를 가진 분자량 분포를 가진다 [여기서,  $X=R_0 \int ((C_0+B_0)/(C_0+B_0+r_A(t-t_1)))dt$  ( $t_1$ 에서  $t_2$ 까지)이고,  $Y=R_0((C_0+B_0)/(C_0+B_0+r_A(t_2-t_1)))(t_N-t_2)$ 임].

[0063] 실시예 13

[0064] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서  $C_0$  양의 촉매,  $B_0$  양의 공촉매,  $A_0$  양의 가역적 사슬 이동제 및 과량의 단량체를 포함한다.  $t_1$  내지  $t_2$ 의 기간 동안, 추가의 촉매, 공촉매 및 가역적 사슬 이동제를 각각 일정한 비율  $r_C$ ,  $r_B$ , 및  $r_A$ 에서 반응에 연속적으로 부가한다. 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 넓어진 분자량 분포를 가진다. 반응 생성물은 대략 평균 분자량  $M(1+R_0(t_1-t_0)+X+Y)$ 를 가지는 제1 부분  $P_1$ 의 대략적 몰 분획  $(C_0+B_0+A_0)/(C_0+B_0+A_0+(r_A+r_B+r_C)(t_2-t_1))$ , 및  $M(1+Y)$  내지  $M(1+X+Y)$ 의 대략적 평균 분자량 범위에 걸쳐 나누어져 있는 나머지 부분  $P_2$ 를 가진 분자량 분포를 가진다 [여기서,  $X=R_0 \int ((C_0+B_0+A_0)/(C_0+B_0+A_0+(r_A+r_B+r_C)(t-t_1)))dt$  ( $t_1$ 에서  $t_2$ 까지)이고,  $Y=R_0((C_0+B_0+A_0)/(C_0+B_0+A_0+(r_A+r_B+r_C)(t_2-t_1)))(t_N-t_2)$ 임].

[0065] 실시예 14

[0066] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서 과량의 단량체를 포함한다. 이후  $t_1$  내지  $t_2$ 의 기간 동안 촉매, 공촉매 및 가역적 사슬 이동제를 각각 일정한 비율  $r_C$ ,  $r_B$ , 및  $r_A$ 에서 반응에 연속적으로 부가한다. 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 넓어진 분자량 분포를 가진다. 반응 생성물은  $M(1+R(t_N-t_1))$  내지  $M(1+R(t_N-t_0))$ 의 대략적 평균 분자량 범위에 걸쳐 나누어져 있는 분자량 분포를 가진다 [여기서,  $R$ 은  $r_C:r_B:r_A$ 의 촉매:공촉매:가역적 사슬 이동제 비율에 대한 단량체 단위의 부가율임].

[0067] 실시예 15

[0068] 반응은 개시시점  $t_0$ 에서  $C_0$  양의 촉매,  $B_0$  양의 공촉매,  $A_0$  양의 가역적 사슬 이동제 및 과량의 단량체를 포함한다. 이후의 기간들 ( $t_1$  내지  $t_2$ ,  $t_3$  내지  $t_4, \dots, t_{N-4}$  내지  $t_{N-3}$ , 및  $t_{N-2}$  내지  $t_{N-1}$ )에서 촉매, 공촉매 및 가역적 사슬 이동제를 각각 일정한 비율  $r_{C,1}, r_{C,2}, \dots, r_{C,(N-3)/2}$ , 및  $r_{C,(N-1)/2}$ ,  $r_{B,1}, r_{B,2}, \dots, r_{B,(N-3)/2}$ , 및  $r_{B,(N-1)/2}$ , 및  $r_{A,1}, r_{A,2}, \dots, r_{A,(N-3)/2}$ , 및  $r_{A,(N-1)/2}$ 로 반응에 부가한다. 이후 시점  $t_N$ 에서 반응을 종결한다. 반응 생성물은 넓어진 분자량 분포를 가진다. 반응 생성물은 대략 평균 분자량이  $M(1+R_0(t_1-t_0)+\sum X_i+\sum Y_i)$ 인 제1 부분  $P_1$ 의 대략적 몰 분획  $(C_0+B_0+A_0)/(C_0+\sum r_{C,i}(t_{2i}-t_{2i-1})+B_0+\sum r_{B,i}(t_{2i}-t_{2i-1})+A_0+\sum r_{A,i}(t_{2i}-t_{2i-1}))$  [여기서,  $i = 1$  내지  $(N-1)/2$ 임], 및 각각 대략적 몰 분획  $(r_{C,i}(t_{2i}-t_{2i-1})+r_{B,i}(t_{2i}-t_{2i-1})+r_{A,i}(t_{2i}-t_{2i-1}))/((C_0+\sum r_{C,i}(t_{2i}-t_{2i-1})+B_0+\sum r_{B,i}(t_{2i}-t_{2i-1})+A_0+\sum r_{A,i}(t_{2i}-t_{2i-1})))$ 를 가지고, 각각 대략적 평균 분자량 범위  $M(1+\sum X_i+\sum Y_i-X_i)$  내지  $M(1+\sum X_i+\sum Y_i)$ 에 걸쳐 나누어져 있는 나머지 부분  $P_i$ 를 가진 분자량 분포를 가진다 [여기서  $X_i=R_0 \int ((C_0+B_0+A_0)/(C_0+B_0+A_0+(r_{A,i}+r_{B,i}+r_{C,i})(t-t_{2i-1})))dt$  ( $t_1$ 에서  $t_2$ 까지)이고,  $Y_i=R_0((C_0+B_0+A_0)/(C_0+B_0+A_0+(r_{A,i}+r_{B,i}+r_{C,i})(t_{2i}-t_{2i-1}))) (t_{2i+1}-t_{2i})$ 임].

[0069] 따라서, 여기에 기재된 본 발명의 구현예는 단지 본 발명의 원리의 적용을 예시한 것으로 이해되어야 한다. 예시된 구현예의 상세 내용을 여기서 참조하는 것은, 그 자체로서 발명에 필수적인 것으로 간주되는 특징을 기재하는 청구항의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다.

도면

도면1

