

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. (45) 공고일자 2006년05월22일
C07D 211/00 (2006.01) (11) 등록번호 10-0581654
(24) 등록일자 2006년05월12일

(21) 출원번호 10-1999-0007738 (65) 공개번호 10-1999-0077710
(22) 출원일자 1999년03월09일 (43) 공개일자 1999년10월25일

(30) 우선권주장 98810194.5 1998년03월09일 유럽특허청(EPO)(EP)
98810531.8 1998년06월11일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자 크래머안드레아스
스위스3186뒤딘젠분트텔스3

네스바트바페테르
스위스1723마를리뤼데프라레페83에이

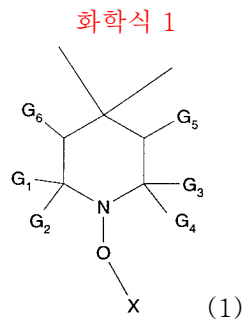
(74) 대리인 이태희
백덕열

심사관 : 이민정

(54) 1-알콕시-폴리알킬-피페리딘 유도체 및 이의 중합 조절제로서의용도

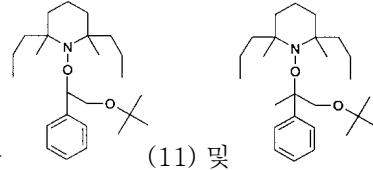
요약

본 발명은 하기 화학식 (1)의 구조적 요소를 함유하는 1-알콕시-폴리알킬-피페리딘 유도체에 관한 것이다:



상기 식에서,

G_1, G_2, G_3 및 G_4 는 서로 독립적으로 C_1-C_6 알킬이며, 단, 적어도 하나는 메틸이 아니며 또는 G_1 과 G_2 또는 G_3 과 G_4 , 또는 G_1 과 G_2 와 G_3 과 G_4 는 함께 C_5-C_{12} 시클로알킬기를 형성하고; G_5 및 G_6 은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, 페닐, 나프틸 또는 $COOC_1-C_{18}$ 알킬이며, X는 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 기를 나타내며 X로부터 유도된 자유 라디칼 X·는 에틸



렌성 불포화 단량체의 중합을 개시할 수 있으며, 단 화합물

본 발명은 또한, a) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 및 b) 1-알콕시-폴리아알킬-피페리딘 유도체를 포함하는 중합성 조성물; 에틸렌성 불포화 단량체를 중합시키는 방법; 및 조절된 중합을 위한 1-알콕시-폴리아알킬-피페리딘 유도체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 중간체 N-옥실 유도체, 에틸렌성 불포화 단량체와 자유 라디칼 개시제 X·를 갖는 N-옥실 유도체의 조성물; 뿐만 아니라, 중합 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 1-알콕시-폴리아알킬-피페리딘 유도체; 및 a) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 및 b) 1-알콕시-폴리아알킬-피페리딘 유도체를 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 에틸렌성 불포화 단량체를 중합시키는 방법; 및 조절된 중합을 위한 1-알콕시-폴리아알킬-피페리딘 유도체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 중간체 N-옥실 유도체, 에틸렌성 불포화 단량체와 자유 라디칼 개시제 X·를 갖는 N-옥실 유도체의 조성물뿐만 아니라, 중합 방법에 관한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 화합물은 낮은 다중분산도를 갖는 중합체 수지 생성물을 제공한다. 중합 방법은 단량체에서 중합체로의 향상된 전환 효율에 의해 진행된다. 특히, 본 발명은 향상된 중합율 및 단량체의 중합체로의 향상된 전환율로 동중중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 다중블록 공중합체, 그래프트 공중합체 등을 제공하는 안정한 자유 라디칼-매개 중합 방법에 관한 것이다.

자유 라디칼 중합 방법에 의해 제조된 중합체 또는 공중합체는 본래 넓은 분자량 분포 즉, 일반적으로 약 4초과의 다중분산도를 갖는다. 그 이유 중 하나는 대부분의 자유 라디칼 개시제는 수 분 내지 수 시간의 비교적 긴 반감기를 가지며, 이로써 모든 중합체 사슬이 동시에 개시되지 않으며 개시제는 중합 공정 도중의 임의의 시간에도 다양한 길이의 사슬을 제공하기 때문이다. 또 다른 이유는 자유 라디칼 방법에서 성장하는 사슬이 비가역적인 사슬-종료 반응인 조합 및 불균등화의 금지된 방법에 의해 서로 반응할 수 있다. 이로써, 다양한 길이의 사슬은 반응 공정 중의 서로 다른 시간에 종료되어 매우 작은 길이를 갖는 것에서부터 매우 긴 길이를 갖는 것까지 다양한 길이를 갖는 중합체 사슬로 구성된 수지가 얻어지며, 따라서 넓은 다중분산도를 갖는다. 자유 라디칼 중합 방법이 좁은 분자량 분포를 얻는데 사용되어야 한다면, 모든 중합체 사슬은 거의 동시에 개시되어야 하며, 조합 또는 불균등화에 의한 성장중인 중합체 사슬의 종료는 피해야 한다.

통상적인 라디칼 중합 반응은 다양한 중요한 문제, 예컨대 제조되는 중합체의 분자량, 다중분산도 및 형태의 예측 또는 조절이 어렵다는 문제를 갖는다. 이들 종래의 중합 방법은 넓은 다중분산도 및 몇몇 예에 있어서는 낮은 중합율을 갖는 중합체를 생산한다. 또한, 종래 기술의 대량의 자유 라디칼 중합 방법은 중합 반응이 강한 발열 반응이고 매우 점도가 높은 중합체에 있어서는 효율적인 열 제거가 거의 불가능하기 때문에 조절하기가 어렵다. 종래 기술의 자유 라디칼 중합 반응의 발열 특성은 종종 반응물의 농도 또는 대량 생산시의 반응기의 크기를 크게 제한한다.

상기 조절할 수 없는 중합 반응으로 인해, 통상적인 자유 라디칼 중합 방법에 있어서 겔이 형성될 수 있으며, 넓은 분자량 분포 및/또는 생성물 수지의 여과, 건조 및 조작시에 어려움을 야기한다.

US-A-4 581 429호(Solomon et al., 1986년 4월 8일 특허)에서는 중합체 사슬의 성장을 조절하여 블록 및 그래프트 공중합체를 포함하는 단쇄 또는 올리고성 동중중합체 및 공중합체를 제조하는 자유 라디칼 중합 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 화학식(일부분) R'R"N-O-X(X는 불포화 단량체를 중합시킬 수 있는 자유 라디칼 중)를 갖는 개시제를 사용한다. 상기 반응은 통상 낮은 전환율을 갖는다. 구체적으로 언급된 라디칼 R'R"N-O·기는 1,1,3,3-테트라에틸이소인돌린, 1,1,3,3-테트라프로필이소인돌린, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 2,2,5,5-테트라메틸피롤리딘 또는 디-t-부틸아민으로부터 유도된다. 그러나, 상기 제안된 화합물은 모든 필요조건을 충족시키지는 않는다. 특히 아크릴레이트의 중합은 충분히 빨리 진행되지 않으며 및/또는 단량체의 중합체로의 전환율이 필요한 만큼 높지 않다.

최근 새로운 중합 조절제를 개발하기 위한 다른 시도가 발행되었다. WO 98/4408호 및 WO 98/30601호에서는 조절된 중합 방법에 적합한 헤테로고리 화합물이 개시되어 있다. WO 98/13392호에서는 NO 가스 또는 니트로소 화합물로부터 유도된 열린사슬 알콕시아민이 개시되어 있다.

EP-A-735 052호에서는 자유 라디칼 개시제 및 안정한 자유 라디칼 화학제를 단량체 화합물에 첨가하는 것을 포함하는, 자유 라디칼-개시 중합에 의해 좁은 다중분산도를 갖는 열가소성 중합체를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

상기 방법은 조절할 수 없는 개시제 라디칼의 조합이 상기 라디칼이 형성된 후 즉시 발생되어 개시제 라디칼과 안정한 자유 라디칼 사이에 다양한 비율이 형성될 수 있다는 단점이 있다. 그 결과, 몇몇 경우에 있어서 중합 공정을 양호하게 조절할 수 없다.

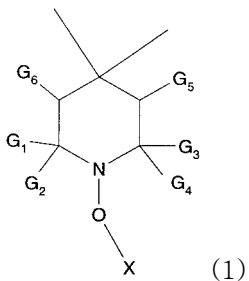
따라서, 경제적인 자유 라디칼 중합 기술을 사용하여 한정된 분자량을 갖는 좁은 다중분산도의 중합체 수지를 제조하기 위한 중합 방법에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 이들 중합 방법은 또한 중합체의 물리적 특성, 예컨대 점도, 경도, 겔 함량, 가공성, 선명도, 고 광택, 내구성 등을 조절한다.

본 발명의 중합 방법 및 수지 생성물은 다양한 전문 분야를 포함하여 많은 적용 분야, 예컨대 중합체 혼합물에 대한 상용화제, 또는 피복계에 대한 분산제로서 유용한 블록 공중합체의 제조, 또는 피복 기술 및 열가소성 필름에 사용되는 좁은 분자량 수지 또는 소중합체의 제조, 또는 전자사진 화상 공정에 사용되는 토너 수지 및 액체 침지 현상 잉크수지 또는 잉크 첨가제의 제조에 있어서 유용하다.

놀랍게도, 본 발명에 의해 특별한 개시제 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 제공함으로써 상기 종래 기술의 단점을 극복할 수 있음이 밝혀졌다. 상기 조성물을 중합시키면 비교적 낮은 온도 및 짧은 반응 시간에서도 좁은 다중분산도 및 단량체에서 중합체로의 높은 전환율을 갖는 중합체 또는 공중합체가 얻어지며, 본 중합 방법은 공업 분야에 특히 적합하다. 그 결과 얻어진 공중합체는 순도가 높고 많은 경우에 있어서 무색이며, 따라서 추가 정제를 필요로 하지 않는다.

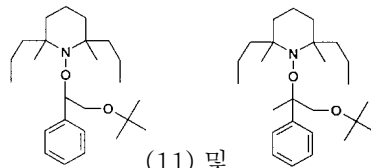
발명의 구성 및 작용

본 발명은 하기 화학식 (1)의 구조적 요소를 함유하는 1-알콕시-폴리알킬-피페리딘 유도체에 관한 것이다:



상기 식에서,

G_1, G_2, G_3 및 G_4 는 서로 독립적으로 C_1-C_6 알킬이며, 단, 적어도 하나는 메틸이 아니며 또는 G_1 과 G_2 또는 G_3 과 G_4 , 또는 G_1 과 G_2 와 G_3 과 G_4 는 함께 C_5-C_{12} 시클로알킬기를 형성하고; G_5 및 G_6 은 서로 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, 페닐, 나프틸 또는 $COOC_1-C_{18}$ 알킬이며, X는 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 기를 나타내며 X로부터 유도된 자유 라디칼 X·는 에틸



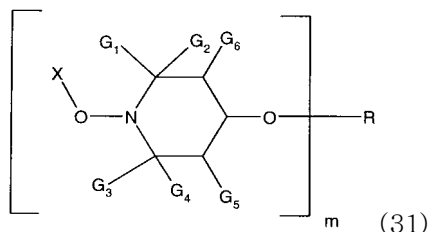
렌성 불포화 단량체의 중합을 개시할 수 있으며, 단 화합물 (11) 및 (12)는 제외된다.

다양한 치환체의 알킬 라디칼은 직쇄 또는 측쇄일 수 있다. 1 내지 18개의 탄소 원자를 함유하는 알킬의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 2-부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 2-펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, t-옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 헥사데실 및 옥타데실이다.

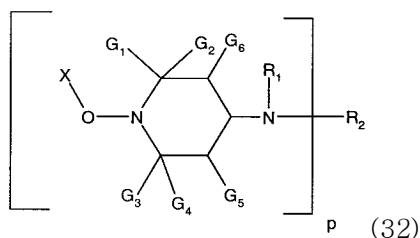
C_5-C_{12} 시클로알킬은 통상 시클로펜틸, 메틸시클로펜틸, 디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실이다.

하기 화학식 (31) 내지 (48)의 화합물 또는 이들의 혼합물이 바람직하다:

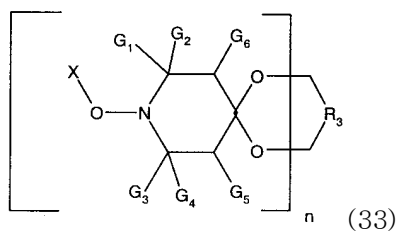
화학식 31



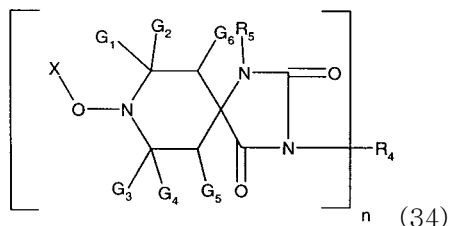
화학식 32



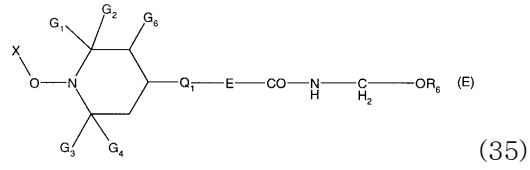
화학식 33



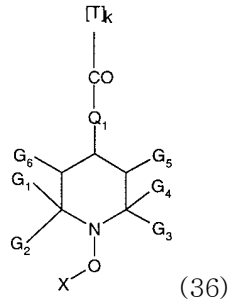
화학식 34



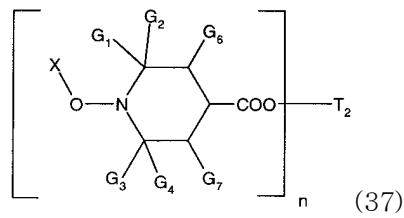
화학식 35



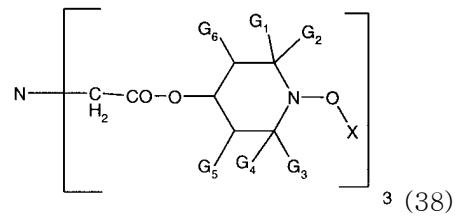
화학식 36



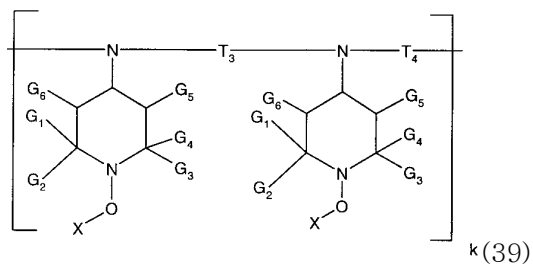
화학식 37



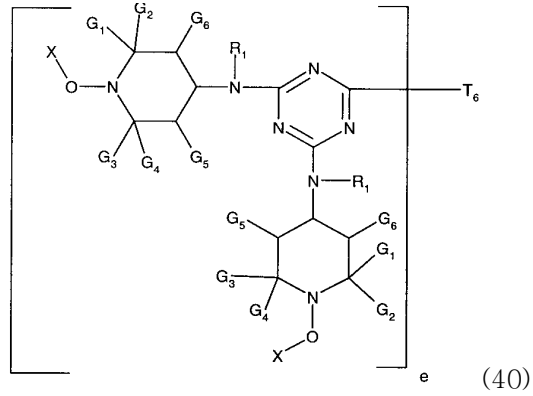
화학식 38



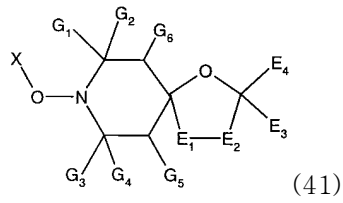
화학식 39



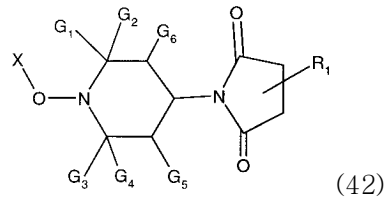
화학식 40



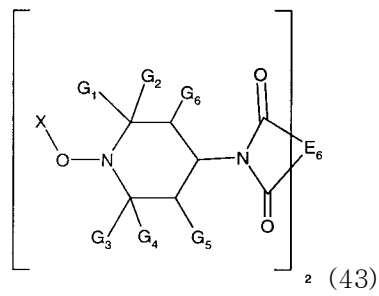
화학식 41



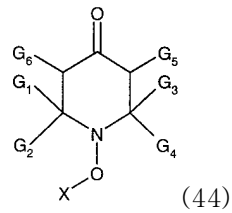
화학식 42



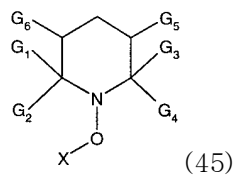
화학식 43



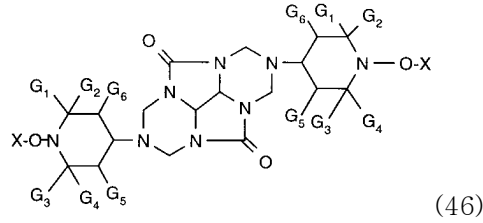
화학식 44



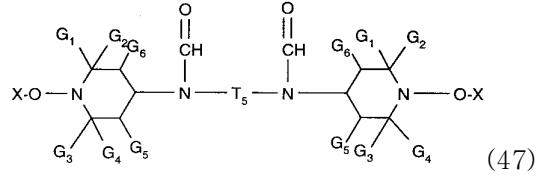
화학식 45



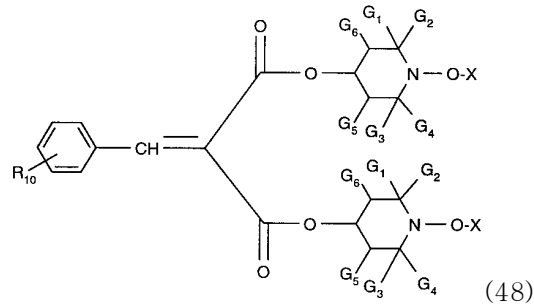
화학식 46



화학식 47



화학식 48



상기 식에서,

G_1, G_2, G_3 및 G_4 는 서로 독립적으로 C_1-C_4 알킬이며, 또는 G_1 과 G_2 가 함께 및 G_3 과 G_4 가 함께, 또는 G_1 과 G_2 가 함께 또는 G_3 과 G_4 가 함께 펜타메틸렌이고;

G_5 및 G_6 은 서로 독립적으로 H, 또는 C_1-C_4 알킬이며;

m 이 1일 때, R은 H, 사슬 중간이 비치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 사슬 중간에 하나 이상의 산소 원자를 갖는 C_2-C_{18} 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산의 1가 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지환족 카르복시산 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 α, β -불포화 카르복시산의 1가 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방향족 카르복시산의 1가 라디칼이며, 각 카르복시산은 지방족, 지환족 또는 방향족 잔기에서 1 내지 3개의 $-COOZ_{12}$ 기에 의해 치환될 수 있으며, 식 중에서 Z_{12} 는 H, C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{12} 알케닐, C_5-C_7 시클로알킬, 페닐 또는 벤질이고; 또는

R은 카르복산 또는 인-함유 산의 1가 라디칼 또는 1가 실릴 라디칼이며;

m 이 2일 때, R은 C_2-C_{12} 알킬렌, C_4-C_{12} 알케닐렌, 크실릴렌, 2 내지 36개의 탄소 원자를 갖는 지방족 디카르복시산 또는 8 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지환족 또는 방향족 디카르복시산의 2가 라디칼, 또는 8 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복시산의 2가 라디칼이며, 각 디카르복시산은 지방족, 지환족 또는 방향족 잔기에서 1 또는 2개의 $-COOZ_{12}$ 기에 의해 치환될 수 있고; 또는

R은 인-함유 산의 2가 라디칼 또는 2가 실릴 라디칼이며;

m이 3일 때, R은 지방족, 지환족 또는 방향족 잔기에서 -COOZ₁₂기에 의해 치환될 수 있는 지방족, 지환족 또는 방향족 트리카르복시산의 3가 라디칼, 방향족 트리카르복산 또는 인-함유 산의 3가 라디칼이거나, 또는 3가 실릴 라디칼이고,

m이 4일 때, R은 지방족, 지환족 또는 방향족 테트라카르복시산의 4가 라디칼이며;

p는 1, 2 또는 3이고,

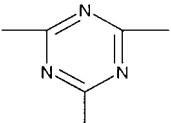
R₁은 C₁-C₁₂알킬, C₅-C₇시클로알킬, C₇-C₈아르알킬, C₂-C₁₈알카노일, C₃-C₅알케노일 또는 벤조일이며;

p가 1일 때,

R₂는 C₁-C₁₈알킬, C₅-C₇시클로알킬, 비치환되거나 또는 시아노, 카르보닐 또는 카르바미드기에 의해 치환된 C₂-C₈알케노일이거나, 또는 글리시딜, 화학식 -CH₂CH(OH)-Z 또는 화학식 -CO-Z- 또는 -CONH-Z기이며, Z는 H, 메틸 또는 페닐이고; 또는

p가 2일 때,

R₂는 C₂-C₁₂알킬렌, C₆-C₁₂아릴렌, 크실릴렌, -CH₂CH(OH)CH₂-O-B-O-CH₂CH(OH)CH₂-기이며, B는 C₂-C₁₀알킬렌, C₆-C₁₅아릴렌 또는 C₆-C₁₂시클로알킬렌이고; 또는 R₁이 알카노일, 알케노일 또는 벤조일이 아니면, R₂는 또한 지방족, 지환족 또는 방향족 디카르복시산 또는 디카르복산의 2가 아실 라디칼이거나, 또는 -CO-기일 수 있으며; 또는 p가 1일 때 R₁ 및 R₂가 함께 지방족 또는 방향족 1,2- 또는 1,3-디카르복시산의 고리형 아실 라디칼일 수 있으며; 또는



R₂는 T₇ T₈ 기이고, 식 중에서 T₇ 및 T₈은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬이거나, 또는 T₇과 T₈이 함께 C₄-C₆알킬렌 또는 3-옥사펜타메틸렌이며;

p가 3일 때,

R₂는 2,4,6-트리아지닐이고;

n이 1일 때,

R₃은 C₂-C₈알킬렌 또는 히드록시알킬렌 또는 C₄-C₂₂아실옥시알킬렌이며; 또는

n이 2일 때,

R₃은 (-CH₂)₂C(CH₂-)₂이고;

n이 1일 때,

R₄는 H, C₁-C₁₂알킬, C₃-C₅알케닐, C₇-C₉아르알킬, C₅-C₇시클로알킬, C₂-C₄히드록시알킬, C₂-C₆알콕시알킬, C₆-C₁₀아릴, 글리시딜, 화학식 -(CH₂)_m-COO-Q 또는 -(CH₂)_m-O-CO-Q기이며, 식 중에서 m은 1 또는 2이고 Q는 C₁-C₄알킬 또는 페닐이며; 또는

n이 2일 때,

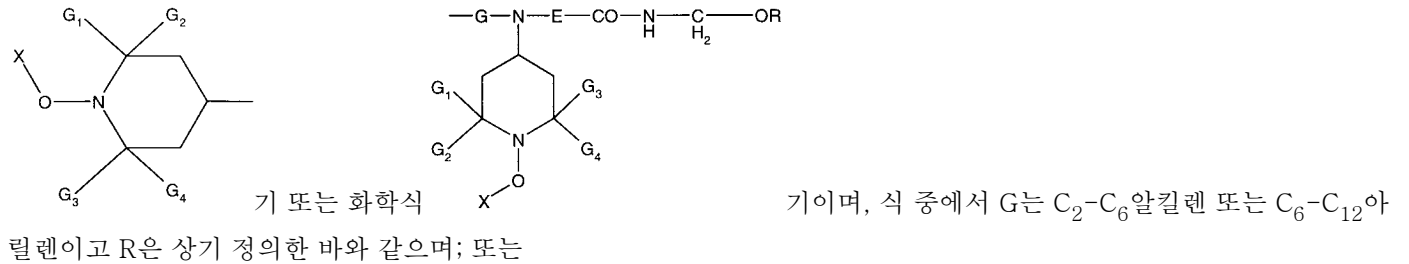
R₄는 C₂-C₁₂알킬렌, C₆-C₁₂아릴렌, -CH₂CH(OH)CH₂-O-D-O-CH₂CH(OH)CH₂-기, 또는 -CH₂CH(OZ₁)CH₂-(OCH₂CH(OZ₁)CH₂)₂-기이고, 식 중에서 D는 C₂-C₁₀알킬렌, C₆-C₁₅아릴렌 또는 C₆-C₁₂시클로알킬렌이며, Z₁은 H, C₁-C₁₈알킬, 알릴, 벤질, C₂-C₁₂알카노일 또는 벤조일이고;

R₅는 H, C₁-C₁₂알킬, 알릴, 벤조일, 글리시딜 또는 C₂-C₆알콕시알킬이며;

Q₁은 -N(R₇)- 또는 -O-이고;

E는 C₁-C₃알킬렌, -CH₂CH(R₈)-O-기, -(CH₂)₃-NH-기 또는 직접 결합이며, 식 중에서 R₈은 H, 메틸 또는 페닐이고;

R₇은 C₁-C₁₈알킬, C₅-C₇시클로알킬, C₇-C₁₂아르알킬, 시아노에틸, C₆-C₁₀아릴, -CH₂CH(R₈)-OH기; 또는 화학식



R₇은 -E-CO-NH-CH₂-OR₆기이고;

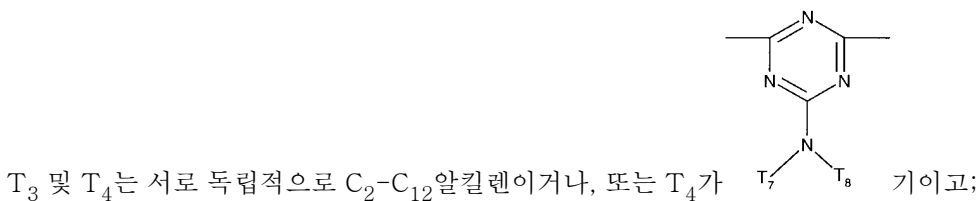
R₆은 H 또는 C₁-C₁₈알킬이며;

화학식 (36)은 T가 에틸렌 또는 1,2-프로필렌인 소중합체의 반복 구조 단위를 의미하거나, 또는 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와의 α-올레핀 공중합체로부터 유도된 반복 구조 단위이고;

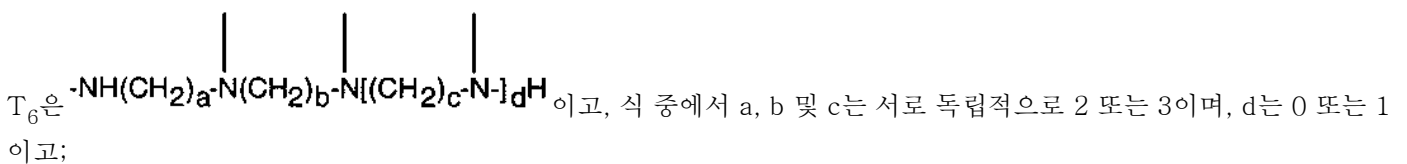
k는 2 내지 100이며;

R₁₀은 H, C₁-C₁₂알킬 또는 C₁-C₁₂알콕시이고;

T₂는 R₄와 동일한 의미를 가지며;



T₅는 C₂-C₂₂알킬렌, C₅-C₇시클로알킬렌, C₁-C₄알킬렌디(C₅-C₇시클로알킬렌), 페닐렌 또는 페닐렌디(C₁-C₄알킬렌)이며;



e는 3 또는 4이며;

T₇ 및 T₈은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬이거나, 또는 T₇과 T₈이 함께 C₄-C₆ 알킬렌 또는 3-옥사펜타메틸렌이고;

E₁ 및 E₂는 서로 다르며 각각 -CO- 또는 -N(E₅)-이고, 식 중에서 E₅는 H, C₁-C₁₂알킬 또는 C₄-C₂₂알콕시카르보닐알킬이며;

E₃은 H, C₁-C₃₀알킬, 페닐, 나프틸, Cl 또는 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸, C₇-C₁₂페닐알킬, 또는 C₁-C₄알킬에 의해 치환된 페닐알킬이고;

E₄는 H, C₁-C₃₀알킬, 페닐, 나프틸 또는 C₇-C₁₂페닐알킬이며; 또는

E₃과 E₄는 함께 C₄-C₁₇폴리메틸렌이거나, 또는 상기 폴리메틸렌은 최대 4개의 C₁-C₄알킬기에 의해 치환되며;

E₆은 지방족 또는 방향족 4가 라디칼이다.

C₃-C₁₂알케닐은 예컨대 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 헵테닐, 옥테닐, 도데세닐 및 이들의 이성질체를 포함한다.

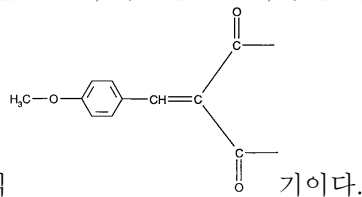
C₇-C₉아르알킬은 예컨대 벤질, 페닐프로필, α,α-디메틸벤질 또는 α-메틸벤질이다.

사슬 중간에 하나 이상의 O 원자를 갖는 C₂-C₁₈알킬은 예컨대 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₃ 또는 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃이다. 폴리에틸렌 글리콜로부터 유도되는 것이 바람직하다. 일반적인 식은 -((CH₂)_a-O)_b-H/CH₃이며, 식 중에서 a는 1 내지 6이고 b는 2 내지 10이다.

R이 카르복시산의 1가 라디칼이면, 그것은 예컨대 아세틸, 카프로일, 스테아로일, 아크릴로일, 메타크릴로일, 벤조일 또는 β-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐 라디칼이다.

R이 1가 실릴 라디칼이면, 그것은 예컨대 화학식 -(C_jH_{2j})-Si(Z')₂Z"이며, 식 중에서 j는 2 내지 5의 정수이고, Z'와 Z"는 서로 독립적으로 C₁-C₄알킬 또는 C₁-C₄알콕시이다.

R이 디카르복시산의 2가 라디칼이면, 그것은 예컨대 말로닐, 숙시닐, 글루타릴, 아디포일, 수베로일, 세바코일, 말레오일, 이타코닐, 프탈로일, 디부틸말로닐, 디벤질말로닐, 부틸(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)말로닐 또는 비시클로헵텐디카



르보닐 라디칼 또는 화학식

기이다.

R이 트리카르복시산의 3가 라디칼이면, 그것은 예컨대 트리멜리토일, 시트릴 또는 니트릴로트리아세틸 라디칼이다.

R이 테트라카르복시산의 4가 라디칼이면, 그것은 예컨대 부탄-1,2,3,4-테트라카르복시산 또는 피로멜리트산의 4가 라디칼이다.

R이 디카르복시산의 2가 라디칼이면, 그것은 예컨대 헥사메틸렌디카르바모일 또는 2,4-톨루일렌디카르바모일 라디칼이다.

C₁-C₁₈알카노일은 예컨대 포르밀, 프로피오닐, 부티릴, 옥타노일, 도데카노일이지만, 아세틸이 바람직하며 C₃-C₅알케노일은 특히 아크릴로일이다.

임의의 C₂-C₁₂알킬렌 라디칼은 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 2,2-디메틸프로필렌, 테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌 또는 도데카메틸렌이다.

임의의 C₆-C₁₅아릴렌 치환체는 예컨대 o-, m- 또는 p-페닐렌, 1,4-나프틸렌 또는 4,4'-디페닐렌이다.

C₆-C₁₂시클로알킬렌은 특히 시클로헥실렌이다.

히드록시-, 시아노-, 알콕시카르보닐- 또는 카르바미드-치환 C₁-C₄알킬은 예컨대 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 2-시아노에틸, 메톡시카르보닐메틸, 2-에톡시카르보닐에틸, 2-아미노카르보닐프로필 또는 2-(디메틸아미노카르보닐)에틸일 수 있다.

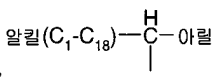
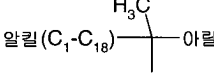
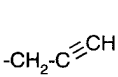
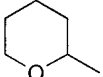
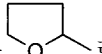
임의의 C₂-C₆알콕시알킬 치환체는 예컨대 메톡시메틸, 에톡시메틸, 프로폭시메틸, t-부톡시메틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, n-부톡시에틸, t-부톡시에틸, 이소프로폭시에틸 또는 프로폭시프로필이다.

바람직한 G₆은 H이고 G₅는 H 또는 C₁-C₄알킬이다.

바람직한 G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 C₁-C₄알킬이며, 단, 하나 이상은 메틸이 아니다.

더욱 바람직한 G₁ 및 G₃은 메틸이며 G₂ 및 G₄는 에틸 또는 프로필이다.

또 다른 바람직한 화합물의 기에 있어서, G₁ 및 G₂는 메틸이며 G₃ 및 G₄는 에틸 또는 프로필이다.

바람직한 X는 -CH₂-아릴, , -CH₂-CH₂-아릴, , (C₅-C₆시클로알킬)₂CCN, (C₁-C₁₂알킬)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, (C₁-C₁₂)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂)알킬, (C₁-C₁₂)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₆-C₁₀)아릴, (C₁-C₁₂)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂)알콕시, (C₁-C₁₂)알킬-CR₂₀-C(O)-페녹시, (C₁-C₁₂)알킬-CR₂₀-C(O)-N-디(C₁-C₁₂)알킬, (C₁-C₁₂)알킬-CR₂₀-CO-NH(C₁-C₁₂)알킬, (C₁-C₁₂)알킬-CR₂₀-CO-NH₂, -CH₂CH=CH-CH₃, -CH₂-C(CH₃)=CH₂, -CH₂-CH=CH-페닐, ,  또는  로 구성된 군으로부터 선택되며, 식 중에서 R₂₀은 H 또는 C₁-C₁₂알킬이며;

아릴기는 비치환되거나 또는 C₁-C₁₂알킬, 할로젠, C₁-C₁₂알콕시, C₁-C₁₂알킬카르보닐, 글리시딜옥시, OH, -COOH 또는 -COOC₁-C₁₂알킬에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸이다.

더욱 바람직한 X는 -CH₂-페닐, CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆시클로알킬)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂(C₁-C₈알킬)CR₂₀-C(O)-페닐, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈)알콕시, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈)알킬, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-N-디(C₁-C₈)알킬, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₈)알킬, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-NH₂로 구성된 군으로부터 선택된 화합물이며, 식 중에서 R₂₀은 H 또는 (C₁-C₈)알킬이다.

특히 바람직한 X는 -CH₂-페닐, CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆시클로알킬)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₄알킬)CR₂₀-C(O)-페닐, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알콕시, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-N-디(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-NH₂로 구성된 군으로부터 선택된 화합물이며, 식 중에서 R₂₀은 H 또는 (C₁-C₄)알킬이다.

바람직한 화합물 X의 기는 열린사슬 알킬에테르기를 함유하지 않는다.

바람직한 화합물은 화학식 (31), (32), (44) 또는 (45)의 화합물이며, 특히 바람직한 것은 화학식 (31), (32) 또는 (44)의 화합물이고, 더욱 바람직한 것은 화학식 (31) 또는 (32)의 화합물이며, 식 중에서 치환체는 상기 정의한 바와 같다.

바람직한 화합물의 기는 화학식 (31), (32) 또는 (44)의 화합물이며, 식 중에서,

m은 1이며,

R은 H, 사슬 중간이 비치환되거나 또는 사슬 중간에 하나 이상의 산소 원자를 갖는 C₁-C₁₈알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산의 1가 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지환족 카르복시산 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 α,β-불포화 카르복시산의 1가 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방향족 카르복시산의 1가 라디칼이며;

p는 1이고;

R₁은 C₁-C₁₂알킬, C₅-C₇시클로알킬, C₇-C₈아르알킬, C₂-C₁₈알카노일, C₃-C₅알케노일 또는 벤조일이며;

R₂는 C₁-C₁₈알킬, C₅-C₇시클로알킬, 비치환되거나 또는 시아노, 카르보닐 또는 카르바미드기에 의해 치환된 C₂-C₈알케노일이거나, 또는 글리시딜, 화학식 -CH₂CH(OH)-Z 또는 화학식 -CO-Z- 또는 -CONH-Z기이며, Z는 H, 메틸 또는 페닐이다.

화학식 (31), (32) 또는 (44)의 화합물의 기 중에서,

R이 H, C₁-C₁₈알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 지방족 카르복시산의 1가 라디칼이고;

R₁이 C₁-C₁₂알킬, C₇-C₈아르알킬, C₂-C₁₈알카노일, C₃-C₅알케노일 또는 벤조일이며;

R₂가 C₁-C₁₈알킬, 글리시딜, 화학식 -CH₂CH(OH)-Z 또는 화학식 -CO-Z-기이며, Z가 H, 메틸 또는 페닐인 화합물이 더욱 바람직하다.

상기 하부 군에서 더욱 바람직한 것은 G₆이 H이고 G₅가 H 또는 C₁-C₄알킬이며, G₁ 및 G₃이 메틸이고 G₂ 및 G₄가 에틸 또는 프로필이거나, 또는 G₁ 및 G₂가 메틸이고 G₃ 및 G₄가 에틸 또는 프로필인 화합물이다.

또한 화학식 (31), (32) 또는 (44)의 화합물에 있어서, 바람직한 기 X는 -CH₂-페닐, CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆시클로알킬)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₄알킬)CR₂₀-C(O)-페닐, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알콕시, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-N-디(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-NH₂로 구성된 군으로부터 선택된 화합물이며, 식 중에서 R₂₀은 H 또는 (C₁-C₄)알킬이다.

가장 바람직한 화학식 (31)의 화합물은 G₅ 및 G₆이 H 또는 메틸이며, G₁ 및 G₃이 메틸이고 G₂ 및 G₄가 에틸이거나, 또는 G₁ 및 G₂가 메틸이고 G₃ 및 G₄가 에틸인 화합물이고;

m이 1이며; R이 H, C₁-C₁₈알킬 또는 -C(O)-(C₂-C₁₈)알킬기이고;

X가 -CH₂-페닐, CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆시클로알킬)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₄알킬)CR₂₀-C(O)-페닐, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알콕시, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-N-디(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-NH₂로 구성된 군으로부터 선택된 화합물이며, 식 중에서 R₂₀은 H 또는 (C₁-C₄)알킬이다.

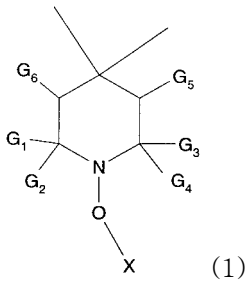
R이 C₁-C₁₈알킬이면, 프로필이 특히 바람직하다.

R이 -C(O)-(C₂-C₁₈)알킬, -C(O)-C₁₁H₂₃ 및 -C(O)-C₁₇H₃₅가 특히 바람직하다.

본 발명은 또한

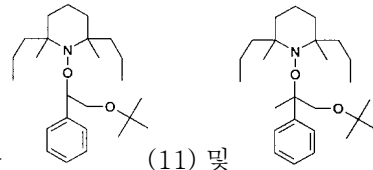
a) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 소중합체, 및

b) 하기 화학식 (1)의 구조적 요소를 함유하는 1-알콕시-폴리알킬-피페리딘 유도체를 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다:



상기 식에서,

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 C₁-C₆알킬이며, 단, 적어도 하나는 메틸이 아니며 또는 G₁과 G₂ 또는 G₃과 G₄, 또는 G₁과 G₂와 G₃과 G₄는 함께 C₅-C₁₂시클로알킬기를 형성하고; G₅ 및 G₆은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, 페닐, 나프틸 또는 COOC₁-C₁₈알킬이며, X는 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 기를 나타내며 X로부터 유도된 자유 라디칼 X·는 에틸



렌성 불포화 단량체의 중합을 개시할 수 있으며, 단 화합물 (11) 및 (12)는 제외된다.

치환체 및 바람직한 화학식에 대한 정의는 이미 설명한 바와 같다. 이는 바람직한 화합물을 포함하는 조성물에도 적용된다.

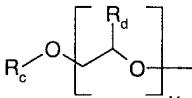
통상 에틸렌성 불포화 단량체 또는 소중합체는 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 스티렌, 치환 스티렌, 켈레 (conjugated) 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할로겐화물 또는 비닐리덴 할로겐화물로 구성된 군으로부터 선택된다.

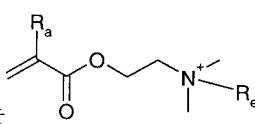
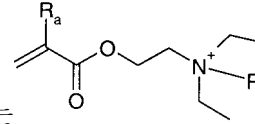
바람직한 에틸렌성 불포화 단량체는 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 이소프렌, 1,3-부타디엔, α-C₅-C₁₈알켄, 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 또는 화학식 CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b이며, 식 중에서 R_a는 H 또는 C₁-C₄알킬이고, R_b는 NH₂, O⁻(Me⁺), 글리시딜, 비치환된 C₁-C₁₈알콕시, 사슬 중간에 하나 이상의 N 및/또는 O 원자를 갖는 C₂-C₁₀₀알콕시, 또는 히드록시-치환 C₁-C₁₈알콕시, 비치환된 C₁-C₁₈알킬아미노, 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, 히드록시-치환 C₁-C₁₈알킬아미노 또는 히드록시-치환 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ 또는 -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂An⁻이며;

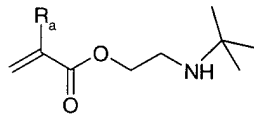
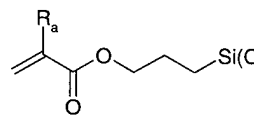
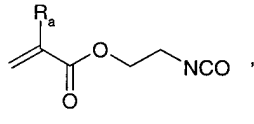
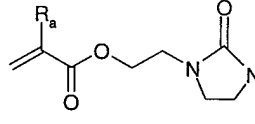
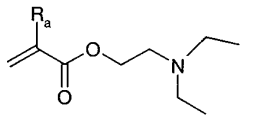
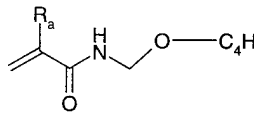
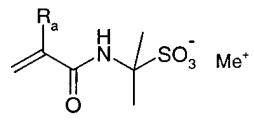
An⁻는 1가 유기 또는 무기산의 음이온이고;

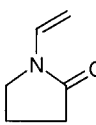
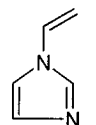
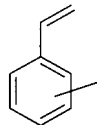
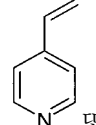
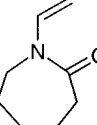
Me는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온이며;

Z는 O 또는 S이다.

사슬 중간에 하나 이상의 O 원자를 갖는 C₂-C₁₀₀알콕시로서 R_a의 예는 화학식 이며, 식 중에서 R_c는 C₁-C₂₅알킬, 페닐 또는 C₁-C₁₈알킬에 의해 치환된 페닐이고, R_d는 H 또는 메틸이며, v는 1 내지 50이다. 이들 단량체는 예컨대 상응하는 알콕시화 알코올 또는 페놀의 알킬화에 의해 비이온성 계면활성제로부터 유도된다. 반복 단위는 산화에틸렌, 산화프로필렌 또는 이들의 혼합물로부터 유도될 수 있다.

적합한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 다른 예는  또는 이며, 식 중에서 An⁻ 및 R_a는 상기 정의한 의미를 가지며 R_e는 메틸 또는 벤질이다. An⁻는 Cl⁻, Br⁻ 또는 ⁻O₃S-CH₃이 바람직하다.

다른 아크릴레이트 단량체는 , , , , , ,  이다.

아크릴레이트 이외의 다른 적합한 단량체의 예는 , , ,  또는  이다.

바람직하게는 R_a는 H 또는 메틸이며, R_b는 NH₂, 글리시딜, 비치환되거나 또는 히드록시-치환된 C₁-C₄알콕시, 비치환된 C₁-C₄알킬아미노, 디(C₁-C₄알킬)아미노, 히드록시-치환된 C₁-C₄알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디(C₁-C₄알킬)아미노이고; 또 Z는 O이다.

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

바람직하게는 개시제 화합물은 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 0.01몰% 내지 30몰%, 더욱 바람직하게는 0.1몰% 내지 20몰%, 가장 바람직하게는 0.5몰% 내지 10몰%의 양으로 존재한다.

단량체 혼합물이 사용될 때, 몰%는 혼합물의 평균 분자량으로 계산된다.

본 발명은 또한 O-C 결합을 절단하여 두 개의 자유 라디칼을 형성할 수 있고, 상기 라디칼 ·X가 중합을 개시할 수 있는 반응 조건하에서 화학식 (1)의 구조적 요소를 함유하는 개시제 화합물의 존재하에서 단량체 또는 단량체/소중합체를 (공)중합시키는 것을 포함하는, 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 소중합체의 자유 라디칼 중합에 의해 소중합체, 공 소중합체(cooligomer), 중합체 또는 공중합체(블록 또는 랜덤)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

O-C 결합의 절단은 초음파 처리, 가열 또는 전자기 방사 노출(γ 과 내지 마이크로파)에 의해 실시되는 것이 바람직하다.

O-C 결합의 절단은 가열에 의해 실시되어 50°C 내지 160°C의 온도에서 일어나는 것이 더욱 바람직하다.

상기 방법은 유기 용매 또는 물의 존재하에서 또는 유기 용매와 물의 혼합물에서 실시될 수 있다. 추가적인 공동용매 또는 계면활성제, 예컨대 글리콜 또는 지방산의 암모늄염이 존재할 수 있다. 다른 적합한 공동용매는 다음에 설명한다.

가능한 한 적은 양의 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 반응 혼합물에 있어서, 30중량% 초과, 특히 바람직하게는 50중량% 초과, 가장 바람직하게는 80중량% 초과,의 단량체 및 개시제를 사용하는 것이 바람직하다.

유기 용매가 사용될 때, 적합한 용매 또는 용매 혼합물은 통상 순수 알칸(헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄), 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌), 할로겐화 탄화수소(클로로벤젠), 알카놀(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 이들의 혼합물이다.

수성 중합 반응은 수-혼화성 또는 친수성 공동용매로 보충되어 상기 반응 혼합물이 단량체 전환을 통하여 균질적인 단일 상으로 남아있도록 할 수 있다. 모든 중합 반응이 완료될 때까지 수성 용매가 반응물 또는 중합체 생성물의 침전 또는 상 분리를 방지하는 용매계를 제공하는데 효과적인 한, 임의의 수-용해성 또는 수-혼화성 공동용매가 사용될 수 있다. 본 발명에서 유용한 공동용매의 예는 지방족 알코올, 글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 피롤리딘, N-알킬 피롤리디논, N-알킬 피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 아미드, 카르복시산 및 이의 염, 에스테르, 유기술폰, 술폰, 알코올 유도체, 히드록시에테르 유도체 예컨대 부틸 카르비톨 또는 셀로솔브, 아미노 알코올, 케톤 등, 뿐만 아니라 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 디옥산, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 테트라히드로푸란, 및 다른 수-용해성 또는 수-혼화성 물질, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 물 및 수-용해성 또는 수-혼화성 유기 액체의 혼합물이 수성 반응 매질로서 선택될 때, 물 대 공동용매의 중량비는 통상 약 100:0 내지 약 10:90의 범위이다.

상기 방법은 블록 공중합체의 제조에 특히 유용하다.

블록 공중합체는 예컨대 폴리스티렌과 폴리(아크릴레이트)의 블록 공중합체[예컨대 폴리(스티렌/아크릴레이트) 또는 폴리(스티렌/아크릴레이트/스티렌)]이다. 이들은 접착제로서 또는 중합체 혼합물에 대한 상용화제로서 또는 중합체 강화제로서 유용하다. 폴리(메틸메타크릴레이트/아크릴레이트) 디블록 공중합체 또는 폴리(메틸아크릴레이트/아크릴레이트/메타크릴레이트) 트리블록 공중합체가 피복제의 분산제로서, 피복 첨가제(예컨대 유동제, 상용화제, 반응성 희석제)로서 또는 피복제(예컨대 경질 페인트)에서의 수지 성분으로서 유용하다. 스티렌, (메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴로니트릴의 블록 공중합체는 플라스틱, 탄성중합체 및 접착제에 유용하다.

또한, 극성 단량체와 비극성 단량체가 서로 교대하는 본 발명의 블록 공중합체는 고 균질 중합체 혼합물을 제조하기 위한 양성친화성 계면활성제 또는 분산제로서 많은 분야에 유용하다.

본 발명의 (공)중합체는 1,000 내지 400,000g/몰, 바람직하게는 2,000 내지 250,000g/몰 및, 더욱 바람직하게는 2,000 내지 200,000g/몰의 수 평균 분자량을 가질 수 있다. 대량 제조시에 수 평균 분자량은 최대 500,000일 수 있다(최소 분자량은 상술한 바와 같음). 수 평균 분자량은 크기별 배제 크로마토그래피(SEC, size exclusion chromatography), 겔 투과 크로마토그래피(GPC, gel permeation chromatography), 매트릭스형 레이저 탈착/이온화 질량 분광법(MALDI-MS, matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry)에 의해, 또는 개시제가 단량체로부터 용이하게 구별될 수 있는 기를 가지면 NMR 분광법에 의해 또는 다른 통상적인 방법에 의해 측정될 수 있다.

본 발명의 중합체 또는 공중합체는 바람직하게는 1.0 내지 2, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 1.9 및 가장 바람직하게는 1.2 내지 1.8의 다중분산도를 갖는다.

따라서, 본 발명은 또한 합성에 있어서 신규 블록, 다중-블록, 스타(star), 그래디언트, 랜덤, 고 분지형 및 수지상 공중합체, 뿐만 아니라 그래프트 또는 공중합체를 포함한다.

본 발명에 의해 제조된 중합체는 하기 적용 분야에 유용하다:

접착제, 세제, 분산제, 유화제, 계면활성제, 소포제, 접착 촉진제, 부식 억제제, 점도 향상제, 윤활제, 유동 개질제, 증량제, 가교제, 종이 처리제, 수 처리제, 전자 재료, 페인트, 피복제, 사진, 잉크 재료, 영상 재료, 초흡수제, 화장품, 모발 용품, 방부제, 살생물제, 아스팔트, 가죽, 섬유, 세라믹 및 목재용 개질제.

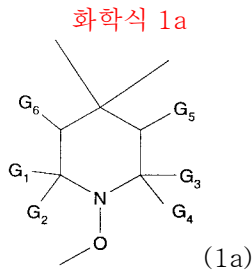
본 중합 반응은 "살아 있는" 중합 반응이기 때문에, 실제로 마음대로 개시 및 중지시킬 수 있다. 또한, 중합체 생성물은 생체 내에서 연속적인 중합을 가능하게 하는 관능성 알콕시아민기를 함유한다. 따라서, 본 발명의 하나의 실시형태에 있어서, 일단 첫 번째 단량체가 중합 개시 단계에서 소비되면, 두 번째 단량체가 첨가되어 제 2중합 단계에서 성장하는 중합체 사슬상에 제 2블록이 형성될 수 있다. 따라서, 동일하거나 또는 상이한 단량체를 사용한 추가적인 중합을 실시하여 다중-블록 공중합체를 제조할 수 있다.

또한, 상기 반응이 라디칼 중합 반응이기 때문에, 블록은 근본적으로 임의의 순서로 제조될 수 있다. 이온 중합의 경우와 같이 연속적인 중합 단계가 최소 안정화된 중합체 중간체에서 최대 안정화된 중합체 중간체로 흘러야만 하는 블록 공중합체의 제조로 반드시 한정될 필요는 없다. 따라서, 폴리아크릴로니트릴 또는 폴리(메트)아크릴레이트 블록을 먼저 제조한 후, 여기에 스티렌 또는 부타디엔 블록을 부착함으로써 다중-블록 공중합체를 제조할 수 있다.

또한, 본 블록 공중합체의 상이한 블록을 결합하는데 필요한 연결기가 없다. 단지 연속적인 단량체를 첨가하여 연속적인 블록을 형성시킬 수 있다.

특히 고안된 다수의 중합체 및 공중합체, 예컨대 스타 및 그래프트 (공)중합체(C.J. Hawker, Angew. Chemie, 1995, 107, 1623-1627페이지), 덴드라이머(dendrimer)(K. Matyaszewski et al., Macromolecules 1996, Vol 29, No.12, 4167-4171페이지), 그래프트 (공)중합체(C.J. Hawker et al. Macromol. Chem. Phys. 198, 155-166, 1997), 랜덤 공중합체(C.J. Hawker, Macromolecules 1996, 29, 2686-2688) 또는 디블록 및 트리블록 공중합체(N.A. Listigovers, Macromolecules 1996, 29, 8992-8993)는 본 발명에 의해 얻을 수 있다.

본 발명은 상술한 방법으로 얻을 수 있는 하나 이상의 개시제기 -X 및 하나 이상의 하기 화학식 (1a)의 옥시아민기가 부착된 중합체 또는 소중합체에 관한 것이다:

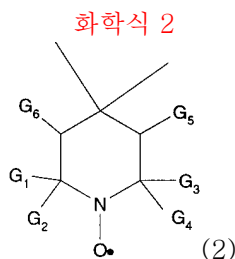


식 중에서,

G_1, G_2, G_3, G_4, G_5 및 G_6 은 상술한 바와 같다.

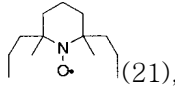
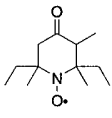
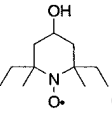
화학식 (1)의 화합물은 화학식 (1) 화합물에 대한 중간체인 상응하는 니트록시드로부터 제조될 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 하기 화학식 (2)의 구조적 요소를 함유하는 1-옥시-폴리알킬-피페리딘 유도체에 관한 것이다:



상기 식에서,

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 C₁-C₆알킬이며, 단, 적어도 하나는 메틸이 아니며 또는 G₁과 G₂ 또는 G₃과 G₄, 또는 G₁과 G₂와 G₃과 G₄는 함께 C₅-C₁₂시클로알킬기를 형성하고; G₅ 및 G₆은 서로 독립적으로 H, C₁-C₁₈알킬, 페닐, 나프

틸 또는 COOC₁-C₁₈알킬이며, 단, 화합물  (21),  (22) 및  (23)은 제외된다.

치환체뿐만 아니라 바람직한 치환체에 대한 정의는 상술한 바와 같다. 이는 화학식 (2)의 화합물에도 적용된다. 특히 상응하는 화학식 (31) 내지 (48) 및 이들의 바람직한 의미는 또한 각 N-옥실에 있어서도 바람직하다.

본 발명은 또한

- a) 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 소중합체, 및
- b) 화학식 (2)의 화합물 및
- c) 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 개시할 수 있는 라디칼 개시제 X·

를 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다.

C-중심 라디칼 X·의 제조는 특히 Houben Weyl(Methoden der Organischen Chemie, Vol.E 19a, 60-147페이지)에 의해 기재되어 있다. 이들 방법은 일반적으로 유사하게 적용될 수 있다.

라디칼 X·의 출처는 비스-아조 화합물, 페록시드 또는 히드로페록시드일 수 있다.

바람직하게는, 라디칼 X·의 출처는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)디히드레이트, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘), 자유 염기 또는 염산염, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판), 자유 염기 또는 염산염, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아미드} 또는 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드}이다.

바람직한 페록시드 및 히드로페록시드는 아세틸 시클로헥산 술폰닐 페록시드, 디이소프로필 페록시 디카르보네이트, t-아밀 페르네오데카노에이트, t-부틸 페르네오데카노에이트, t-부틸 페르피발레이트, t-아밀페르피발레이트, 비스(2,4-디클로로벤조일)페록시드, 디이소노나노일 페록시드, 디데카노일 페록시드, 디옥타노일 페록시드, 디라우로일 페록시드, 비스(2-메틸벤조일)페록시드, 디숙신산 페록시드, 디아세틸 페록시드, 디벤조일 페록시드, t-부틸 페르 2-에틸헥사노에이트, 비스-(4-클로로벤조일)-페록시드, t-부틸 페르이소부티레이트, t-부틸 페르말레이네이트, 1,1-비스(t-부틸페록시)-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸페록시)시클로헥산, t-부틸 페록시 이소프로필 카르보네이트, t-부틸 페르이소노나노에이트, 2,5-디메틸헥산 2,5-디벤조에이트, t-부틸 페르아세테이트, t-아밀 페르벤조에이트, t-부틸 페르벤조에이트, 2,2-비스(t-부틸페록시)부탄, 2,2-비스(t-부틸페록시)프로판, 디큐밀 페록시드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-t-부틸 페록시드, 3-t-부틸페록시 3-페닐프탈리드, 디-t-아밀 페록시드, α,α'-비스(t-부틸페록시 이소프로필)벤젠, 3,5-비스(t-부틸페록시)-3,5-디메틸 1,2-디옥솔란, 디-t-부틸 페록시드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-t-부틸페록시드, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸 1,2,4,5-테트라옥사 시클로노난, p-메탄 히드로페록시드, 피난 히드로페록시드, 디이소프로필벤젠 모노-α-히드로페록시드, 큐멘히드로페록시드 또는 t-부틸 히드로페록시드이다.

이들 화합물은 시중에서 구입할 수 있다.

하나 이상의 라디칼 소스(source)가 사용되면, 혼합된 치환 패턴이 얻어질 수 있다.

이들 라디칼 소스는 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 바람직하게는 0.01몰% 내지 30몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 내지 20몰% 및 가장 바람직하게는 0.5몰% 내지 10몰%의 양으로 존재한다.

라디칼 소스 대 화학식 (2)의 화합물의 몰 비율은 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 1:5 내지 5:1 및 더욱 바람직하게는 1:2 내지 2:1이다.

본 발명의 또한 열 또는 액틴계 화학선으로 조성물을 조사하는 것을 포함하는 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체/소중합체의 자유 라디칼 중합에 의해 소중합체, 공 소중합체, 중합체 또는 공중합체(블록 또는 랜덤)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

다양한 치환체에 대한 정의 및 바람직한 치환체는 상기 개시제 화합물에 대하여 언급된 바와 같다. 이는 또한 바람직한 화합물을 포함하는 본 발명의 다른 대상에도 적용된다.

화학식 (1)의 구조적 요소를 함유하는 개시제는 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.

예컨대, DE 26 21 841호, US 4,131,599호 및 DE 26 30 798호에서는 상응하는 1-옥소 화합물에 대한 중간체인 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘 및 2,6-디프로필-3-에틸-2,6-디메틸-4-옥소-피페리딘의 제조가 기재되어 있다.

2,2-디메틸-6,6-디알킬-4-옥소피페리딘의 또 다른 제조 방법은 F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz(Monatshefte fur Chemie 88, 464, 1957) 또는 J. Bobbitt 일행(J. Org. Chem. 58, 4837, 1993)에 의해 기재되어 있다.

피페리딘 화합물의 1-옥소-피페리딘 유도체로의 산화는 종래 기술에서 공지되어 있으며 예컨대 L.B. Volodarsky, V.A. Reznikov, V.I. Ovcharenko(Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC Press, Boca Raton 1994)에 의해 기재되어 있다.

그리고 나서, 니트록시드는 표준 방법에 의해 각각 화학식 (1) 또는 화학식 (31) 내지 (48)의 NOR 화합물로 변형된다. 적합한 반응의 예는 T.J. Connolly, M.V. Baldovi, N. Mohtat, J.C. Scaiano: Tet. Lett. 37, 4919 (1996); I. Li, B.A. Howell et al: Polym. Prepr. 36, 469 (1996); K. Matyjaszewski: Macromol. Symp. 111, 47-61 (1996); P. Stipa, L. Greci, P. Carloni, E. Damiani: Polym. Deg. Stab. 55, 323 (1997); Oulad Hammouch, J.M. Catala: Macromol. Rapid Commun. 17, 149-154 (1996); Walchuk et al: Polymer Preprints 39, 296 (1998) 또는 Tan Ren, You-Cheng Liu, Qing-Xiang Guo: Bull. Chem. Soc. Jpn. 69, 2935 (1996)에 의해 기재되어 있다.

화학식 (1)의 구조적 요소를 함유하는 화합물은 소중합체, 공 소중합체, 중합체 또는 공중합체의 제조에 있어서 유용한 화합물이다. 따라서 본 발명은 또한 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 위한 이들의 개시제로서의 용도에 관한 것이다.

하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명한다:

A) 화합물의 제조

2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘 및 2,6-디프로필-3-에틸-2,6-디메틸-4-옥소-피페리딘은 DE 26 21 841호의 실시예 1 및 2에 의해 제조된다.

실시예 1: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘

에탄올 1000ml중 118.2g(0.6몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘 용액에 18.2g(0.4몰)의 붕소수소화 나트륨을 조금씩 첨가하고 온도는 30°C 미만으로 유지하였다. 그 후, 상기 용액을 50°C에서 2시간 동안 교반시켰다. 에탄올을 증류 제거하고, 500ml의 물을 잔류물에 첨가한 후 CH₂Cl₂로 수회 추출하였다. 상기 추출물을 Na₂SO₄상에서 건조시키고 용액을 여과시켰다. 용매를 제거한 후, 116g(97%)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘이 황색 액체로 얻어졌다.

C₁₂H₂₅NO에 대한 성분 분석 이론치: C 72.31%; H 12.64%; N 7.03%. 실측치: C 71.44%; H 12.71%; N 6.87%.

실시예 2: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실

120ml 테트라히드로푸란중 실시예 1의 25.7g(0.13몰) 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘 용액에 230ml 테트라히드로푸란중 54.5g(0.22몰) m-클로르-페르벤조산(70%) 용액을 0℃에서 2시간 이내에 교반하에서 적가하였다. 이 적색 내지 갈색 용액을 하룻밤 동안 교반시키고 500ml 핵산을 첨가하였다. 이 용액을 1N NaHCO₃으로 수회 교반시키고 마지막에 물로 교반시켜 중화시켰다. 상기 용매를 증발시키고 27.0g(97%)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실을 적색 액체로 얻었다.

C₁₂H₂₄NO₂에 대한 성분 분석 이론치: C 67.25%; H 11.29%; N 6.54%. 실측치: C 67.10%; H 11.42%; N 6.68%.

실시예 3: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥시피페리딘-1-옥실

m-클로르-페르벤조산으로 16g(0.08몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘을 산화시켜 실시예 2와 유사한 방법으로 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘을 제조하였다. 10g의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥시피페리딘-1-옥실이 적색 액체로 얻어졌다.

C₁₂H₂₂NO₂에 대한 성분 분석 이론치: C 67.89%; H 10.44%; N 6.60%. 실측치: C 68.00%; H 10.42%; N 6.61%.

실시예 4: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-프로필옥시피페리딘-1-옥실

200ml의 3-가지 병에 25.6g(0.12몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실, 16g(0.4몰)의 수산화나트륨, 3.86g(0.012몰)의 테트라부틸-암모늄-브로미드, 16g의 물 및 30ml의 톨루엔을 첨가하였다. 이 투명 유체를 최대 60℃ 가열하고 1시간 이내에 22.1g(0.18몰)의 프로필브로미드를 교반하에서 적가하였다. 상기 온도를 교반하에서 12시간 동안 유지하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 수상을 분리시키고 유기상을 물로 중화 세척한 후 Na₂SO₄상에서 건조시켰다. 유기 용매를 증발시키고 잔류물은 짧은 칼럼상에서 증류시켰다. 21g(68%)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-프로필옥시피페리딘-1-옥실이 적색 액체로 얻어졌다.

C₁₅H₃₀NO₂에 대한 성분 분석 이론치: C 70.27%; H 11.79%; N 5.46%. 실측치: C 70.26%; H 11.90%; N 5.34%.

실시예 5: 2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-옥시피페리딘-1-옥실

본 화합물은 실시예 2와 유사하게 제조되었다. m-클로르-페르벤조산으로 5g(0.021몰)의 2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-옥시피페리딘을 산화시켰다. 5.5g의 2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-옥시피페리딘-1-옥실이 적색 액체로 얻어졌다.

C₁₅H₃₀NO₂에 대한 성분 분석 이론치: C 70.27%; H 11.79%; N 5.46%. 실측치: C 72.31%; H 11.02%; N 5.07%.

실시예 6: 1-벤질옥시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥시피페리딘(No.101)

광 반응을 수행하기에 적합한 반응기에 150ml의 톨루엔, 4.4g(0.02몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥시피페리딘-1-옥실 및 12.7g(0.087몰)의 t-부틸페록시드를 첨가하였다. 이 적색 용액을 질소로 퍼징(purging)하고 20-25℃에서 질소하에서 수은 침지 램프로 조사하였다. 8시간 후에 상기 용액은 무색으로 되었다. 이 반응 혼합물을 농축시키고 잔류물로 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 핵산-에틸아세테이트(9:1))를 실시하였다. 4.8g(77%)의 1-벤질옥시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥시피페리딘이 황색 액체로 분리되었다.

C₁₉H₂₉NO₂에 대한 성분 분석 이론치: C 75.20%; H 9.63%; N 4.61%. 실측치: C 75.53%; H 9.60%; N 4.59%.

실시예 7: 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘(No.102)

본 화합물은 실시예 6과 유사하게 제조되었다. 8.5g(0.04몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실을 에틸벤젠중 t-부틸페록시드와 반응시켰다. 10.5g(82%)의 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘이 황색 액체로 얻어졌다.

$C_{20}H_{33}NO_2$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 75.43%; H 10.30%; N 4.35%. 실측치: C 75.54%; H 10.36%; N 4.40%.

실시예 8: 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-프로필옥시피페리딘(No.103)

본 화합물은 실시예 6과 유사하게 제조되었다. 5.63g(0.022몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥시프로필피페리딘-1-옥실을 에틸벤젠중 t-부틸페록시드와 반응시켰다. 6.1g(77%)의 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-프로필옥시피페리딘이 황색 액체로 얻어졌다.

실시예 9: 1-t-부틸옥시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘(No.104)

본 화합물은 실시예 6과 유사하게 제조되었다. 4.77g(0.022몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥시프로필피페리딘-1-옥시 및 2.13g(0.015몰)의 2,2'-아조비스(2-메틸-프로판)을 에틸벤젠에서 반응시켰다. 1.15g의 1-t-부틸옥시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥시피페리딘이 황색 액체로 얻어졌다.

$C_{16}H_{31}NO_2$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 71.33%; H 11.60%; N 5.20%. 실측치: C 71.28%; H 11.67%; N 5.45%.

실시예 10: 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-옥시피페리딘(No.105)

본 화합물은 실시예 6과 유사하게 제조되었다. 5.0g(0.021몰)의 2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-옥소피페리딘-1-옥실을 에틸벤젠에서 반응시켰다. 3.4g(49%)의 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-옥시피페리딘이 황색 액체로 얻어졌다.

$C_{23}H_{37}NO_2$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 76.83%; H 10.37%; N 3.90%. 실측치: C 77.51%; H 10.49%; N 3.10%.

실시예 11: 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-히드록시피페리딘(No.106)

본 화합물은 실시예 1과 유사하게 제조되었다. 3.1g(0.009몰)의 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-옥시피페리딘을 에탄올중 붕소수소화 나트륨으로 환원시켰다. 2.9g(93%)의 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-히드록시피페리딘이 황색 액체로 얻어졌다.

$C_{23}H_{39}NO_2$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 76.40%; H 10.87%; N 3.87%. 실측치: C 75.89%; H 11.14%; N 3.18%.

실시예 12: 2,2,6-트리메틸-6-에틸-피페리딘

80ml의 디에틸렌글리콜중 33.8g(0.2몰)의 2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-옥소피페리딘, 14g(0.28몰)의 히드라진히드레이트 및 13g의 KOH를 160°C에서 4시간 동안 교반시켰다. 그 후, 30ml의 물에 용해된 30g의 KOH를 추가로 첨가하였다. 30ml을 증류 제거하였다. 잔류물에 40ml의 물을 2회 첨가하고 증류 제거하였다. 결합된 증류물을 고체 K_2CO_3 으로 포화시키고 메틸-t-부틸에테르로 추출하였다. 이 추출물로부터 6g(19%)의 2,2,6-트리메틸-6-에틸-피페리딘을 분별 증류에 의해 분리하였다. 78-88°C/15mbar의 끓는점을 갖는 무색 액체가 얻어졌다.

^1H-NMR ($CDCl_3$), δ ppm: 1.8-1.2 m (4xCH₂), 1.14 s (CH₃), 1.1 s (CH₃), 1.05 s (CH₃), 0.86 t (CH₃).

실시예 13: 2,2,6-트리메틸-6-에틸-피페리딘-1-옥실

20ml 메탄올중 5.7g(0.037몰)의 2,2,6-트리메틸-6-에틸-피페리딘 용액에, 0.07g의 나트륨 올프라메이트 및 10ml의 30% 과산화수소를 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 23시간 동안 교반시키고, 포화 NaCl 용액으로 희석하고 메틸-t-부

틸에테르로 추출하였다. 결합된 추출물을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 진공하에서 농축시켰다. 잔류물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 9:1)를 실시하였다. 4.6g(73%)의 순수한 2,2,6-트리메틸-6-에틸-1-옥살을 적색 오일로 분리되었다.

$C_{10}H_{20}NO$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 70.54%; H 11.84%; N 8.23%. 실측치: C 70.18%; H 12.02%; N 8.20%.

실시에 14: 1-(디메틸시아노메틸옥시)-2,2,6-트리메틸-6-에틸-피페리딘(No. 107)

7ml의 벤젠중 2.8g(0.016몰)의 2,2,6-트리메틸-6-에틸-피페리딘-1-옥살 및 2.05g(0.012몰)의 아조이소부티로니트릴(AIBN) 용액을 4시간 동안 아르곤 대기하에서 환류시켰다. 그 후, 1.5g(0.009몰)의 AIBN을 추가로 첨가하고 이 혼합물을 아르곤하에서 1시간 동안 가열하였다. 상기 무색 용액을 진공하에서 농축시키고 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 19:1)를 실시하였다. 1.63g(42%)의 1-(디메틸시아노메틸옥시)-2,2,6-트리메틸-6-에틸-피페리딘이 무색 오일로 분리되었으며 41-52°C의 녹는점을 갖는 고형물로 결정화되었다.

$C_{14}H_{26}N_2O$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 70.54%; H 10.99%; N 11.75%. 실측치: C 70.49%; H 10.71%; N 11.60%.

실시에 15: 2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥살

100ml의 메탄올중 27.2g(0.16몰)의 2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-옥소피페리딘 용액에 3g(0.08몰)의 붕소수소화 나트륨을 조금씩 첨가하였다. 온도는 30°C 미만으로 유지하였다. 하룻밤 동안 교반시킨 후, 55ml(0.64몰)의 35% 과산화수소, 0.5g의 텅스텐산 나트륨, 40ml의 20% 탄산나트륨 및 추가적인 60ml 메탄올을 첨가하였다. 실온에서 20시간 동안 더 교반시킨 후, 반응 혼합물을 여과시키고, 100ml의 포화 NaCl 용액으로 희석시킨 후 헥산-메틸-t-부틸에테르(1:1)로 3회 추출하였다. 결합된 추출물을 $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 진공하에서 농축시켰다. 잔류물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 1:1)를 실시하였다. 12.5g(42%)의 순수한 2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥살이 적색 오일로 얻어졌다.

$C_{10}H_{20}NO_2$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 64.48%; H 10.82%; N 7.52%. 실측치: C 63.73%; H 10.87%; N 7.24%.

실시에 16: 1-(디메틸시아노메틸옥시)-2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-히드록시피페리딘(No.108)

8ml의 벤젠중 2.0g(0.0107몰)의 2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥살 및 2.65g(0.016몰)의 아조이소부티로니트릴(AIBN) 용액을 30분 동안 아르곤하에서 환류시켰다. 상기 무색 용액을 진공하에서 농축시키고 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 2:1)를 실시하였다. 결합된 물질을 헥산으로부터 재결정하였다. 2.0g(73%)의 1-(디메틸시아노메틸옥시)-2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-히드록시피페리딘(녹는점: 48-60°C)이 분리되었다.

$C_{14}H_{26}N_2O_2$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 66.11%; H 10.30%; N 11.01%. 실측치: C 65.77%; H 10.49%; N 11.04%.

실시에 17: 1-(1-페닐에톡시)-2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-히드록시피페리딘(No.109)

3.1g(0.0166몰)의 2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥살, 2.2g(0.0153몰)의 브롬화 구리(I) 및 4.1g(0.0153몰)의 4,4'-디-t-부틸-[2,2']비피리디닐을 20ml의 벤젠에 첨가하였다. 이 용액으로부터 산소를 제거하기 위하여 수회에 걸쳐 아르곤으로 퍼징하였다. 주사기로 2.79g(0.0151몰)의 1-페닐에틸브로미드를 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 21시간 동안 교반시켰다. 녹색 현탁액을 셀리트(Cellit)상에서 여과시키고 여과물을 진공하에서 벤젠으로부터 제거하였다. 잔류물은 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 4:1)를 실시하였다. 2.18g(45%)의 1-(1-페닐에톡시)-2,2,6-트리메틸-6-에틸-4-히드록시피페리딘이 무색 오일로 얻어졌다. 헥산으로부터 재결정시켜 58-69°C의 녹는점을 갖는 결정을 얻었다.

^1H-NMR ($CDCl_3$), δ ppm: 7.3 m 5 H (ArH), 4.75 m 1H (OCH(CH₃)Ph), 3.88 m 1H (CHOH), 2.1 - 0.5 m 21H (4xCH₃, 1x C₂H₅, CH₂COCH₂).

실시에 18: 2,2,6-트리메틸-6-이소프로필-4-옥소피페리딘

본 화합물은 F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz(Monatshefte für Chemie 88, 464, 1957)의 방법과 유사하게 메시틸옥시드, 메틸이소프로필케톤 및 암모니아로부터 제조되었다. 무색 액체가 얻어졌다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 2.25 m 4H (CH₂COCH₂), 1.64 m 1H (CH(CH₃)₂), 1.24 s (CH₃), 1.21 s (CH₃), 1.07 s (CH₃), 0.91 dd 6H (CH(CH₃)₂).

실시예 19: 2,2,6-트리메틸-6-이소프로필-4-옥소피페리딘-1-옥실

2.75g(0.015몰)의 2,2,6-트리메틸-6-이소프로필-4-옥소피페리딘, 0.08g의 나트륨 울프라메이트, 0.2g의 탄산나트륨, 10ml의 30% 과산화수소 및 10ml의 메탄올을 실온에서 22시간 동안 교반시켰다. 20ml의 포화 NaCl 용액을 첨가하고, 이 혼합물을 헥산-메틸-t-부틸에테르(1:1)로 3회 추출하였다. 결합된 추출물을 MgSO₄상에서 건조시키고 진공하에서 농축시켰다. 잔류물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 4:1)를 실시하였다. 1.8g(60%)의 순수한 2,2,6-트리메틸-6-이소프로필-4-옥소피페리딘이 적색 오일로 분리되었다. 펜탄으로부터 재결정시켜 47-53°C의 녹는점을 갖는 결정을 얻었다.

C₁₁H₂₀NO₂에 대한 성분 분석 이론치: C 66.63%; H 10.17%; N 7.06%. 실측치: C 66.42%; H 10.19%; N 7.10%.

실시예 20: 1-(디메틸시아노메틸)-2,2,6-트리메틸-6-이소프로필-4-옥소피페리딘(No.111)

5ml의 벤젠중 1.0g(0.005몰)의 2,2,6-트리메틸-6-이소프로필-4-옥소피페리딘-1-옥실 및 1.6g(0.01몰)의 아조이소부티로니트릴(AIBN) 용액을 30분 동안 아르곤하에서 환류시켰다. 상기 무색 용액을 진공하에서 농축시키고 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 9:1)를 실시하였다. 결합된 물질을 헥산으로부터 재결정하였다. 0.55g(41%)의 1-(디메틸시아노메틸옥시)-2,2,6-트리메틸-6-이소프로필-4-옥소피페리딘(녹는점: 32-44°C)이 얻어졌다.

¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 2.5 m 4H (CH₂COCH₂), 2.15 m 1H (CH(CH₃)₂), 1.69 s 6H ((CH₃)₂CCN), 1.37 s (CH₃), 1.33 s (CH₃), 1.26 s (CH₃), 0.91 dd 6H (CH(CH₃)₂).

실시예 21: 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘

50ml의 메탄올중 15.8g(0.086몰)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-옥소피페리딘 용액에 2.2g(0.06몰)의 붕소수소화 나트륨을 조금씩 첨가하였다. 온도는 30°C 미만으로 유지하였다. 하룻밤 동안 교반시킨 후, 메탄올을 진공하에서 제거하고 잔류물은 20ml의 2N-NaOH로 희석하였다. 이 용액을 에틸아세테이트로 추출하였다. 결합된 추출물을 포화 NaCl 용액으로 세척하고, MgSO₄상에서 건조시키고 일정한 질량이 얻어질 때까지 60°C/50mbar의 진공하에서 건조시켰다. 15.8g(99%)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘이 황색 오일로 얻어졌다.

실시예 22: 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실

15.85g(0.085몰)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘, 0.25g의 나트륨 울프라메이트, 1g의 탄산나트륨, 26ml의 35% 과산화수소 및 45ml의 메탄올을 실온에서 28시간 동안 교반시켰다. 100ml의 포화 NaCl 용액을 첨가하고, 이 혼합물을 헥산-메틸-t-부틸에테르(1:1)로 3회 추출하였다. 결합된 추출물을 MgSO₄상에서 건조시키고 진공하에서 농축시켰다. 잔류물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 2:1)를 실시하였다. 8.55g(50%)의 순수한 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실이 적색 오일로 분리되었다.

실시예 23: 1-(1-페닐에톡시)-2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘(No.110)

2.0g(0.01몰)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실, 1.43g(0.01몰)의 브롬화 구리(I) 및 1.56g(0.01몰)의 4,4'-디-t-부틸-[2,2']비피리디닐을 20ml의 벤젠에 첨가하였다. 이 용액으로부터 산소를 제거하기 위하여 수회에 걸쳐 아르곤으로 퍼징하였다. 주사기로 1.85g(0.01몰)의 1-페닐에틸브로미드를 첨가하였다. 이 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반시켰다. 0.3g(0.002몰)의 구리(I)를 아르곤하에서 추가로 첨가하고 이 용액을 또 다시 23시간 동안 교반시켰다.

다. 녹색 현탁액을 셀리트(Cellit)상에서 여과시키고 여과물을 진공하에서 벤젠으로부터 제거하였다. 잔류물은 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 3:1)를 실시하였다. 헥산으로부터 재결정시켜 84-86°C의 녹는점을 갖는 0.8g의 1-(1-페닐에톡시)-2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘을 얻었다.

$C_{19}H_{31}NO_2$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 74.71%; H 10.23%; N 4.59%. 실측치: C 74.77%; H 10.39%; N 4.55%.

실시에 24: 1-(1-페닐에톡시)-2,3,6-트리메틸-2,6-디에틸-4-옥소피페리딘(No.112)

본 화합물은 실시에 6과 유사하게 제조되었다. 4.7g(0.022몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥시피페리딘-1-옥살을 에틸벤젠에서 t-부틸페록시드와 반응시켰다. 5.0g(71%)의 1-(1-페닐에톡시)-2,6-디프로필-2-에틸-2,6-디메틸-4-옥소피페리딘이 황색 액체로 얻어졌다.

$C_{20}H_{31}NO_2$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 75.67%; H 9.84%; N 4.41%. 실측치: C 75.60%; H 9.77%; N 4.34%.

실시에 25: 1-(1-페닐에톡시)-2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-벤조일옥시피페리딘(No.113)

A) 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-벤조일옥시피페리딘-1-옥살

20ml의 피리딘중 6.05g(0.03몰)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥살의 교반 용액에 3.8ml(0.032몰)의 벤조일클로라이드를 얼음 냉각하에서 천천히 첨가하였다. 그 후, 이 혼합물을 실온에서 3.5시간 동안 교반시키고 나서, 200ml의 물로 희석시킨 후, 50ml의 헥산으로 2회 추출하였다. 결합된 추출물을 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 진공하에서 증발시켜 9.1g의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥살이 두꺼운 적색 오일로 얻어졌다.

$C_{18}H_{26}NO_3$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 71.02%; H 8.61%; N 4.60%. 실측치: C 70.96%; H 8.76%; N 4.53%.

B) 200ml의 에틸벤젠중 3.04g(0.01몰)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-벤조일옥시피페리딘-1-옥살 및 7.37ml의 t-부틸페록시드를 실시에 6에 설명된 바와 같이 광분해시켜 5.5g의 1-(1-페닐에톡시)-2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-벤조일옥시피페리딘이 두꺼운 무색 오일로 얻어졌다.

^1H-NMR ($CDCl_3$), d ppm: 0.5 - 2.0 m (23H), 4.74 m (1H), 5.2 m (1H), 7.2-7.6 m (8 H), 8.00-8.03 d(2 H).

실시에 26: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-라우로일옥시피페리딘-1-옥살

15ml의 트리에틸아민 및 70ml의 톨루엔중 21.4g(0.1몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘-1-옥살의 교반 용액에 19.9g(0.091몰)의 라우로일 클로라이드를 얼음 냉각하에서 천천히 첨가하였다. 그 후, 이 혼합물을 실온에서 6시간 동안 교반시키고 나서, 200ml의 물로 희석시킨 후, 100ml의 톨루엔으로 2회 추출하였다. 결합된 추출물을 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 진공하에서 증발시키고 잔류물은 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 5:1)를 실시하였다. 25.2g(64%)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-라우로일옥시피페리딘-1-옥살이 적색 오일로 분리되었다.

$C_{24}H_{46}NO_3$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 72.67%; H 11.69%; N 3.53%. 실측치: C 72.39%; H 11.60%; N 3.30%.

실시에 27: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-스테아로일옥시피페리딘-1-옥살

5ml의 트리에틸아민 및 40ml의 톨루엔중 5g(0.023몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘-1-옥살의 교반 용액에 7.1g(0.021몰)의 스테아릴 클로라이드를 얼음 냉각하에서 천천히 첨가하였다. 그 후, 이 혼합물을 실온에서 6시간 동안 교반시키고 나서, 100ml의 물로 희석시킨 후, 50ml의 톨루엔으로 2회 추출하였다. 결합된 추출물을 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 진공하에서 증발시키고 잔류물은 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 5:1)를 실시하였다. 5.8g(52%)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-스테아로일옥시피페리딘-1-옥살이 적색 오일로 분리되었다.

$C_{30}H_{58}NO_3$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 74.94%; H 12.16%; N 2.91%. 실측치: C 74.96%; H 12.00%; N 2.69%.

실시예 28: 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-라우로일옥시피페리딘-1-옥실

2ml의 트리에틸아민 및 25ml의 톨루엔중 2.0g(0.01몰)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실의 교반 용액에 2.0g(0.0091몰)의 라우로일 클로라이드를 얼음 냉각하에서 천천히 첨가하였다. 그 후, 이 혼합물을 실온에서 6시간 동안 교반시키고 나서, 50ml의 물로 희석시킨 후, 25ml의 톨루엔으로 2회 추출하였다. 결합된 추출물을 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 진공하에서 증발시키고 잔류물은 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 5:1)를 실시하였다. 1.8g(48%)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-라우로일옥시피페리딘-1-옥실이 적색 오일로 분리되었다.

$C_{23}H_{44}NO_3$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 72.20%; H 11.60%; N 3.66%. 실측치: C 72.01%; H 11.61%; N 3.48%.

실시예 29: 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-스테아로일옥시피페리딘-1-옥실

5ml의 트리에틸아민 및 40ml의 톨루엔중 5.0g(0.025몰)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실의 교반 용액에 7.9g(0.023몰)의 스테아로일 클로라이드를 얼음 냉각하에서 천천히 첨가하였다. 그 후, 이 혼합물을 실온에서 6시간 동안 교반시키고 나서, 100ml의 물로 희석시킨 후, 50ml의 톨루엔으로 2회 추출하였다. 결합된 추출물을 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 진공하에서 증발시키고 잔류물은 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 5:1)를 실시하였다. 6.15g(52%)의 2,2-디메틸-6,6-디에틸-4-스테아로일옥시피페리딘-1-옥실이 적색 오일로 분리되었다.

$C_{29}H_{56}NO_3$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 74.62%; H 12.09%; N 3.00%. 실측치: C 74.47%; H 12.03%; N 2.99%.

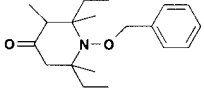
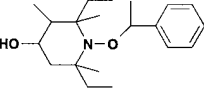
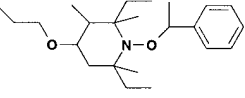
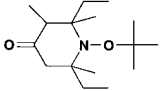
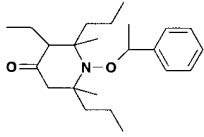
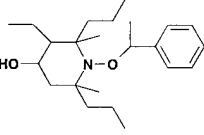
실시예 30: 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-프로폭시피페리딘-1-옥실

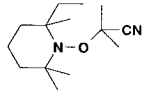
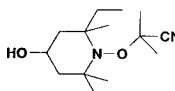
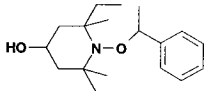
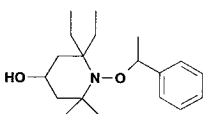
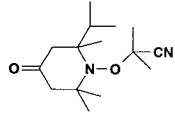
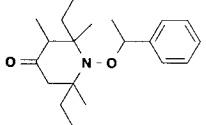
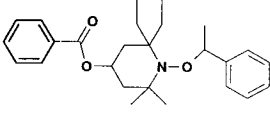
128g(0.6몰)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-히드록시피페리딘-1-옥실, 80g의 NaOH, 80g의 물, 19.3g의 테트라부틸암모늄 브로마이드 및 240ml의 톨루엔의 교반 용액에 111g(0.9몰)의 프로필 브로마이드를 50°C에서 천천히 첨가하였다. 그 후, 이 혼합물을 50°C에서 10시간 동안 교반시키고 나서, 200ml의 물로 희석시키고 유기상을 분리시켰다. 이 유기상을 물로 세척하고, $MgSO_4$ 상에서 건조시키고 진공하에서 증발시켰다. 상기 조 생성물을 증류 정제하였다. 81g(54%)의 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-프로폭시피페리딘-1-옥실이 적색 오일로 분리되었다.

$C_{15}H_{30}NO_2$ 에 대한 성분 분석 이론치: C 70.27%; H 11.79%; N 5.46%. 실측치: C 70.26%; H 11.88%; N 5.40%.

제조된 N-O-X 화합물은 하기 표 1과 같다:

[표 1]

No.	화합물
101	
102	
103	
104	
105	
106	

107	
108	
109	
110	
111	
112	
113	

B) 상기 표 1의 화합물 또는 개시제로서 그의 N-O-전구체를 사용한 중합

개론:

용매 및 단량체는 사용되기 바로 전에 아르곤 대기하에서 또는 진공하에서 Vigreux 칼럼상에서 증류된다.

산소를 제거하기 위하여 모든 중합 반응 혼합물은 중합 전에 냉각-해동 주기를 이용하여 아르곤으로 플라싱시키고 진공하에서 이를 제거한다. 그 후, 상기 반응 혼합물은 아르곤 대기하에서 중합된다.

중합 반응이 시작될 때, 모든 출발 물질은 균질적으로 용해된다.

전환율은 80°C, 0.002토르에서 30분 동안 중합체로부터 미반응 단량체를 제거하고, 남아있는 중합체의 중량을 측정된 후 개시제의 중량을 감함으로써 결정된다.

중합체의 특성 분석은 MALDI-MS(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry) 및/또는 GPC(Gel Permeation Chromatography)에 의해 실시된다.

MALDI-MS: 측정은 선형 TOF(Time Of Flight) MALDI-MS LDI-1700(Linear Scientific Inc., Reno, 미국)상에서 실시된다. 매트릭스는 2,5-디히드록시벤조산이며 레이저 파장은 337nm이다.

GPC: RHEOS 4000(FLUX INSTRUMENTS)을 사용하여 실시된다. 테트라히드로푸란(THF)이 용매로 사용되며 1ml/분으로 펌핑된다. 두 개의 크로마토그래피 칼럼(PiGel형 5 μ m 혼합-C, POLYMER INSTRUMENTS, Shropshire, 영국)이 연속적으로 제공된다. 측정은 40°C에서 실시된다. 칼럼은 200 내지 2,000,000달톤의 Mn을 갖는 낮은 다중분산도의 폴리스티렌으로 캘리브레이션을 실시한다. 검출은 30°C에서 RI-Detector ERC-7515A(ERCATECH AG)를 사용하여 실시된다.

B) 아크릴레이트를 사용한 중합

B1-B10: 동중중합체

실시에 B1: 화합물 (101)을 사용한 n-부틸아크릴레이트의 중합

온도계, 냉각기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 3-가지 플라스크 안에서, 710mg(2.34밀리몰)의 화합물 (101) 및 20g(156밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 배기시켰다. 얻어진 투명 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하여 5시간 동안 중합을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 80°C로 냉각시켰다. 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증류 제거하였다. 초기 단량체의 19.3g(93%)이 반응하였다. 투명한 무색 점성 용액이 얻어졌다.

GPC: Mn=12000, Mw=21300, 다중분산도(PD)=1.77

실시에 B2: 화합물 (102)를 사용한 n-부틸아크릴레이트의 중합

온도계, 냉각기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 3-가지 플라스크 안에서, 743mg(2.34밀리몰)의 화합물 (102) 및 20g(156밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 배기시켰다. 얻어진 투명 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하여 5시간 동안 중합을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 80°C로 냉각시켰다. 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증류 제거하였다. 초기 단량체의 16.8g(80%)이 반응하였다. 투명한 무색 점성 용액이 얻어졌다.

GPC: Mn=7500, Mw=8700, 다중분산도(PD)=1.16

실시에 B3: 화합물 (103)을 사용한 n-부틸아크릴레이트의 중합

온도계, 냉각기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 3-가지 플라스크 안에서, 4.51g(12.5밀리몰)의 화합물 (103) 및 16g(125밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 배기시켰다. 얻어진 투명 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하여 5시간 동안 중합을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 80°C로 냉각시켰다. 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증류 제거하였다. 초기 단량체의 14.9g(65%)이 반응하였다. 투명한 오렌지색 점성 용액이 얻어졌다. 상기 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산-에틸아세테이트 1:4)하여 10.4g의 무색 점성 액체를 얻었다.

GPC: Mn=1550, Mw=1900, 다중분산도(PD)=1.22

실시에 B4: 화합물 (104)를 사용한 n-부틸아크릴레이트의 중합

온도계, 냉각기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 3-가지 플라스크 안에서, 473mg(1.76밀리몰)의 화합물 (104) 및 15g(117밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 배기시켰다. 얻어진 투명 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하여 5시간 동안 중합을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 80°C로 냉각시켰다. 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증류 제거하였다. 초기 단량체의 1.65g(11%)이 반응하였다. 투명한 옅은 오렌지색 점성 용액이 얻어졌다.

실시에 B5: 화합물 (106)을 사용한 n-부틸아크릴레이트의 중합

온도계, 냉각기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 3-가지 플라스크 안에서, 844mg(2.34밀리몰)의 화합물 (106) 및 20g(156밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 배기시켰다. 얻어진 투명 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하여 2시간 동안 중합을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 80°C로 냉각시켰다. 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증류 제거하였다. 초기 단량체의 16.8g(80%)이 반응하였다. 투명한 무색 점성 용액이 얻어졌다.

2시간 후, 초기 단량체의 15.2g(76%)이 반응하였다. 투명한 무색 점성 용액이 얻어졌다.

GPC: Mn=6550, Mw=8100, 다중분산도(PD)=1.24

실시에 B6: 화합물 (110)을 사용한 n-부틸아크릴레이트의 중합

온도계, 냉각기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 3-가지 플라스크 안에서, 357mg(1.2밀리몰)의 화합물 (110) 및 10g(78밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 배기시켰다. 얻어진 투명 용액을 아르곤하에서 145℃로 가열하여 5시간 동안 중합을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 80℃로 냉각시켰다. 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증류 제거하였다. 초기 단량체의 7.6g(76%)이 반응하였다. 투명한 열은 오렌지색 점성 용액이 얻어졌다.

GPC: Mn=6100, Mw=7500, 다중분산도(PD)=1.2

실시에 B7: 화합물 (112)를 사용한 n-부틸아크릴레이트의 중합

온도계, 냉각기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 3-가지 플라스크 안에서, 743mg(2.34밀리몰)의 화합물 (112) 및 20g(156밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 배기시켰다. 얻어진 투명 용액을 아르곤하에서 145℃로 가열하여 5시간 동안 중합을 실시하였다. 그 후, 반응 혼합물을 60℃로 냉각시켰다. 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증류 제거하였다. 초기 단량체의 16g(80%)이 반응하였다. 투명한 열은 오렌지색 점성 용액이 얻어졌다.

GPC: Mn=7500, Mw=8700, 다중분산도(PD)=1.2

MALDI-TOF: Mn=6400, Mw=7700, 다중분산도(PD)=1.2

실시에 B8: 화합물 (102)를 사용한 디메틸아미노에틸아크릴레이트의 중합

온도계, 응축기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 둥근 바닥 3-가지 플라스크에, 0.268g(0.8밀리몰)의 화합물 (102) 및 8g(56밀리몰)의 디메틸아미노에틸아크릴레이트를 넣고 배기시켰다. 그 후, 투명한 황색 용액을 아르곤하에서 145℃로 가열하였다. 상기 혼합물을 145℃에서 1시간 동안 교반시키고 나서 60℃로 냉각시키고 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증발시켰다. 5.6g(70%)의 갈색 점성 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=2300, Mw=3700, 다중분산도(PD)=1.6

실시에 B9: 화합물 (110)을 사용한 디메틸아미노에틸아크릴레이트의 중합

온도계, 응축기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 둥근 바닥 3-가지 플라스크에, 0.256g(0.8밀리몰)의 화합물 (110) 및 8g(56밀리몰)의 디메틸아미노에틸아크릴레이트를 넣고 배기시켰다. 그 후, 투명한 황색 용액을 아르곤하에서 145℃로 가열하였다. 상기 혼합물을 145℃에서 1시간 동안 교반시키고 나서 60℃로 냉각시키고 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증발시켰다. 5.7g(72%)의 갈색 점성 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=2100, Mw=3300, 다중분산도(PD)=1.6

실시에 B10: 화합물 (110)을 사용한 t-부틸아크릴레이트의 중합

온도계, 응축기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 둥근 바닥 3-가지 플라스크에, 0.178g(0.6밀리몰)의 화합물 (110) 및 5g(39밀리몰)의 t-부틸아크릴레이트를 넣고 배기시켰다. 그 후, 투명한 황색 용액을 아르곤하에서 145℃로 가열하였다. 상기 혼합물을 145℃에서 3시간 동안 교반시키고 나서 60℃로 냉각시키고 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증발시켰다. 1g(20%)의 갈색 점성 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=1800, Mw=2900, 다중분산도(PD)=1.6

B11-B15: 블록 공중합체

실시에 B11: 화합물 (102)로 제조된 폴리-n-부틸아크릴레이트와 n-부틸아크릴레이트의 공중합

온도계, 응축기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 둥근 바닥 3-가지 플라스크에, 12g(93밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트 및 12.5g의 폴리-n-부틸아크릴레이트(화합물 (102)로 제조됨, Mn=7500, PD=1.2)를 넣고 배기시켰다. 그리고 나서, 상기 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하였다. 상기 혼합물을 145°C에서 5시간 동안 교반시키고 나서 60°C로 냉각시키고 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증발시켰다. 추가적인 단량체의 20%가 반응하였으며 오렌지색 점성 액체가 얻어졌다.

GPC: Mn=8500, Mw=11400, 다중분산도(PD)=1.4

실시에 B12: 화합물 (102)로 제조된 폴리-n-부틸아크릴레이트와 디메틸아미노에틸메타크릴레이트의 공중합

온도계, 응축기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 둥근 바닥 3-가지 플라스크에, 14.5g(93밀리몰)의 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 및 12.5g의 폴리-n-부틸아크릴레이트(화합물 (102)로 제조됨, Mn=7500, PD=1.2)를 넣고 배기시켰다. 그리고 나서, 상기 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하였다. 상기 혼합물을 145°C에서 5시간 동안 교반시키고 나서 60°C로 냉각시키고 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증발시켰다. 추가적인 단량체의 10%가 반응하였으며 오렌지색 점성 액체가 얻어졌다.

GPC: Mn=8200, Mw=13200, 다중분산도(PD)=1.6

실시에 B13: 화합물 (110)으로 제조된 폴리-n-부틸아크릴레이트와 n-부틸아크릴레이트의 공중합

온도계, 응축기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 둥근 바닥 3-가지 플라스크에, 11g(86밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트 및 11.5g의 폴리-n-부틸아크릴레이트(화합물 (110)으로 제조됨, Mn=5600, PD=1.3)를 넣고 배기시켰다. 그리고 나서, 상기 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하였다. 상기 혼합물을 145°C에서 5시간 동안 교반시키고 나서 60°C로 냉각시키고 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증발시켰다. 추가적인 단량체의 10%가 반응하였으며 오렌지색 점성 액체가 얻어졌다.

GPC: Mn=6500, Mw=8500, 다중분산도(PD)=1.3

실시에 B14: 화합물 (110)으로 제조된 폴리-n-부틸아크릴레이트와 디메틸아미노에틸메타크릴레이트의 공중합(50/50)

온도계, 응축기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 둥근 바닥 3-가지 플라스크에, 5g(37밀리몰)의 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 및 5g의 폴리-n-부틸아크릴레이트(화합물 (110)으로 제조됨, Mn=5600, PD=1.3)를 넣고 배기시켰다. 그리고 나서, 상기 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하였다. 상기 혼합물을 145°C에서 3시간 동안 교반시키고 나서 60°C로 냉각시키고 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증발시켰다. 추가적인 단량체의 20%가 반응하였으며 오렌지색 점성 액체가 얻어졌다.

GPC: Mn=5500, Mw=7400, 다중분산도(PD)=1.3

실시에 B15: 화합물 (110)으로 제조된 폴리-n-부틸아크릴레이트와 디메틸아미노에틸메타크릴레이트의 공중합(20/80)

온도계, 응축기 및 자석 교반기가 장착된 50ml의 둥근 바닥 3-가지 플라스크에, 18g(115밀리몰)의 디메틸아미노에틸메타크릴레이트 및 4g의 폴리-n-부틸아크릴레이트(화합물 (110)으로 제조됨, Mn=5600, PD=1.3)를 넣고 배기시켰다. 그리고 나서, 상기 용액을 아르곤하에서 145°C로 가열하였다. 상기 혼합물을 145°C에서 3시간 동안 교반시키고 나서 60°C로 냉각시키고 남아있는 단량체는 고 진공하에서 증발시켰다. 추가적인 단량체의 30%가 반응하였으며 오렌지색 점성 액체가 얻어졌다.

GPC: Mn=10000, Mw=17700, 다중분산도(PD)=1.8

C) 스티렌과의 중합

NOR과의 동중 중합

실시에 C1: 화합물 (102)를 사용한 스티렌의 중합

50ml의 스티렌 및 0.087몰/l의 화합물 (102)를 아르곤하에서 6시간 동안 130℃로 가열하였다. 그리고 나서, 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각시키고 남아있는 단량체를 고 진공하에서 증류 제거하였다. 33g(66%)의 무색 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=8000, Mw=9100, 다중분산도(PD)=1.14

실시예 C2: 화합물 (102)를 사용한 스티렌의 중합

50ml의 스티렌 및 0.0087몰/l의 화합물 (102)를 아르곤하에서 6시간 동안 130℃로 가열하였다. 그리고 나서, 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각시키고 남아있는 단량체를 고 진공하에서 증류 제거하였다. 37.5g(75%)의 무색 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=48400, Mw=67200, 다중분산도(PD)=1.39

니트록시드 + 벤조일페록시드(BPO)의 동중중합체

실시예 C3: 실시예 A2로부터 얻은 니트록시드 + BPO를 사용한 스티렌의 중합

50ml의 스티렌, 0.0087몰/l의 니트록시드(실시예 A2에서 얻음) 및 0.0069몰/l의 BPO를 아르곤하에서 6시간 동안 120℃로 가열하였다. 그리고 나서, 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각시키고 남아있는 단량체를 고 진공하에서 증류 제거하였다. 27.5g(55%)의 무색 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=48100, Mw=61500, 다중분산도(PD)=1.28

실시예 C4: 실시예 A2로부터 얻은 니트록시드 + BPO를 사용한 스티렌의 중합

100ml의 스티렌, 0.087몰/l의 니트록시드(실시예 A2에서 얻음) 및 0.069몰/l의 BPO를 아르곤하에서 6시간 동안 120℃로 가열하였다. 그리고 나서, 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각시키고 남아있는 단량체를 고 진공하에서 증류 제거하였다. 35g(35%)의 무색 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=6200, Mw=7000, 다중분산도(PD)=1.13

실시예 C5: 실시예 26으로부터 얻은 니트록시드 + BPO를 사용한 스티렌의 중합

50ml의 스티렌, 0.087몰/l의 니트록시드(실시예 26에서 얻음) 및 0.069몰/l의 BPO를 아르곤하에서 6시간 동안 130℃로 가열하였다. 그리고 나서, 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각시키고 남아있는 단량체를 고 진공하에서 증류 제거하였다. 39g(78%)의 무색 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=9000, Mw=10600, 다중분산도(PD)=1.18

실시예 C6: 실시예 26으로부터 얻은 니트록시드 + BPO를 사용한 스티렌의 중합

50ml의 스티렌, 0.0087몰/l의 니트록시드(실시예 26에서 얻음) 및 0.0069몰/l의 BPO를 아르곤하에서 6시간 동안 130℃로 가열하였다. 그리고 나서, 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각시키고 남아있는 단량체를 고 진공하에서 증류 제거하였다. 40g(80%)의 무색 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=50600, Mw=72000, 다중분산도(PD)=1.43

실시예 C7: 스티렌/스티렌 공중합

실시예 4로부터 얻은 5ml의 폴리스티렌 및 5g의 스티렌을 아르곤하에서 6시간 동안 130℃로 가열하였다. 그리고 나서, 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각시키고 남아있는 단량체를 고 진공하에서 증류 제거하였다. 무색 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=9500, Mw=12000, 다중분산도(PD)=1.27

실시예 C8: 스티렌/n-부틸아크릴레이트 공중합

실시예 C4로부터 얻은 5ml의 폴리스티렌 및 5g의 n-부틸아크릴레이트를 아르곤하에서 6시간 동안 130℃로 가열하였다. 그리고 나서, 이 반응 혼합물을 80℃로 냉각시키고 남아있는 단량체를 고 진공하에서 증류 제거하였다. 무색 중합체가 얻어졌다.

GPC: Mn=8200, Mw=9700, 다중분산도(PD)=1.18

발명의 효과

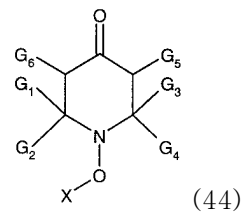
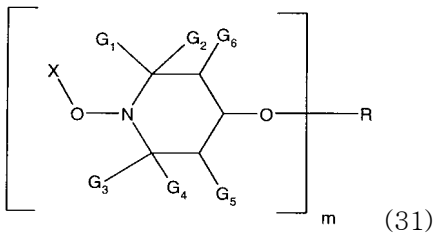
본 발명의 중합 방법 및 수지 생성물은 다양한 전문 분야를 포함하여 많은 적용 분야, 예컨대 중합체 혼합물에 대한 상용화제, 또는 피복계에 대한 분산제로서 유용한 블록 공중합체의 제조, 또는 피복 기술 및 열가소성 필름에 사용되는 좁은 분자량 수지 또는 소중합체의 제조, 또는 전자사진 화상 공정에 사용되는 토너 수지 및 액체 침지 현상 잉크수지 또는 잉크 첨가제의 제조에 있어서 유용하다.

또한, 본 발명에 의해 특별한 개시제 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 제공함으로써 상기 종래 기술의 단점을 극복할 수 있음이 밝혀졌다. 상기 조성물을 중합시키면 비교적 낮은 온도 및 짧은 반응 시간에서도 좁은 다중분산도 및 단량체에서 중합체로의 높은 전환율을 갖는 중합체 또는 공중합체가 얻어지며, 본 중합 방법은 공업 분야에 특히 적합하다. 그 결과 얻어진 공중합체는 순도가 높고 많은 경우에 있어서 무색이며, 따라서 추가 정제를 필요로 하지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 (31) 또는 (44)의 1-알콕시-폴리아알킬-피페리딘 유도체:



상기 식에서,

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 C₁-C₄알킬이며, 단, 적어도 하나는 메틸이 아니며 또는 G₁과 G₂ 및 G₃과 G₄, 또는 G₁과 G₂ 또는 G₃과 G₄는 함께 펜타메틸렌이고,

G₅ 및 G₆은 서로 독립적으로 H, 또는 C₁-C₄알킬이며;

X는 $-\text{CH}_2$ -페닐, $-\text{CH}_3\text{CH}$ -페닐, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -페닐, $(\text{C}_5\text{-C}_6\text{시클로알킬})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -페닐, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알콕시}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}$ -디 $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{CO}-\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ 로 구성된 군으로부터 선택되고, 식 중에서 R_{20} 은 H 또는 $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}$ 이며;

m은 1이고; 또

R은 H, 사슬 중간이 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬 또는 사슬 중간에 산소 원자를 갖는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산의 1가 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지환족 카르복시산 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 α,β -불포화 카르복시산의 1가 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방향족 카르복시산의 1가 라디칼임.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

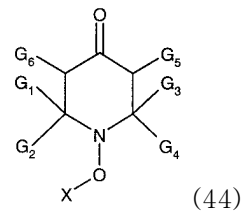
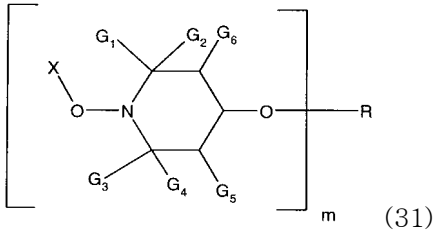
삭제

청구항 14.

a) 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 스티렌, 치환 스티렌, 켈레(conjugated) 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할로젠화물 또는 비닐리덴 할로젠화물로 구성된 군으로부터 선택되는 에틸렌성 불포화 단량체 또는 소중합체; 및

b) 하기 화학식 (31) 또는 (44)의 1-알콕시-폴리아킬-피페리딘 유도체를 포함하며,

1-알콕시-폴리아킬-피페리딘 유도체는 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 하여 0.01몰% 내지 30몰%의 양으로 존재하는 중합성 조성물:



상기 식에서,

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 C₁-C₄알킬이며, 단, 적어도 하나는 메틸이 아니며 또는 G₁과 G₂ 및 G₃과 G₄, 또는 G₁과 G₂ 또는 G₃과 G₄는 함께 펜타메틸렌이고,

G₅ 및 G₆은 서로 독립적으로 H, 또는 C₁-C₄알킬이며;

X는 -CH₂-페닐, -CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆시클로알킬)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-페닐, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈)알콕시, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈)알킬, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-N-디(C₁-C₈)알킬, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-CO-NH(C₁-C₈)알킬, (C₁-C₈)알킬-CR₂₀-C(O)-NH₂로 구성된 군으로부터 선택되고, 식 중에서 R₂₀은 H 또는 (C₁-C₈)알킬이며;

m은 1이고; 또

R은 H, 사슬 중간이 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 사슬 중간에 산소 원자를 갖는 C₁-C₁₈알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산의 1가 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지환족 카르복시산 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 α,β-불포화 카르복시산의 1가 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방향족 카르복시산의 1가 라디칼임.

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 하여 0.01몰% 내지 30몰% 양의 제 1항에 따른 1-알콕시-폴리알킬-피페리딘 화합물 존재하에서, 에틸렌성 불포화 단량체 또는 단량체/소중합체를 50℃ 내지 160℃의 온도에서 가열함으로써 공중합시키는 것을 포함하는, 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 스티렌, 치환 스티렌, 켈레(conjugated) 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할로겐화물 또는 비닐리덴 할로겐화물로 구성된 군으로부터 선택되는 에틸렌성 불포화 단량체 또는 소중합체의 자유 라디칼 중합에 의해 소중합체, 공 소중합체(cooligomer), 중합체 또는 공중합체(블록 또는 랜덤)를 제조하는 방법.

청구항 21.

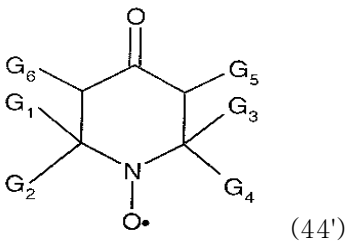
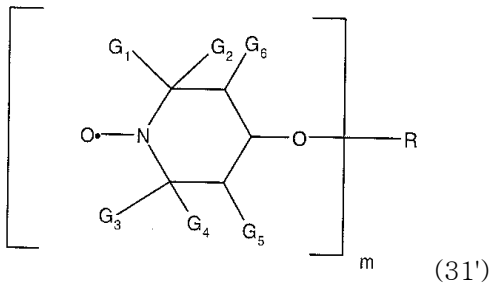
삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

하기 화학식(31') 또는 (44')의 1-옥시-폴리알킬-피페리딘 유도체:



상기 식에서,

G_1, G_2, G_3 및 G_4 는 서로 독립적으로 C_1-C_4 알킬이며, 단, 적어도 하나는 메틸이 아니며 또는 G_1 과 G_2 및 G_3 과 G_4 , 또는 G_1 과 G_2 또는 G_3 과 G_4 는 함께 펜타메틸렌이고,

G_5 및 G_6 은 서로 독립적으로 H, 또는 C_1-C_4 알킬이며;

m은 1이고; 또

R은 H, 사슬 중간이 비치환된 C_1-C_{18} 알킬 또는 사슬 중간에 산소 원자를 갖는 C_1-C_{18} 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산의 1가 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지환족 카르복시산 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 α, β -불포화 카르복시산의 1가 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방향족 카르복시산의 1가 라디칼이며, 단

4-히드록시-2,2-디에틸-2,6-디메틸-피페리딘-1-옥실,

2,6-디프로필-2,6-디메틸-피페리딘-1-옥실,

4-옥소-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-옥실,

4-아세톡시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-옥실,

4-벤조일-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-옥실,

2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-메틸 카르바모일옥시 피페리딘-1-옥실,

4-벤질옥시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-옥실,

4-히드록시-2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-옥실, 및

2,2,6-트리메틸-4-옥소-6-이소부틸피페리딘-1-옥실은 제외함.

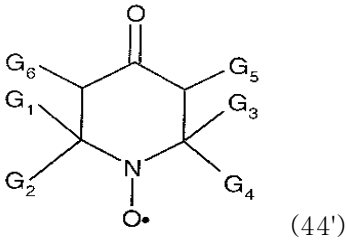
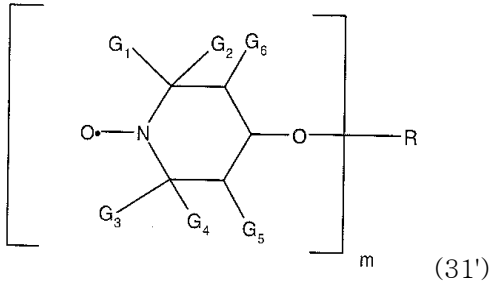
청구항 24.

a) 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 스티렌, 치환 스티렌, 켈레(conjugated) 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할로겐화물 또는 비닐리덴 할로겐화물로 구성된 군으로부터 선택되는 에틸렌성 불포화 단량체 또는 소중합체;

b) 하기 화학식 (31') 또는 (44')의 1-옥시-폴리알킬-피페리딘 유도체; 및

c) 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 개시할 수 있는 라디칼 개시제 X·를 포함하며,

상기 1-옥시-폴리알킬-피페리딘 유도체는 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 하여 0.01몰% 내지 30몰%의 양으로 존재하는 중합성 조성물:



상기 식에서,

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 서로 독립적으로 C₁-C₄알킬이며, 단, 적어도 하나는 메틸이 아니며 또는 G₁과 G₂ 및 G₃과 G₄, 또는 G₁과 G₂ 또는 G₃과 G₄는 함께 펜타메틸렌이고,

G₅ 및 G₆은 서로 독립적으로 H, 또는 C₁-C₄알킬이며;

m은 1이고; 또

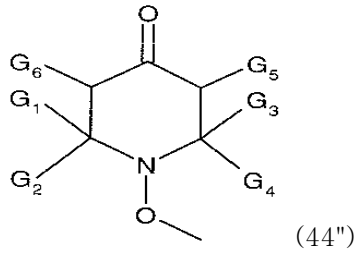
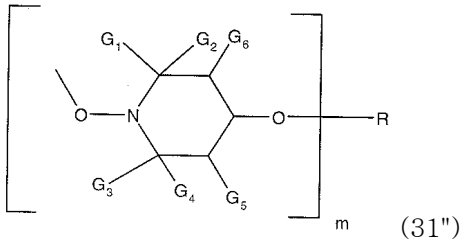
R은 H, 사슬 중간이 비치환된 C₁-C₁₈알킬 또는 사슬 중간에 산소 원자를 갖는 C₁-C₁₈알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산의 1가 라디칼, 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 지환족 카르복시산 또는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 α,β-불포화 카르복시산의 1가 라디칼 또는 7 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 방향족 카르복시산의 1가 라디칼임.

청구항 25.

단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 하여 0.01몰% 내지 30몰% 양의 제 24항에 따른 1-옥시-폴리알킬-피페리딘 화합물 존재하에서, 에틸렌성 불포화 단량체 또는 단량체/소중합체 및 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 개시할 수 있는 라디칼 개시제 X를 50°C 내지 160°C의 온도에서 가열함으로써 공중합시키는 것을 포함하는, 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 스티렌, 치환 스티렌, 켈레(conjugated) 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (메트)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 비닐 할로겐화물 또는 비닐리텐 할로겐화물로 구성된 군으로부터 선택되는 에틸렌성 불포화 단량체 또는 소중합체의 자유 라디칼 중합에 의해 소중합체, 공 소중합체(cooligomer), 중합체 또는 공중합체(블록 또는 랜덤)를 제조하는 방법.

청구항 26.

개시제 기 -X 및 하기 화학식 (31') 또는 (44')의 옥시아민기가 결합된 중합체 또는 소중합체:



상기 식에서,

$G_1, G_2, G_3, G_4, G_5, G_6$ 및 R은 제 1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 27.

제 1항에 있어서, G_1 및 G_3 이 메틸이고 또 G_2 및 G_4 가 에틸 또는 프로필인 화합물.

청구항 28.

제 1항에 있어서, G_1 및 G_2 가 메틸이고 또 G_3 및 G_4 가 에틸 또는 프로필인 화합물.