



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월22일
(11) 등록번호 10-1433230
(24) 등록일자 2014년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/032 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7002831
(22) 출원일자(국제) 2007년07월02일
심사청구일자 2012년07월02일
(85) 번역문제출일자 2009년02월11일
(65) 공개번호 10-2009-0034376
(43) 공개일자 2009년04월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/056622
(87) 국제공개번호 WO 2008/006723
국제공개일자 2008년01월17일
(30) 우선권주장
06116964.5 2006년07월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004066235 A
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
시바 홀딩 인크
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라체 141
(72) 발명자
쉴렌베르크 카르슈텐
스위스 체하-4057 바젤 플로라슈트라체 17
아우쉬라 클레멘스
독일 79106 프라이부르크 렌벡 7
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 컬러 필터 조성물

(57) 요약

본 발명은

- a) 포토레지스트 결합제,
- b) 투명 안료,
- c) 임의로 용매 및/또는 임의로 광개시제 또는 광감재성 촉매,

d) a1) 제1 단계에서 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 구조 요소 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N-O-X} \\ \diagdown \end{array}$ 를 갖는 하나 이상의 니트록실 에테르(여기서, X는 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 그룹을 나타내고, X는 X로부터 유도된 유리 라디칼 X·가 중합을 개시할 수 있게 한다)의 존재하에 중합시키거나,

a2) 제1 단계에서 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 하나 이상의 안정한 유리 니트록실 라디칼 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N-O} \\ \diagdown \end{array}$ 및 유리 라디칼 개시제의 존재하에 중합시키는 단계[여기서, 단계 a1) 또는 a2)에서 사용된 하나 이상의 단량체는 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₆ 알킬 또는 하이드록시 C₁-C₆ 알킬 에스테르이다]; 및

b) 제2 단계에서 단계 a1) 또는 a2)하에 제조된 중합체 또는 공중합체를 에스테르교환 반응, 아미드화 반응, 가수분해 또는 무수물 개질 또는 이들의 조합에 의해 개질시키고, 임의로 추가로 4급화시켜 개질시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득할 수 있는 중합체 또는 공중합체인 분산제를 포함하는 컬러 필터 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

오화 마사키

일본 효고켄 657-0025 고베시 나다쿠 고토쿠초
1-1-4

다나베 주니치

일본 효고켄 661-0044 아мага사키시 무코초
1-40-8-401

다케스에 마미코

일본 오사카후 540-0022 추오쿠 이토야마시 1-초메
2-11-704

특허청구의 범위

청구항 1

기재 상에 컬러 필터 조성물을 코팅하고, 이어서 노광 및 현상하는 단계를 포함하는, 컬러 필터의 제조방법으로서,

상기 컬러 필터 조성물이,

a) 포토레지스트(photoresist) 결합제,

b) 투명 안료, 및

d) a1) 제1 단계에서 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 구조 요소  를 갖는 하나 이상의 니트록실 에테르(여기서, X는 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 그룹을 나타내고, X는 X로부터 유도된 유리 라디칼 X·가 중합을 개시할 수 있다)의 존재하에 중합시키거나,

a2) 제1 단계에서 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 하나 이상의 안정한 유리 니트록실 라디칼  및 유리 라디칼 개시제의 존재하에 중합시키는 단계[여기서, 단계 a1) 또는 a2)에서 사용된 하나 이상의 단량체는 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₆ 알킬 또는 하이드록시 C₁-C₆ 알킬 에스테르이다]; 및

b) 제2 단계에서 단계 a1) 또는 a2)하에 제조된 중합체 또는 공중합체를 알콜을 이용한 에스테르교환 반응에 의해 개질시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득할 수 있는 중합체 또는 공중합체인 분산제(여기서, 에스테르교환 반응의 알콜은 치환되지 않은 선형 또는 분지형 C₈-C₃₆알킬 모노 알콜 또는 이들의 혼합물, 또는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물로부터 유도된 탄소수 100 이하의 모노 알콜이다)를 포함하는, 컬러 필터의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 분산제가 제1항에서 정의한 바와 같은 단계 a1) 또는 a2), 및 상기 단계 a1) 또는 a2)하에 제조된 중합체 또는 공중합체를 상기 에스테르교환 반응에 의해 개질시키고, 추가로 4급화에 의해 개질시키는 제2 단계 b)를 포함하는 방법에 의해 수득할 수 있는 중합체 또는 공중합체인, 컬러 필터의 제조방법.

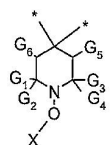
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 단계(단계 a1) 또는 a2))가 단계 a1)에 따라 수행되는, 컬러 필터의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 구조 요소  가 화학식 I의 구조 요소인, 컬러 필터의 제조방법.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬이거나, G₁과 G₂ 또는 G₃과 G₄, 또는 G₁과 G₂ 및 G₃과 G₄는 함께 C₅-C₁₂ 사이클로알킬 그룹을 형성하고,

G₅ 및 G₆은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, 페닐, 나프틸 또는 그룹 -COOC₁-C₁₈ 알킬이고,

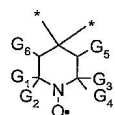
X는 -CH₂-페닐, CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆사이클로알킬)₂CCN, (CH₃)₂CCN, , , -CH₂CH=CH₂, CH₃CH=CH₂, (C₁-C₄알킬)CR₂₀-C(O)-페닐, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알콕시, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-N-디(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)알킬, (C₁-C₄)알킬-CR₂₀-C(O)-NH₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, R₂₀은 수소 또는 (C₁-C₄)알킬이고,

*는 원자가(valence)를 나타낸다.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 구조 요소 가 화학식 II의 구조 요소인, 컬러 필터의 제조방법.

화학식 II



상기 화학식 II에서,

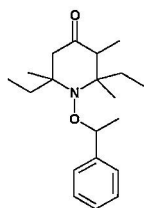
G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬이거나, G₁과 G₂ 또는 G₃과 G₄, 또는 G₁과 G₂ 및 G₃과 G₄는 함께 C₅-C₁₂ 사이클로알킬 그룹을 형성하고,

G₅ 및 G₆은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, 페닐, 나프틸 또는 그룹 -COOC₁-C₁₈ 알킬이다.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 화학식 I의 구조 요소가 화학식 O1의 화합물인, 컬러 필터의 제조방법.

화학식 O1



청구항 7

제1항에 있어서, 단계 a1) 또는 a2)에서의 단량체가 이소프렌, 1,3-부타디엔, α-C₅-C₁₈알켄, 4-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 2-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 비닐-이미다졸 또는 이미다졸리늄-이온, 디메틸아크릴아미드, 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, p-3급-부틸-스티렌 또는 화학식 CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b의 화합물(여기서, R_a는 수소 또는 메틸이고, R_b는 NH₂, O⁻(Me⁺), 치환되지 않은 C₁-C₁₈ 알콕시, 하나 이상의 N 및/또는 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₁₀₀알콕시, 또는 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알콕시, 치환되지 않은 C₁-C₁₈알킬아미노, 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ 또는 -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂An⁻이고, An⁻은 1가 유기산 또는 무기산의 음이온이고, Me는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온이고, Z는 산소 또는 황이다)로부터 선택되는, 컬러 필터의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 컬러 필터 조성물이 c) 용매; 광개시제 또는 광감재성 촉매; 또는 용매 및 광개시제 또는 광감재성 촉매를 추가로 포함하는, 컬러 필터의 제조방법.

청구항 9

a) 포토레지스트 결합제,

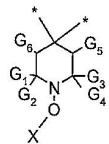
b) 투명 안료, 및

d) a1) 제1 단계에서 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 구조 요소  를 갖는 하나 이상의 니트록실 에테르(여기서, X는 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 그룹을 나타내고, X는 X로부터 유도된 유리 라디칼 X·가 중합을 개시할 수 있다)의 존재하에 중합시키는 단계[여기서, 단계 a1)에서 사용된 하나 이상의 단량체는 아크릴 산 또는 메타크릴산의 C₁-C₆ 알킬 또는 하이드록시 C₁-C₆ 알킬 에스테르이다]; 및

b) 제2 단계에서 단계 a1)하에 제조된 중합체 또는 공중합체를 알콜을 이용한 에스테르교환 반응에 의해 개질시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득할 수 있는 중합체 또는 공중합체인 분산제(여기서, 에스테르교환 반응의 알콜은 치환되지 않은 선형 또는 분지형 C₈-C₃₆알킬 모노 알콜 또는 이들의 혼합물, 또는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물로부터 유도된 탄소수 100 이하의 모노 알콜이다)를 포함하고,

상기 구조 요소  가 화학식 I의 구조 요소인, 컬러 필터 조성물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬이거나, G₁과 G₂ 또는 G₃과 G₄, 또는 G₁과 G₂ 및 G₃과 G₄는 함께 C₅-C₁₂ 사이클로알킬 그룹을 형성하고,

G₅ 및 G₆는 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, 페닐, 나프틸 또는 그룹 -COOC₁-C₁₈ 알킬이고,

X는 -CH₂-페닐, CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆사이클로알킬)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 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, R₂₀은 수소 또는 (C₁-C₄)알킬이고,

*는 원자가를 나타낸다.

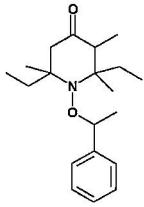
청구항 10

제9항에 있어서, 상기 분산제가, 제9항에서 정의한 바와 같은 단계 a1), 및 상기 단계 a1)하에 제조된 중합체 또는 공중합체를 상기 에스테르교환 반응에 의해 개질시키고, 추가로 4급화에 의해 개질시키는 제2 단계 b)를 포함하는 방법에 의해 수득할 수 있는 중합체 또는 공중합체인, 컬러 필터 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서, 화학식 I의 구조 요소가 화학식 O1의 화합물인, 컬러 필터 조성물.

화학식 01



청구항 12

제9항에 있어서, 단계 a1)에서의 단량체가 이소프렌, 1,3-부타디엔, α -C₅-C₁₈알켄, 4-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 2-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 비닐-이미다졸 또는 이미다졸리늄-이온, 디메틸아크릴아미드, 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, p-3급-부틸-스티렌 또는 화학식 CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b의 화합물[여기서, R_a는 수소 또는 메틸이고, R_b는 NH₂, O⁻(Me⁺), 치환되지 않은 C₁-C₁₈알콕시, 하나 이상의 N 및/또는 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₁₀₀알콕시, 또는 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알콕시, 치환되지 않은 C₁-C₁₈알킬아미노, 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ 또는 -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂An⁻이고, An⁻은 1가 유기산 또는 무기산의 음이온이고, Me는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온이고, Z는 산소 또는 황이다]로부터 선택되는, 컬러 필터 조성물.

청구항 13

제9항에 있어서, c) 용매; 광개시제 또는 광잠재성 촉매; 또는 용매 및 광개시제 또는 광잠재성 촉매를 추가로 포함하는, 컬러 필터 조성물.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

명세서

[0001] 본 발명은 컬러 필터 조성물 및 컬러 필터의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 컬러 필터를 제조하기 위한 전형적인 방법은, 예를 들면, 염색 방법, 날염 방법, 안료 분산 방법 및 전착 방법이다. 이들 중에서, 특히, 안료 분산 방법이 컬러 필터 화소의 위치 및 필름 두께 등의 높은 정밀도, 내광성 및 내열성과 같은 우수한 내구성, 및 핀홀(pinhole)의 보다 적은 결함 등으로 인해 널리 사용된다. 안료 분산 방법에서, 안료-분산된 감광성 수지 층은 기판 위에 형성되어 단색 패턴으로 패턴화된다. 상기 방법을 3회 반복하여 R, G 및 B 컬러 필터 층을 수득한다.

[0003] 일본 특허 공보 JP 2002031713(Mitsubishi)는 컬러 필터를 제조하기 위한 알칼리성 현상 가능한 조성물을 기술

한다. 컬러 필터용 조성물은 결합제 수지 및/또는 산성 그룹으로 제공되는 중합 가능한 그룹을 갖는 화합물 (1), 안료(2) 및 분산제(3)를 함유한다. 상기 분산제는 측쇄에 4급 암모늄 염기를 갖는 A 블록으로 이루어진 A-B 블록 공중합체이다.

[0004] 일본 특허 공보 JP 2004339330(Dainippon Printing)은 열경화성 잉크를 사용함으로써 컬러 필터를 제조하는 방법을 기술한다. 열경화성 잉크용 안료 분산물 및 열경화성 잉크는 각각 적어도 안료, 및 공중합체로 구성된 안료 분산제를 포함하고, 안료 분산제는 특정한 4급 암모늄 염기를 함유하는 하나 이상의 구성 단위와 특정한 에스테르 구조를 함유하는 구성 단위가 커플링되어 있는 분자 구조를 함유한다.

[0005] 분산 특성이 개선된 추가의 적합한 분산제를 발견할 필요가 여전히 있다.

[0006] 본 발명에 이르러, 국제 공보 WO 2006074969(출원 번호 제PCT/EP2006/050000호)에 기술된 바와 같은 조절된 라디칼 중합 방법에 의해 제조된 공중합체는 컬러 필터 조성물로서 사용되는 경우 개선된 분산 특성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0007] 따라서, 본 발명은

[0008] a) 포토레지스트(photoresist) 결합제,

[0009] b) 투명 안료,

[0010] c) 임의로 용매 및/또는 임의로 광개시제 또는 광잠재성(photolabile) 촉매,

[0011] d) a1) 제1 단계에서 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 구조 요소 $\text{N}-\text{O}-\text{X}$ 를 갖는 하나 이상의 니트로실 에테르(여기서, X는 하나 이상의 탄소 원자를 갖는 그룹을 나타내고, X는 X로부터 유도된 유리 라디칼 $\text{X}\cdot$ 가 중합을 개시할 수 있게 한다)의 존재하에 중합시키거나,

[0012] a2) 제1 단계에서 하나 이상의 에틸렌성 불포화 단량체를 하나 이상의 안정한 유리 니트로실 라디칼 $\text{N}-\text{O}\cdot$ 및 유리 라디칼 개시제의 존재하에 중합시키는 단계[여기서, 단계 a1) 또는 a2)에서 사용된 하나 이상의 단량체는 아크릴산 또는 메타크릴산의 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 또는 하이드록시 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 에스테르이다]; 및

[0013] b) 제2 단계에서 단계 a1) 또는 a2)하에 제조된 중합체 또는 공중합체를 에스테르교환 반응, 아미드화 반응, 가수분해 또는 무수물 개질 또는 이들의 조합에 의해 개질시키고, 임의로 추가로 4급화시켜 개질시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 수득할 수 있는 중합체 또는 공중합체인 분산제를 포함하는 컬러 필터 조성물에 관한 것이다.

[0014] 정의

[0015] 용어 "포토레지스트 결합제"는 바람직하게는 아크릴레이트, 광경화성 아크릴레이트 올리고머, 폴리에스테르, 알키드, 멜라민, 우레아, 에폭시 및 페놀성 수지 또는 이들의 혼합물과 같은 산 경화성 수지 또는 광경화성 수지인 감광성 수지를 의미한다. 이러한 종류의 산 경화성 수지는 일반적으로 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌 [참조: "Ullmann's Encyclopedie der technischen Chemie", Edition 4, Vol. 15(1978), pp. 613-628]에 기재되어 있다. (메트)아크릴레이트/(메트)아크릴산 공중합체가 바람직하다.

[0016] 공중합체의 바람직한 예는 메틸(메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 메틸(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 하이드록시페닐(메트)아크릴레이트의 공중합체, 메틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리메틸(메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리메틸(메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 스티렌 및 (메트)아크릴산의 공중합체, 메틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸(메

트)-아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시시프로필(메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시-3-페녹시시프로필(메트)아크릴레이트 및 폴리메틸(메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, 메틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 및 폴리스티렌 거대단량체의 공중합체, 벤질(메트)-아크릴레이트, (메트)아크릴산, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 및 폴리메틸(메트)아크릴레이트 거대단량체의 공중합체, N-페닐말레이미드, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스티렌의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐-말레이미드, 모노-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 석시네이트 및 스티렌의 공중합체, 알릴(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 모노-[2-(메트)아크릴로일옥시에틸] 석시네이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 벤질(메트)아크릴레이트, ω -카복시폴리카프로락톤 모노(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-페닐말레이미드, 글리세롤 모노(메트)아크릴레이트 및 스티렌의 공중합체, 및 벤질(메트)-아크릴레이트, (메트)아크릴산, N-사이클로헥실말레이미드 및 스티렌의 공중합체이다.

[0017] 광경화성 아크릴레이트 올리고머가 광경화성 수지에 추가해서 존재하는 것이 바람직하다. 본원에서 사용 가능한 광경화성 아크릴레이트 올리고머는 디펜타에리트리톨 헥사아크릴(DPHA), 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(DPPA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETTA), 트리메틸올-프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 및 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 등을 포함한다.

[0018] 용어 "투명 안료"는 분산되는 경우 투명하게 착색되는 잉크를 제공하는 안료를 의미한다.

[0019] 안료는 무기 안료이거나 바람직하게는 유기 안료일 수 있으며, 예를 들면, 카본 블랙, 또는 1-아미노안트라퀴논, 안탄트론, 안트라피리미딘, 아조, 아조메틴, 퀴나크리돈, 퀴나크리돈퀴논, 퀴노프탈론, 디옥사진, 디케토피롤로피롤, 플라반트론, 인단트론, 이소인돌린, 이소인돌리논, 이소비올란트론, 페리논, 페틸렌, 프탈로시아닌, 피란트론 또는 티오인디고 계열의 안료(적용 가능한 경우, 이들의 금속 착물 또는 레이크(lake) 형태가 포함됨), 특히 구리, 아연 또는 니켈 프탈로시아닌과 같은 치환되지 않거나 부분적으로 할로젠화된 프탈로시아닌, 1,4-디케토-3,6-디아릴-피롤로[3,4-c]피롤, 디옥사진, 이소인돌리논, 인단트론, 페틸렌 및 퀴나크리돈이다. 아조 안료는, 예를 들면, 커플링, 축합 또는 레이크 형성에 의해 수득할 수 있는, 임의의 공지된 서브그룹으로부터의 모노아조 또는 디스아조 안료이다.

[0020] 피그먼트 옐로우(Pigment Yellow) 1, 3, 12, 13, 14, 15, 17, 24, 34, 42, 53, 62, 73, 74, 83, 93, 95, 108, 109, 110, 111, 119, 120, 123, 128, 129, 139, 147, 150, 151, 154, 164, 168, 173, 174, 175, 180, 181, 184, 185, 188, 191, 191:1, 191:2, 193, 194 및 199; 피그먼트 오렌지(Pigment Orange) 5, 13, 16, 22, 31, 34, 40, 43, 48, 49, 51, 61, 64, 71, 73 및 81; 피그먼트 레드(Pigment Red) 2, 4, 5, 23, 48, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 53:1, 57, 57:1, 88, 89, 101, 104, 112, 122, 144, 146, 149, 166, 168, 170, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 190, 192, 194, 202, 204, 206, 207, 209, 214, 216, 220, 221, 222, 224, 226, 242, 248, 254, 255, 262, 264, 270 및 272; 피그먼트 브라운(Pigment Brown) 23, 24, 25, 33, 41, 42, 43 및 44; 피그먼트 바이올렛(Pigment Violet) 19, 23, 29, 31, 37 및 42; 피그먼트 블루(Pigment Blue) 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 25, 26, 28, 29, 60, 64 및 66; 피그먼트 그린(Pigment Green) 7, 17, 36, 37 및 50; 피그먼트 블랙(Pigment Black) 7, 12, 27, 30, 31, 32 및 37; 바트 레드(Vat Red) 74; 3,6-디(3',4'-디클로로-페닐)-2,5-디하이드로-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온, 3,6-디(4'-시아노-페닐)-2,5-디하이드로-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온 및 3-페닐-6-(4'-3급-부틸-페닐)-2,5-디하이드로-피롤로[3,4-c]피롤-1,4-디온; 및 이들의 혼합물 및 고용체를 포함하는, 색 지수(Colour Index)에 기술된 안료들이 특히 유용하다.

[0021] 용매

[0022] 일반적으로, 본 발명에 따르는 조성물은 상기 기관에 도포하기 전에 적합한 용매 속에 용해된다. 이러한 용매의 예들은 에틸렌 디클로라이드, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 2-헵타논, 감마-부티로락톤, 메틸 에틸 케톤, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 2-메톡시에틸 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-에톡시에탄올, 디에틸 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 에틸 아세테이트, 메틸 락테이트, 에틸 락테이트, 메틸메톡시 프로피오네이트, 에틸메톡시 프로피오네이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, 프로필 피루베이트, N,N-디메틸-포름아미드, 디메틸 설펝사이드, N-메틸피롤리돈 및 테트라하이드로

푸란을 포함한다. 이러한 용매는 개별적으로 또는 조합하여 사용될 수 있다. 이들의 바람직한 예는 2-메톡시에틸 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노-메틸 에테르 아세테이트, 메틸메톡시 프로피오네이트, 에틸메톡시 프로피오네이트 및 에틸 락테이트와 같은 에스테르이다.

[0023] 광개시제:

[0024] 임의의 광개시제 또는 광잠재성 촉매가 필요한 경우 사용될 수 있다. 광개시제 또는 광잠재성 촉매는 제한되지 않는다. 하기로부터 선택된 광개시제가 바람직하다:

[0025] 1. 알파-하이드록시케톤(AHK), 알파-알콕시케톤(벤질디메틸케탈 DBK) 및 알파-아미노케톤(AAK),

[0026] 2. 벤조페논,

[0027] 3. 모노-및 비스아실포스핀 옥사이드(BAPO),

[0028] 4. 페닐-글리옥실레이트,

[0029] 5. 이소프로필티오크산톤(ITX),

[0030] 6. 옥심-에스테르,

[0031] 7. 아미노벤조에이트

[0032] 8. 잠재성 산(latent acid) 및 염기와 이들의 블렌드.

[0033] 분산제

[0034] 바람직하게는, 제1 중합 단계는 중합 반응 a1)에 따라 수행된다.

[0035] 바람직하게는, 제2 단계 b)는 에스테르교환 반응 또는 아미드화 반응이다. 에스테르교환 반응이 특히 바람직하다.

[0036] 에스테르교환 반응은 바람직하게는 증류에 의한 C₁-C₆ 알콜 부산물의 제거를 포함한다.

[0037] 또다른 양태에서 제2 단계 b)는 에스테르교환 반응 이후에 4급화 반응이다.

[0038] 특정 양태에서, 상술한 방법의 단계 a1) 또는 a2)는 2회 수행되고, 블록 공중합체가 수득되며, 이때 제1 또는 제2 라디칼 중합 단계에서 단량체 또는 단량체 혼합물은, 전체 단량체를 기준으로 하여, 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₆ 알킬 또는 하이드록시 C₁-C₆ 알킬 에스테르를 50 내지 100중량% 함유하며, 제2 또는 제1 라디칼 중합 단계 각각에서, 에틸렌성 불포화 단량체는 1급 또는 2급 에스테르 결합을 전혀 함유하지 않는다.

[0039] 블록 공중합체가 제조되는 경우, 제1 중합 단계에서 단량체 또는 단량체 혼합물이, 전체 단량체를 기준으로 하여, 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₆ 알킬 또는 하이드록시 C₁-C₆ 알킬 에스테르를 50 내지 100중량% 함유하며, 제2 중합 단계에서, 에틸렌성 불포화 단량체가 4-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 2-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 비닐-이미다졸 또는 이미다졸리늄-이온, 디메틸아크릴-아미드, 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 또는 p-3급-부틸-스티렌인 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명의 특정 양태에서, 상기 블록 공중합체는 구배형(gradient) 블록 공중합체이다.

[0041] 상술한 바와 같이, 필수적으로, 중합체 또는 공중합체는 조절된 유리 라디칼 중합(CFRP)에 의해 제조된다. 미국 특허 제4,581,429호에서 솔로몬(Solomon) 등은 조절제로서 안정한 유리 니트록실 라디칼을 사용하는 상기 방법을 처음 기술하였다. 이 방법은 상기 a1) 및 a2)하에 정의된 단계들이다.

[0042] 미국 특허 제4,581,429호는, 중합체 쇄의 조절된 성장 또는 "리빙(living)" 성장에 의해 블록 및 그래프트 공중합체를 포함하는 한정된 올리고머성 단독중합체 및 공중합체를 생성하는 유리 라디칼 중합 공정을 기술한다. 부분 화학식 R'R"N-O-X의 개시제의 사용이 기술되어 있다. 중합방법에서, 유리 라디칼 중 R'R"N-O· 및 ·X가 생성된다. ·X는 유리 라디칼 그룹이며, 예를 들면, 에틸렌 그룹을 함유하는 단량체 단위들을 중합시킬 수 있는 3급-부틸 또는 시아노이소프로필 라디칼이다.

[0043] 상기 방법의 변형이 미국 특허 제5,322 912호(Xerox)에 기재되어 있으며, 여기서 유리 라디칼 개시제와, 단독중합체 및 블록 공중합체의 합성을 위한 기본 구조 R'R"N-O·의 안정한 유리 라디칼 제제의 조합된 사용이 기술되어 있다.

[0044] 이들 방법은 분자량 분포가 좁아서 다분산 지수가 낮은 단독-, 랜덤-, 블록-, 테이퍼드(tapered)-, 그래프트- 또는 빗형(comb) (공)중합체의 제조에 유용하다.

[0045] 예를 들면, 구조 요소 N-O-X 또는 $\text{N-O}\cdot$ 가 사이클릭 환 시스템의 일부이거나 치환되어 비환식 구조를 형성할 수 있다.

[0046] 적합한 니트로실에테르 및 니트로실 라디칼이 주로 US-A-4 581 429 또는 EP-A-621 878로부터 공지되어 있다.

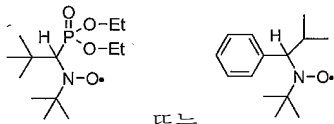
[0047] WO 98/13392(Akzo), WO 99/03894(Ciba) 및 WO 00/07981(Ciba)에 기재된 개방쇄 화합물, WO 99/67298(Ciba) 및 GB 2335190(Ciba)에 기술된 피페리딘 유도체, 또는 GB 2342649(Ciba) 및 WO 96/24620(Atochem)에 기술된 헤테로사이클릭 화합물이 특히 유용하다.

[0048] 추가로 적합한 니트로실에테르 및 니트로실 라디칼이 WO 02/4805(Ciba) 및 WO 02/100831(Ciba)에 기술된다.

[0049] 분자 내에 하나 이상의 니트로실 그룹을 갖는 니트로실 라디칼 및 니트로실에테르는, 예를 들면, US 6,573,347(Ciba), WO 01/02345(Ciba) 및 WO 03/004471(Ciba)에 기술되어 있다. 이들 화합물은 분지형, 별형 또는 빗형 (공)중합체가 제조되는 경우 이상적으로 적합하다.

[0050] 본 발명에서, 용어 "알콕시아민" 및 "니트로실에테르"는 등가물로서 사용된다.

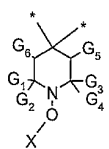
[0051] 구조 요소 $\text{N-O}\cdot$ 를 갖는 안정한 유리 라디칼은, 예를 들면, EP-A-621 878(Xerox)에 기재되어 있다.

[0052]  또는 와 같은 예가 WO 96/24620(Atochem)에 제공되어 있다.

[0053] 바람직하게는, 구조 요소 N-O-X 또는 $\text{N-O}\cdot$ 는 환 시스템 내에 임의로 추가의 질소 또는 산소 원자를 갖는 5원 또는 6원 헤테로사이클릭 환의 일부이다. 치환된 피페리딘, 모르폴린 및 피페라진 유도체가 특히 유용하다.

[0054] 바람직한 하나의 양태에서, 구조 요소 N-O-X 는 화학식 I의 구조 요소이다.

화학식 I



[0055]

[0056] 상기 화학식 I에서,

[0057] G₁, G₂, G₃ 및 G₄는 독립적으로 C₁-C₆ 알킬이거나, G₁과 G₂ 또는 G₃과 G₄, 또는 G₁과 G₂ 및 G₃과 G₄는 함께 C₅-C₁₂ 사이클로알킬 그룹을 형성하고,

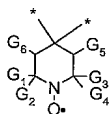
[0058] G₅ 및 G₆은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, 페닐, 나프틸 또는 그룹 -COOC₁-C₁₈ 알킬이고,

[0059] X는 -CH₂-페닐, CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆사이클로알킬)₂CCN, (CH₃)₂CCN, , , -CH₂CH=CH₂, CH₃CH=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-

$CR_{20}-C(O)-NH_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, R_{20} 은 수소 또는 (C_1-C_4) 알킬이고, *는 원자가(valence)를 나타낸다.

[0060] 또다른 바람직한 양태에서, 구조 요소 는 화학식 II의 구조 요소이다.

화학식 II



[0061]

[0062] 상기 화학식 II에서,

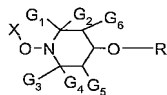
[0063] G_1 , G_2 , G_3 및 G_4 는 독립적으로 C_1-C_6 알킬이거나, G_1 과 G_2 또는 G_3 과 G_4 , 또는 G_1 과 G_2 및 G_3 과 G_4 는 함께 C_5-C_{12} 사이클로알킬 그룹을 형성하고,

[0064] G_5 및 G_6 은 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, 페닐, 나프틸 또는 그룹 $-COOC_1-C_{18}$ 알킬이고,

[0065] *는 원자가를 나타낸다.

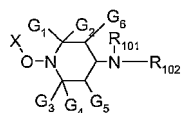
[0066] 특히, 화학식 I의 구조 요소는 화학식 A, B 또는 O이다.

화학식 A



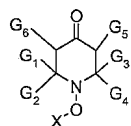
[0067]

화학식 B



[0068]

화학식 O



[0069]

[0070] 상기 화학식 A, B 및 O에서,

[0071] R은 수소, 차단되지 않거나 하나 이상의 산소 원자에 의해 차단되어 있는 C_1-C_{18} 알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 탄소수 2 내지 18의 지방족 카복실산의 1가 라디칼, 탄소수 7 내지 15의 지환족 카복실산의 1가 라디칼, 또는 탄소수 3 내지 5의 α, β -불포화 카복실산의 1가 라디칼 또는 탄소수 7 내지 15의 방향족 카복실산의 1가 라디칼이고,

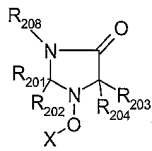
[0072] R_{101} 은 C_1-C_{12} 알킬, C_5-C_7 사이클로알킬, C_7-C_8 아르알킬, C_2-C_{18} 알카노일, C_3-C_5 알케노일 또는 벤조일이고,

[0073] R_{102} 는 치환되지 않거나 시아노, 카보닐 또는 카브아미드 그룹에 의해 치환된 C_1-C_{18} 알킬, C_5-C_7 사이클로알킬, C_2-C_8 알케닐이거나, 글리시딜, 화학식 $-CH_2CH(OH)-Z$, 화학식 $-CO-Z$ 또는 화학식 $-CONH-Z$ 의 그룹(여기서, Z는 수소, 메틸 또는 페닐이다)이고,

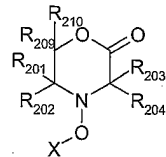
[0074] G_6 은 수소이고,

- [0075] G_5 는 수소 또는 C_1 - C_4 알킬이고,
- [0076] G_1 및 G_3 은 메틸이고 G_2 및 G_4 는 에틸 또는 프로필이거나, G_1 및 G_2 는 메틸이고 G_3 및 G_4 는 에틸 또는 프로필이고,
- [0077] X 는 $-CH_2$ -페닐, CH_3CH -페닐, $(CH_3)_2C$ -페닐, $(C_5-C_6$ 사이클로알킬) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, , , $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH=CH=CH_2$, $(C_1-C_4$ 알킬) $CR_{20}-C(O)$ -페닐, (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)$ -(C_1-C_4)알콕시, (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)$ -(C_1-C_4)알킬, (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)$ -N-디(C_1-C_4)알킬, (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)$ -NH(C_1-C_4)알킬, (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)$ - NH_2 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, R_{20} 은 수소 또는 (C_1-C_4) 알킬이다.
- [0078] 상기 화합물들 및 이들의 제조방법은 GB 2335190 및 GB 2361235에 기술되어 있다.
- [0079] 니트로록실에테르의 또다른 바람직한 그룹은 화학식 Ic, Id, Ie, If, Ig 또는 Ih이다.

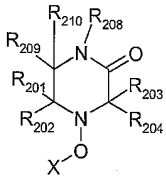
화학식 Ic



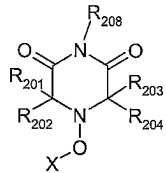
화학식 Id



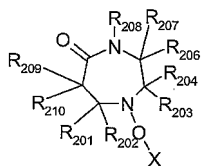
화학식 Ie



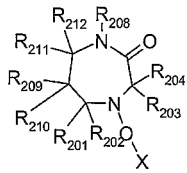
화학식 If



화학식 Ig



화학식 Ih



[0085]

[0086]

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

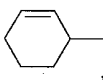
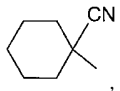
상기 화학식 Ic 내지 Ih에서,

R₂₀₁, R₂₀₂, R₂₀₃ 및 R₂₀₄는 각각 독립적으로 C₁-C₁₈알킬, C₃-C₁₈알케닐, C₃-C₁₈알키닐; OH, 할로젠 또는 그룹 -O-C(O)-R₂₀₅에 의해 치환된 C₁-C₁₈알킬, C₃-C₁₈알케닐, C₃-C₁₈알키닐; 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR₂₀₅ 그룹에 의해 차단된 C₂-C₁₈알킬, C₃-C₁₂사이클로알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이거나, R₂₀₁과 R₂₀₂ 및/또는 R₂₀₃과 R₂₀₄는 결합되는 탄소 원자와 함께 C₃-C₁₂사이클로알킬 라디칼을 형성하고,

R₂₀₅, R₂₀₆ 및 R₂₀₇은 독립적으로 수소, C₁-C₁₈알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고,

R₂₀₈은 수소, OH, C₁-C₁₈알킬, C₃-C₁₈알케닐, C₃-C₁₈알키닐; 하나 이상의 OH, 할로젠 또는 그룹 -O-C(O)-R₂₀₅에 의해 치환된 C₁-C₁₈알킬, C₃-C₁₈알케닐, C₃-C₁₈알키닐; 하나 이상의 O 원자 및/또는 NR₂₀₅ 그룹에 의해 차단된 C₂-C₁₈알킬; C₃-C₁₂사이클로알킬 또는 C₆-C₁₀아릴, C₇-C₉페닐알킬, C₅-C₁₀헤테로아릴, -C(O)-C₁-C₁₈알킬, -O-C₁-C₁₈알킬 또는 -COOC₁-C₁₈알킬이고,

R₂₀₉, R₂₁₀, R₂₁₁ 및 R₂₁₂는 독립적으로 수소, 페닐 또는 C₁-C₁₈알킬이고,

X는 -CH₂-페닐, CH₃CH-페닐, (CH₃)₂C-페닐, (C₅-C₆사이클로알킬)₂CCN, (CH₃)₂CCN, , , -CH₂CH=CH₂, CH₃CH=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 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서, R₂₀은 수소 또는 (C₁-C₄)알킬이다.

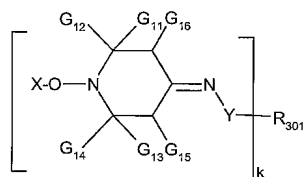
보다 바람직하게는, 화학식 Ic, Id, Ie, If, Ig 및 Ih에서, R₂₀₁, R₂₀₂, R₂₀₃ 및 R₂₀₄ 중의 둘 이상은 에틸, 프로필 또는 부틸이고, 나머지는 메틸이거나, R₂₀₁과 R₂₀₂ 또는 R₂₀₃과 R₂₀₄는 결합되는 탄소 원자와 함께 C₅-C₆사이클로알킬 라디칼을 형성하고, 나머지 치환체 중의 하나는 에틸, 프로필 또는 부틸이다.

가장 바람직하게는, X는 CH₃CH-페닐이다.

상기 화합물 및 이들의 제조방법은 GB 2342649에 기술되어 있다.

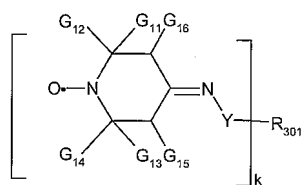
추가적 적합한 화합물은 화학식 III 또는 IIIa의 4-이미노 화합물이다.

화학식 III



[0096]

화학식 IIIa



[0097]

[0098]

[0099]

[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

[0105]

[0106]

[0107]

[0108]

[0109]

[0110]

[0111]

상기 화학식 III 및 IIIa에서,

G₁₁, G₁₂, G₁₃ 및 G₁₄는 독립적으로 C₁-C₄알킬이거나, G₁₁과 G₁₂ 및 G₁₃과 G₁₄, 또는 G₁₁과 G₁₂ 또는 G₁₃과 G₁₄는 각각 함께 펜타메틸렌이고,

G₁₅ 및 G₁₆은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₄알킬이고,

X는 상술한 바와 같고,

k는 1, 2, 3 또는 4이고,

Y는 O 또는 NR₃₀₂이거나, k가 1이고 R₃₀₁이 알킬 또는 아릴인 경우 Y는 추가로 직접 결합이고,

R₃₀₂는 H, C₁-C₁₈알킬 또는 페닐이고,

k가 1인 경우, R₃₀₁은 H, 선형 또는 분지형 C₁-C₁₈알킬, C₃-C₁₈알케닐 또는 C₃-C₁₈알키닐(이들은 치환되지 않거나 하나 이상의 OH, C₁-C₈알콕시, 카복시, C₁-C₈알콕시카보닐에 의해 치환될 수 있다); C₅-C₁₂사이클로알킬 또는 C₅-C₁₂사이클로알케닐; 페닐, C₇-C₉페닐알킬 또는 나프틸(이들은 치환되지 않거나 하나 이상의 C₁-C₈알킬, 할로젠, OH, C₁-C₈알콕시, 카복시, C₁-C₈알콕시카보닐에 의해 치환될 수 있다); -C(O)-C₁-C₃₆알킬, 또는 탄소수 3 내지 5의 α, β-불포화 카복실산의 아실 잔기 또는 탄소수 7 내지 15의 방향족 카복실산의 아실 잔기; -SO₃⁻Q⁺, -PO(O⁻Q⁺)₂, -P(O)(OC₁-C₈알킬)₂, -P(O)(OH)₂, -SO₂-OH, -SO₂-C₁-C₈알킬, -CO-NH-C₁-C₈알킬, -CONH₂, COO-C₁-C₈알킬, COOH 또는 Si(Me)₃(여기서, Q⁺는 H⁺, 암모늄 또는 알칼리 금속 양이온이다)이고,

k가 2인 경우, R₃₀₁은 C₁-C₁₈알킬렌, C₃-C₁₈알케닐렌 또는 C₃-C₁₈알키닐렌(이들은 치환되지 않거나 하나 이상의 OH, C₁-C₈알콕시, 카복시, C₁-C₈알콕시카보닐에 의해 치환될 수 있다); 또는 크실틸렌이거나, R₃₀₁은 탄소수 2 내지 36의 지방족 디카복실산 또는 탄소수 8 내지 14의 지환족 또는 방향족 디카복실산의 비스아실 라디칼이고,

k가 3인 경우, R₃₀₁은 지방족, 지환족 또는 방향족 트리카복실산의 3가 라디칼이고,

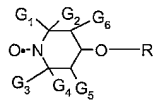
k가 4인 경우, R₃₀₁은 지방족, 지환족 또는 방향족 테트라카복실산의 4가 라디칼이다.

바람직하게는, G₁₆은 수소이고, G₁₅는 수소 또는 C₁-C₄알킬, 특히 메틸이고, G₁₁ 및 G₁₃은 메틸이고 G₁₂ 및 G₁₄는 에틸 또는 프로필이거나, G₁₁ 및 G₁₂는 메틸이고 G₁₃ 및 G₁₄는 에틸 또는 프로필이다.

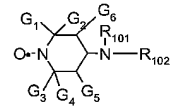
화학식 III의 4-이미노 화합물은, 예를 들면, 문헌[참조: E.G. Rozantsev, A.V. Chudinov, V.D. Sholle.: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. (9), 2114(1980)]에 따라, 상응하는 4-옥소니트록사이드로부터 출발하여 하이드록시아민과 축합반응시킨 다음, OH 그룹을 후속적으로 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 화합물은 WO 02/100831(Ciba)에 기술되어 있다.

특히, 화학식 II의 구조 요소는 화학식 Aa, Ba 또는 Oa이다.

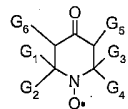
화학식 Aa



화학식 Ba



화학식 Oa



상기 화학식 Aa, Ba 및 Oa에서,

R은 수소, 차단되지 않거나 하나 이상의 산소 원자에 의해 차단되어 있는 C₁-C₁₈알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 탄소수 2 내지 18의 지방족 카복실산의 1가 라디칼, 탄소수 7 내지 15의 지환족 카복실산의 1가 라디칼, 또는 탄소수 3 내지 5의 α, β-불포화 카복실산의 1가 라디칼 또는 탄소수 7 내지 15의 방향족 카복실산의 1가 라디칼이고,

R₁₀₁은 C₁-C₁₂알킬, C₅-C₇사이클로알킬, C₇-C₈아르알킬, C₂-C₁₈알카노일, C₃-C₅알케노일 또는 벤조일이고,

R₁₀₂는 치환되지 않거나 시아노, 카보닐 또는 카브아미드 그룹에 의해 치환된 C₁-C₁₈알킬, C₅-C₇사이클로알킬, C₂-C₈알케닐이거나, 글리시딜, 화학식 -CH₂CH(OH)-Z, 화학식 -CO-Z 또는 화학식 -CONH-Z의 그룹(여기서, Z는 수소, 메틸 또는 페닐이다)이고,

G₆은 수소이고,

G₅는 수소 또는 C₁-C₄알킬이고,

G₁ 및 G₃은 메틸이고 G₂ 및 G₄는 에틸 또는 프로필이거나, G₁ 및 G₂는 메틸이고 G₃ 및 G₄는 에틸 또는 프로필이다.

상기 다양한 치환체에서 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있다. 탄소수 1 내지 18의 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.

탄소수 3 내지 18의 알케닐은, 예를 들면, 프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-2,4-펜타디에닐, 3-메틸-2-부테닐, n-2-옥테닐, n-2-도데세닐, 이소-도데세닐, 올레일, n-2-옥타데세닐 또는 n-4-옥타데세닐과 같은 선형 또는 분지형 라디칼이다. 탄소수 3 내지 12, 특히 3 내지 6의 알케닐이 바람직하다.

탄소수 3 내지 18의 알키닐은, 예를 들면, 프로피닐($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2-부티닐, 3-부티닐, n-2-옥티닐, 또는 n-2-옥타데시닐과 같은 선형 또는 분지형 라디칼이다. 탄소수 3 내지 12, 특히 3 내지 6의 알키닐이 바람직하다.

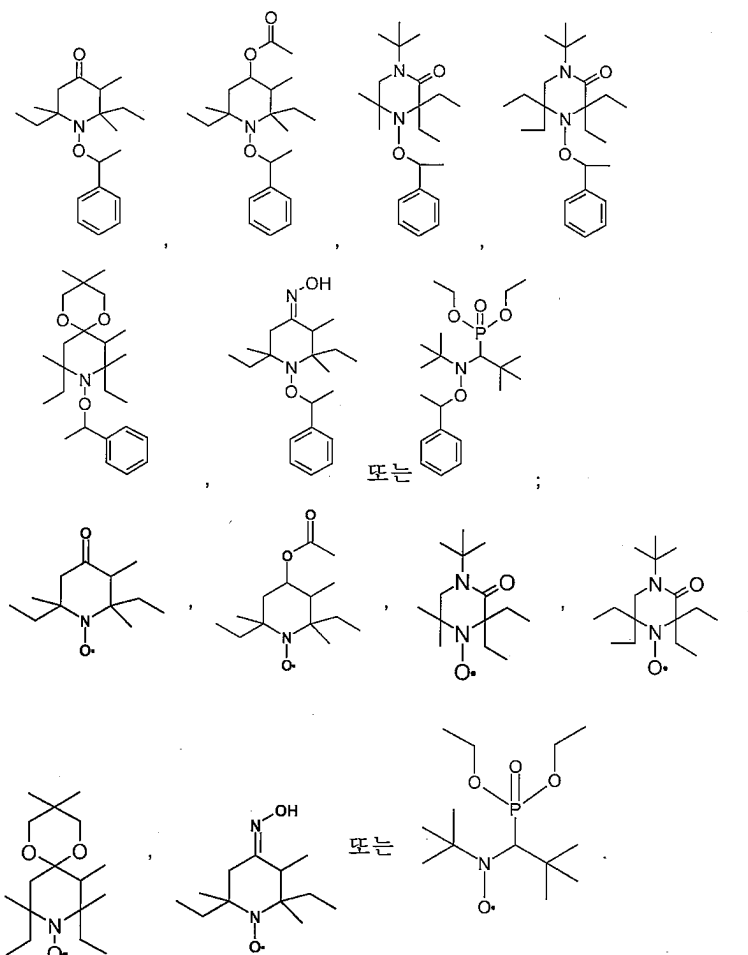
하이드록시 치환된 알킬의 예는 하이드록시 프로필, 하이드록시 부틸 또는 하이드록시 헥실이다.

할로젠 치환된 알킬의 예는 디클로로프로필, 모노브로모부틸 또는 트리클로로헥실이다.

하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₁₈알킬은, 예를 들면, -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₃ 또는 -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃이다. 이는 바람직하게는 폴리에틸렌 글리콜로부터 유도된다. 화학식 -((CH₂)_a-O)_b-H/CH₃(여기서, a는 1 내지 6의 수이고, b는 2 내지 10의 수이다)으로 기술된다.

- [0128] 하나 이상의 NR_{205} 그룹에 의해 차단된 C_2-C_{18} 알킬은 화학식 $-((CH_2)_a-NR_{205})_b-H/CH_3$ (여기서, a, b 및 R_{205} 는 상기한 바와 같다)으로 기술될 수 있다.
- [0129] C_3-C_{12} 사이클로알킬은 통상적으로 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 메틸사이클로펜틸, 디메틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥실 또는 트리메틸사이클로헥실이다.
- [0130] C_6-C_{10} 아릴은, 예를 들면, 페닐 또는 나프틸이지만, C_1-C_4 알킬 치환된 페닐, C_1-C_4 알콕시 치환된 페닐, 하이드록시, 할로젠 또는 니트로 치환된 페닐도 포함된다. 알킬 치환된 페닐의 예는 에틸벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 이의 이성체, 메시틸렌 또는 이소프로필벤젠이다. 할로젠 치환된 페닐은, 예를 들면, 디클로로벤젠 또는 브로모톨루엔이다.
- [0131] 알콕시 치환체는 통상적으로 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시 및 이들의 상응하는 이성체이다.
- [0132] C_7-C_9 페닐알킬은 벤질, 페닐에틸 또는 페닐프로필이다.
- [0133] C_5-C_{10} 헤테로아릴은, 예를 들면, 피롤, 피라졸, 이미다졸, 2,4-디메틸피롤, 1-메틸피롤, 티오펜, 푸란, 푸르푸랄, 인돌, 쿠마론, 옥사졸, 티아졸, 이속사졸, 이소티아졸, 트리아졸, 피리딘, α -피콜린, 피리다진, 피라진 또는 피리미딘이다.
- [0134] R이 카복실산의 1가 라디칼인 경우, 이는, 예를 들면, 아세틸, 프로피오닐, 부티릴, 발레로일, 카프로일, 스테아로일, 라우로일, 아크릴로일, 메타크릴로일, 벤조일, 신나모일 또는 β -(3,5-디-3급-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐 라디칼이다.
- [0135] C_1-C_{18} 알카노일은, 예를 들면, 포밀, 프로피오닐, 부티릴, 옥타노일, 도데카노일이지만, 바람직하게는 아세틸이고, C_3-C_5 알케노일은 특히 아크릴로일이다.
- [0136] 특히, 중합 공정 a1)이 매우 적합하다. 공정 a1)이 사용된 경우, 상기 구조에 따르는 니트록실에테르는 O-X 결합으로 분할한다. 화학식 I에서 조절되는 분획은 O-N 분획에 상응하며, 개시 분획(In)은 그룹 X의 C 중심 라디칼에 상응한다.

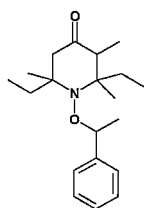
[0137] 특히 적합한 니트록실에테르 및 니트록실 라디칼은 하기 화학식의 라디칼들이다:



[0138]

[0139] 본 발명의 매우 특정한 양태에서, 중합체 또는 공중합체는 화학식 01의 화합물을 사용하여 제조된다.

화학식 01



[0140]

[0141] 바람직하게는, 개시제 화합물은, 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 30몰%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 20몰%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 10몰%의 양으로 존재한다.

[0142] 단량체 혼합물이 사용되는 경우, 몰%(mol%)는 상기 혼합물의 평균 분자량으로 계산된다.

[0143] 경로 a2)에 따르는 공정이 선택된 경우, 유리 라디칼 개시제는 바람직하게는 아조 화합물, 퍼옥사이드, 퍼에스테르 또는 하이드로퍼옥사이드이다.

[0144] 특정한 바람직한 라디칼 공급원은 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸-부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-사이클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티르아מיד)2수화물, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘), 유리 염기 또는 하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판), 유리 염기 또는 하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시-메틸)에틸]프로피온아מיד} 또는 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록

시-에틸]프로피온아미드; 아세틸 사이클로헥산 설폰일 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, t-아밀 퍼네오테카노에이트, t-부틸 퍼네오테카노에이트, t-부틸 퍼피발레이트, t-아밀 퍼피발레이트, 비스(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드, 디이소노나노일 퍼옥사이드, 디테카노일 퍼옥사이드, 디옥타노일 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 비스(2-메틸벤조일) 퍼옥사이드, 디석신산 퍼옥사이드, 디아세틸 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼 2-에틸헥사노에이트, 비스-(4-클로로벤조일)-퍼옥사이드, t-부틸 퍼이소부티레이트, t-부틸 퍼말레이네이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,5,5-트리메틸-사이클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산, t-부틸퍼옥시 이소프로필 카보네이트, t-부틸 퍼이소노나노에이트, 2,5-디메틸헥산 2,5-디벤조에이트, t-부틸 퍼아세테이트, t-아밀 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, 2,2 비스(t-부틸퍼옥시) 프로판, 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-t-부틸퍼옥사이드, 3-t-부틸퍼옥시 3-페닐프탈라이드, 디-t-아밀 퍼옥사이드, α , α' -비스(t-부틸퍼옥시 이소프로필) 벤젠, 3,5-비스(t-부틸퍼옥시)3,5-디메틸 1,2-디옥솔란, 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-t-부틸퍼옥사이드, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸 1,2,4,5-테트라옥사 사이클로노난, p-멘탄 하이드로퍼옥사이드, 피난 하이드로퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠 모노- α -하이드로퍼옥사이드, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드 또는 t-부틸 하이드로퍼옥사이드이다.

- [0145] 라디칼 공급원은 바람직하게는, 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준으로 하여, 0.01 내지 30몰%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 20몰%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 10몰%의 양으로 존재한다.
- [0146] 니트록실 라디칼에 대한 라디칼 공급원의 몰 비는 1:10 내지 10:1, 바람직하게는 1:5 내지 5:1, 보다 바람직하게는 1:2 내지 2:1일 수 있다.
- [0147] 중합체 또는 공중합체는 원자 전달 라디칼 중합(ATRP)에 의해 조절된 방식으로 제조할 수도 있다. 이러한 유형의 중합은, 예를 들면, WO 96/30421에 기술되어 있다.
- [0148] 가역성 첨가 분획화 쇄 전달 중합(RAFT; Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization)은 익히 공지된 조절된 유리 라디칼 중합 기술이며, 예를 들면, WO 98/01478, WO 98/58974, WO 99/31144, WO 99/05099, WO 02/094887, WO 02/26836, WO 01/42312, WO 00/75207, 및 WO 99/35177에 기술되어 있다.
- [0149] 단계 a1) 또는 a2)에 따라 제조된 중합체 또는 공중합체는 바람직하게는 다분산 지수가 1.0 내지 2.2, 보다 바람직하게는 1.1 내지 1.9, 가장 바람직하게는 1.1 내지 1.5이다.
- [0150] 상기한 바와 같이, 제2 반응 단계 b), 즉 중합체 유사 반응은 에스테르교환 반응, 아미드화 반응, 가수분해 또는 무수물 개질 또는 이들의 조합, 및 임의로 추가의 4급화이다.
- [0151] 가수분해는 알칼리성 또는 산성 조건하의 에스테르 결합의 분해를 의미하며, 중합체 또는 공중합체가 에스테르 관능기를 함유하는 경우 수행될 수 있다. 가수분해도 광범위하게 변할 수 있으며, 반응 시간 및 조건에 달려 있다. 예를 들면, 에스테르 관능기의 5 내지 100%, 바람직하게는 10 내지 70%가 가수분해되어 유리 산 그룹을 형성할 수 있으며, 이로부터 염이 또한 제조될 수 있다. 상기 금속 이온은 바람직하게는 Li^+ , Na^+ 또는 K^+ 과 같은 알칼리 금속 이온, 또는 NH_4^+ 또는 NR_{404} (여기서, R_{404} 는 수소 또는 C_1 - C_{18} 알킬이다)과 같은 암모늄 양이온이다.
- [0152] 무수물 개질은 중합체 또는 공중합체가 하이드록실 관능기를 함유하는 경우 수행될 수 있다. 하이드록실 관능기는, 예를 들면, 하이드록시에틸 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 같은 하이드록실 관능성 단량체로부터 유도된다. 실질적으로 모든 지방족 또는 방향족 무수물이 개질 공정에서 사용될 수 있다. 무수물의 예는 말레인산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 사이클로헥실산 무수물, 석신산 무수물, 캄포르산 무수물이다.
- [0153] 에스테르교환 반응은 중합체 또는 공중합체의 에스테르 그룹 중의 알콜 라디칼을 또다른 알콜 라디칼로 대체하는 것을 의미한다. 바람직하게는, 교체될 알콜 라디칼은 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올이다. 전형적으로, 에스테르교환 반응은 승온에서, 통상적으로 70 내지 200°C에서 CFRP 중합체를 테트라-이소프로필티타네이트, 테트라-부틸티타네이트, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 알콜레이트(예: NaOMe 또는 LiOMe)와 같은 익히 공지된 촉매를 사용하여 상응하는 알콜과 반응시킴으로써 수행한다. 통상적으로, 저비점 생성물 알콜은 에스테르교환 반응 혼합물로부터 증류에 의해 제거된다. 필요한 경우, 촉매 잔사는 흡착 또는 추출에 의해 제거되거나, 그렇지 않으면, 물 또는 산을 사용한 가수분해와 같은 공지된 방법에 의해 가공되거나 불활성화될 수 있다.
- [0154] 대체 알콜의 선택은 중요하다. 대체 알콜은 생성된 공중합체의 특성을 조절한다.
- [0155] 극성 대체 알콜, 예를 들면, 화학식 $\text{R}[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n-\text{OH}$ 를 갖는 알콜[예: 메톡시폴리4에틸렌 글리콜(MPEG-OH)]을

사용하여, 수득된 수용성 중합체를 수득할 수 있다. 물론, 용해도는 에스테르교환된 단량체 단위의 양에 달려 있다. 목적하는 효과를 수득하려면 단위의 40% 이상이 에스테르교환되어야 한다.

[0156] 유기 용매 중의 용해가 요구되는 경우, 분자량이 비교적 높은 분지형 지방족 알콜과 같은 비극성 알콜이 유리할 수 있다.

[0157] 표면장력이 낮은 중합체가 필요한 경우, 실록산 그룹을 함유하는 알콜, 예를 들면, 화학식
$$R-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-R'-\text{CH}_2-\text{OH}$$
 을 갖는 알콜이 바람직하거나, 부분 또는 완전 불소화 1급 알콜이 대신 사용되거나, 추가되어 사용될 수 있다.

[0158] 고체 공중합체가 필요한 경우, 유리 전이 온도(T_g)를 상승시키거나 측쇄 결정성을 부여할 수 있는 고체 알콜 또는 극성 알콜이 사용되어야 한다. 예를 들면, 베헤닐 알콜이 있다.

[0159] 대체 알콜 라디칼은 전형적으로 지방족 C_6-C_{36} 알콜, 또는 하나 이상의 -OH 그룹을 갖는 알콜의 전구체이다. 알콜은 1 내지 20개의 O 또는 N 원자에 의해 차단되거나, 할로젠, 퍼플루오로알킬, NH_2 , $NH(C_1-C_{18}$ 알킬), $N(C_1-C_{18}$ 알킬) $_2$, $COO(C_1-C_{18}$ 알킬), $CON(C_1-C_{18}$ 알킬) $_2$, $CONH(C_1-C_{18}$ 알킬), $CONH_2$, $COOH$, $COO-$, $O(C_1-C_{18}$ 알킬)로 치환되거나, Si, P 또는 S 함유 그룹을 가지며, 예를 들면, 알킬하이드록시실리콘이다. 알콜은 또한 1-(2-하이드록시에틸)-2-피롤리딘, 1-(2-하이드록시에틸)-2-이미다졸리딘, 2-(2-하이드록시에틸)피리딘, N-2-하이드록시에틸프탈이미드, 4-(2-하이드록시에틸)모르폴린, 1-(2-하이드록시에틸)피페라진, N-하이드록시메틸프탈이미드, 3-하이드록시메틸피리딘 또는 (4-피리딜)-1-프로판올과 같은 헤테로사이클릭 환 구조를 함유할 수 있다.

[0160] O 또는 N 원자에 의해 차단된 알콜은 탄소수 36개로 한정되지 않는다. 이들은 올리고머성 또는 중합체성 알콜일 수도 있다. O 원자에 의해 차단된 알콜의 예는 메톡시폴리에틸렌글리콜, 또는 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌-옥사이드(EO/PO)의 모든 종류의 부가물이다. 이러한 EO/PO-부가물은 랜덤형 또는 블록형 구조일 수 있다.

[0161] 바람직하게는, 알콜은 치환되지 않은 선형 또는 분지형 C_8-C_{36} 알킬 모노 알콜, 또는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물로부터 유도된 탄소수 100 이하의 모노 알콜이다. MPEG-OH가 특히 바람직하다.

[0162] 지방산 알콜 에톡실레이트, 알킬페놀에톡실레이트, 모든 종류의 1관능성 알콜 또는 페놀의 알콕실레이트, 또는 2급 아민을 사용할 수도 있다. 바람직하게는, 알콕실레이트는 화학식 $R-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$ (A)의 1급 알콜 또는 알킬페놀의 에톡실레이트(여기서, R은 탄소수가 1 내지 22인 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 알킬, 또는 탄소수 24 이하의 알킬아릴 또는 디알킬아릴이고, n은 1 내지 50이다)이다.

[0163] 다른 양태에서, 알콜은 치환되지 않은 선형 또는 분지형 C_8-C_{36} 알킬 모노 알콜 또는 이들의 혼합물이다. 예를 들면, 이소 $C_{12}-C_{15}$ 알콜의 혼합물이다. 비극성 중합체 또는 공중합체가 수득된다.

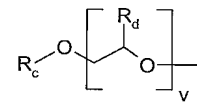
[0164] 또다른 양태에서, 매크로알콜은 1급 OH-관능성 실리콘 올리고머이다. 화학식
$$R-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n-R'-\text{CH}_2-\text{OH}$$
 (B)의 폴리디메틸실리콘 올리고머(여기서, R은 C_1-C_{18} 알킬, 페닐 또는 C_7-C_{15} 아르알킬이고, n은 1 내지 50이고, R'는 탄소수 1 내지 20의 결합 그룹이다)가 바람직하다.

[0165] 전형적인 결합 그룹은 C_1-C_{18} 알킬렌, 페닐렌, 또는 1 내지 6개의 산소 원자에 의해 차단된 C_1-C_{18} 알킬렌이다.

[0166] 또다른 양태에서, 알콜은 부분 또는 완전 불소화 1급 알콜이다. 시판 중인 불소화 알콜 혼합물의 예는 Zonyl BA®, Zonyl BA-L®, Zonyl BA-LD®, Zonyl BA-N®(제조원: Du Pont)이다. 아틸은 페닐 또는 나프틸, 바람직하게는 페닐이다.

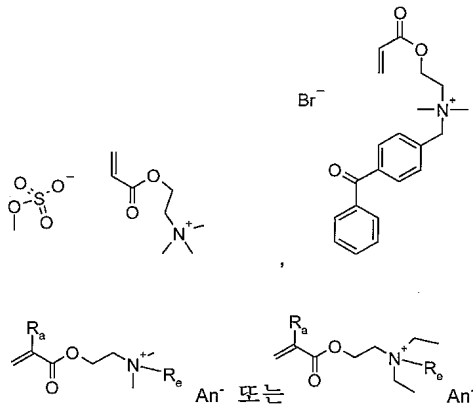
[0167] 알콜의 전구체는, 예를 들면, 폴리- ϵ -카프로락톤 올리고머 또는 ϵ -카프로락톤 부가물 및 유사한 락톤 부가물(예: 발레로락톤을 기재로 함) 또는 ϵ -카프로락톤과 발레로락톤의 혼합된 부가물과 같은 매크로알콜이다. 전형적인 락톤 부가물은 화학식 $R-[O-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-OH$ 의 장쇄 지방 알콜(여기서, R은 탄소수가 8 내지 22인 포화 또는 불포화, 선형 또는 분지형 알킬, 또는 탄소수 24 이하의 알킬아릴 또는 디알킬아릴이고, n은 1 내지 50이다)의 ϵ -카프로락톤의 부가물이다.

- [0168] 전형적으로 분자량이 5,000 이하, 바람직하게는 2,000 이하인, 폴리올레핀 기재의 매크로알콜을 사용할 수도 있다.
- [0169] 또다른 양태는 탄소-탄소 이중결합 또는 탄소 삼중결합을 함유하는 불포화 알콜이다. 예를 들면, 올레일 알콜이다. 삼중결합에 관하여, 1급 알콜(예: 프로파길 알콜) 및 고급 동족체(예: 알킬 치환된 프로파길 알콜)가 바람직하다.
- [0170] 바람직하게는, 알콜은 모노알콜이고, 1급 또는 2급 알콜이다. 1급 알콜 또는 알콜 혼합물(예: Lial 125)이 가장 바람직하다.
- [0171] 바람직하게는, 알콜 또는 알콜 혼합물은 비휘발성이며, 비점이 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 200℃ 이상이다.
- [0172] 상기 4급화는, 아미노 치환된 스티렌, (C₁-C₄알킬)₁₋₂아미노 치환된 스티렌, N-모노-(C₁-C₄알킬)₁₋₂아미노C₂-C₄알킬(메트)-아크릴아미드 및 N,N-디-(C₁-C₄알킬)₁₋₂아미노-C₂-C₄알킬(메트)아크릴아미드, 비닐피리딘 또는 C₁-C₄알킬 치환된 비닐피리딘, 비닐이미다졸 및 C₁-C₄알킬 치환된 비닐이미다졸로 이루어진 그룹으로부터 선택된 아미노 단량체 중에 존재하는 아미노 그룹의 암모늄 염의 형성을 의미한다.
- [0173] 대표적인 N-모노-(C₁-C₄알킬)₁₋₂아미노-C₂-C₄알킬(메트)아크릴아미드 및 N,N-디-(C₁-C₄알킬)₁₋₂아미노-C₂-C₄알킬(메트)아크릴아미드는 2-N-3급-부틸아미노- 또는 2-N,N-디메틸-아미노에틸아크릴아미드 또는 2-N-3급-부틸아미노- 또는 2-N,N-디메틸아미노프로필메타크릴아미드이다.
- [0174] 4급화는 유기 설폰산의 활성 알킬 할라이드 또는 알킬 에스테르로 수행된다. 이 경우, 바람직한 염 형성 성분들의 예는 벤질클로라이드, 2-클로로벤질클로라이드, 4-클로로벤질클로라이드, 2,4-디클로로벤질클로라이드, p-톨루엔 설폰산 메틸 에스테르, p-톨루엔 설폰산 에틸 에스테르이고, 특히 바람직하게는 4-클로로벤질클로라이드이다.
- [0175] 용어 "아미드화"는, 폴리아크릴레이트의 에스테르 관능기를 아미드 결합의 형성하에 아민과 함께 개질화시키는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 상기 아민은 1관능성 1급 또는 2급 아민, 가장 바람직하게는 1급 지방족 또는 방향족 아민이다. 상기 아민과 CFRP 중합체의 에스테르 관능기의 반응을 전형적으로 70 내지 200℃의 승온에서, 임의로 촉매의 존재하에 수행한다. 바람직한 공정에서, 생성된 알콜은 상기 아미드화 반응 동안 증류에 의해 제거된다.
- [0176] 바람직하게는, 상기 아민은 비점이 높거나 비점 범위가 100℃를 초과한다.
- [0177] 전형적인 아민은 탄소수가 36 이하인 선형, 분지형 또는 환형 1급 지방족 또는 방향족 아민이다. 상기 아민은 헤테로원자 O 또는 N을 함유할 수 있다.
- [0178] 바람직한 양태에서, 단일 1급 아민을 갖고 분자량이 5,000 이하인 올리고머 및 매크로아민이다. 전형적인 예는 1급 아민 말단 관능성 알콕실레이트이다. 에테르, 에스테르 및 아미드 그룹과 같은 기타 극성 그룹을 함유하는 1급 아민이 또한 특히 바람직하다.
- [0179] 원칙적으로, 단계 a1) 또는 a2)에서의 단량체는 이소프렌, 1,3-부타디엔, α-C₅-C₁₈알켄, 4-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 2-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 비닐-이미다졸 또는 이미다졸리늄-이온, 디메틸아크릴아미드, 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, p-3급-부틸-스티렌 또는 화학식 CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b의 화합물[여기서, R_a는 수소 또는 C₁-C₄알킬이고, R_b는 NH₂, O⁻(Me⁺), 치환되지 않은 C₁-C₁₈알콕시, 하나 이상의 N 및/또는 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₁₀₀알콕시, 또는 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알콕시, 치환되지 않은 C₁-C₁₈알킬아미노, 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ 또는 -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂An⁻이고, An⁻은 1가 유기산 또는 무기산의 음이온이고, Me는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온이고, Z는 산소 또는 황이다]로부터 선택될 수 있다.
- [0180] 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 2-비닐-피리딘, 4-비닐-피리딘, 하이드록시에틸아크릴레이트, 하이드록시프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 스티렌이 바람직하다.



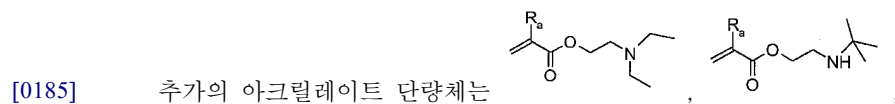
[0181] 하나 이상의 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₁₀₀알콕시로서의 R_b의 예는 화학식
는 C₁-C₂₅알킬, 페닐, 또는 C₁-C₁₈알킬에 의해 치환된 페닐이고, R_d는 수소 또는 메틸이고, v는 1 내지 50의 수이다)이다. 이들 단량체는, 예를 들면, 상응하는 알콕실화 알콜 또는 페놀의 아크릴화에 의해 비이온성 계면활성제로부터 유도된다. 상기 반복 단위는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들 둘 다의 혼합물로부터 유도될 수 있다.

[0182] 적합한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 추가 예는 하기에 제시하였다.

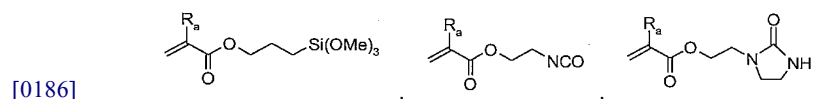


[0183]

[0184] 여기서, An⁻ 및 R_a는 상기한 바와 같고, R_e는 메틸, 벤질 또는 벤조일벤질이다. An⁻은 바람직하게는 Cl⁻, Br⁻ 또는 O₃S-O-CH₃이다.



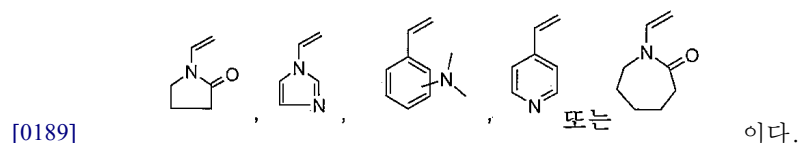
[0185] 추가의 아크릴레이트 단량체는



[0186]

[0187] 또는 (여기서, Me⁺는 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온이다)이다. 실리콘 관능성(메트)아크릴레이트도 유용하다.

[0188] 아크릴레이트 이외의 적합한 단량체의 예는



[0189]

[0190] 바람직하게는, R_a는 수소 또는 메틸이고, R_b는 NH₂, 글리시딜, 치환되지 않거나 하이드록시로 치환된 C₁-C₄알콕시, 치환되지 않은 C₁-C₄알킬아미노, 디(C₁-C₄알킬)아미노, 하이드록시-치환된 C₁-C₄알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디(C₁-C₄알킬)아미노이고, Z는 산소이다.

[0191] 예를 들면, 에틸렌성 불포화 단량체는 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 스티렌, 치환된 스티렌, 공액화 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 말레산 무수물, (알킬)아크릴산-무수물, (알

킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴산 에스테르, (알킬)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴-아미드, 비닐 할라이드 또는 비닐리덴 할라이드로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0192] 예를 들면, 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, 치환된 스티렌, 메틸-아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 3급-부틸아크릴레이트, 하이드록시에틸-아크릴레이트, 하이드록시프로필아크릴레이트, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸-(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)-아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 디메틸아미노프로필-메타크릴아미드이다.

[0193] 매우 적합한 단량체는, 예를 들면, 스티렌, 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₈알킬에스테르(예: n-부틸아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴), 특히 스티렌, 아크릴로니트릴 및 n-부틸아크릴레이트이다.

[0194] 상술한 단량체들의 혼합물, 특히 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/부틸아크릴레이트, 스티렌/메틸메타크릴레이트 및 스티렌/부틸메타크릴레이트를 사용할 수도 있다.

[0195] 에틸렌성 불포화 단량체가 화학식 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ 의 화합물[여기서, Z는 O 또는 S이고, R_a는 수소 또는 C₁-C₄알킬이고, R_b는 NH₂, O⁻(Me⁺), 글리시딜, 치환되지 않은 C₁-C₁₈알콕시, 하나 이상의 N 및/또는 O 원자에 의해 차단된 C₂-C₁₀₀알콕시, 또는 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알콕시, 치환되지 않은 C₁-C₁₈알킬아미노, 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, 하이드록시-치환된 C₁-C₁₈알킬아미노 또는 하이드록시-치환된 디(C₁-C₁₈알킬)아미노, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ 또는 -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂An⁻이고, An⁻는 1가 유기산 또는 무기산의 음이온이고, Me는 암모늄 이온의 1가 금속 원자이다]인 중합성 조성물이 바람직하다.

[0196] 모든 가능한 중합체 쇄 구조는, 예를 들면, 선형 또는 분지형으로 구성된다. 단량체가 화학적으로 상이한 단량체들로부터 선택되는 경우, 모든 가능한 단량체 일련 구조는, 예를 들면, 상이한 단량체들의 랜덤-, 블록형-, 다중블록형-, 테이퍼드(tapered)- 또는 구배형(gradient) 배열로 구성된다.

[0197] 구배형 중합체 또는 구배 배열하에, 2개의 블록 사이의 교차부가 경계가 분명하지는 않지만 한 가지 유형의 단량체로부터 또다른 유형의 단량체로, 즉 둘 다의 단량체가 양쪽 블록으로 연장되는 연속식 전이(continuous transition)를 나타내는 방식으로 제조된 블록 공중합체로 이해된다. 이러한 유형의 중합체는 중합 공정인, 예를 들면, 상이한 공중합 파라미터의 단량체들을 사용하여 단일 단계로 수행되거나, 단량체 조성물을 또다른 유형의 단량체의 적정량 첨가로 단계적으로 변화시키는 다단계 과정에 의해 수행하여 수득될 수 있다. 구배형 중합체를 합성하기 위한 또다른 바람직한 과정은, 예를 들면, 조절된 중합이 제1 단량체로 개시되고 완전히 전환되기 전에 제2 단량체를 상기 반응 혼합물에 연속식으로 공급하여 중합체 쇄를 따라 연속식 전이를 실현하는 연속식 공급 방법을 사용함으로써 수행된다.

[0198] 상기 방법의 단계 a1) 또는 a2)가 2회 수행되어 블록 공중합체가 수득되는 경우, 예를 들면, 제1 라디칼 중합의 단량체 또는 단량체 혼합물은, 총 단량체를 기준으로 하여, 50 내지 100중량%의 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₄알킬 또는 하이드록시알킬 에스테르를 함유하고, 제2 라디칼 중합은 1급 또는 2급 에스테르 결합을 갖지 않는 단량체 또는 단량체 혼합물을 함유한다.

[0199] 제2 라디칼 중합을 위한 적합한 단량체는 비닐 방향족 단량체 또는 비닐-아자-헤테로사이클과 같이, 후개질반응에서 반응하지 않는다.

[0200] 예를 들면, 4-비닐-피리딘(피리디늄-이온), 2-비닐-피리딘(피리디늄-이온), 비닐-이미다졸(이미다졸리늄-이온), 디메틸아크릴아미드, 아크릴니트릴, 3-디메틸아미노프로필-메타크릴-아미드, 스티렌 또는 치환된 스티렌이다.

[0201] 물론 제1 및 제2 라디칼 중합의 순서는 뒤바뀔 수도 있다.

[0202] 블록 공중합체가 제조되는 경우, 제1 중합에서 단량체 또는 단량체 혼합물은, 총 단량체를 기준으로 하여, 50 내지 100중량%의 아크릴산 또는 메타크릴산의 C₁-C₆ 알킬 또는 하이드록시알킬 에스테르를 함유하고, 제2 중합에서 에틸렌성 불포화 단량체가 4-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 2-비닐-피리딘 또는 피리디늄-이온, 비닐-이미다졸 또는 이미다졸리늄-이온, 디메틸아크릴아미드, 3-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 스티렌, α-메틸

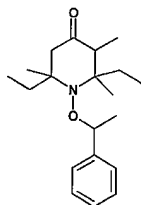
스티렌, p-메틸 스티렌 또는 p-3급-부틸-스티렌인 것이 바람직하다.

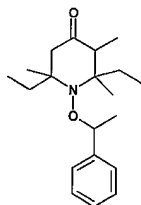
- [0203] 본 발명의 또다른 특정 양태에서, 제1 단계인 단계 a1) 또는 a2)에 따라 제조된 조절된 중합체의 단량체들은 아민성 그룹 또는 산 그룹을 함유하고, 제2 단계에서 에스테르교환 반응, 아마이드화, 가수분해 또는 무수물 개질에 의해 개질된 다음, 개질된 조절된 중합체의 아민성 그룹 또는 산 그룹은 염 형성 성분과의 반응에 의해 염 구조로 전환된다. 아미노 그룹에 대한 전형적인 염 형성 성분들은, 예를 들면, 유기산, 무기산 또는 알킬할로젠화물, 특히 유기 사이클릭 산 또는 사이클릭 알킬할로젠화물을 기본으로 하는 이러한 염 형성 성분이다. 이러한 염 형성 성분들의 전형적인 예는 EP 1275689(Ciba) 및 WO 03/046029(Ciba)에 기술되어 있다.
- [0204] 개질된 조절된 중합체 상의 산 그룹을 위한 전형적인 염 형성 성분들은 피복물에서 빈번하게 사용되는, 무기 염기(예: NaOH, KOH, NH₄OH) 또는 휘발성 아미노알콜(예: 2-디-메틸아미노에탄올 또는 2-아미노-2-메틸프로판올(AMP))이다.
- [0205] 물 또는 물 풍부 용매 혼합물 중에서 비교적 낮은 임계 용액 온도(LCST)가 최종 중합체 또는 공중합체에 대해 획득되도록 중합 단계 및 후개질 반응에서의 단량체들을 선택할 수도 있다.
- [0206] 이는, 중합체 또는 공중합체가 저온에서의 용해도가 우수하고 고온에서 용해도가 감소함을 의미한다. 이러한 효과는 예를 들면 문헌[참조: Hammouda, B.; Ho, D.; Kline, S in Macromolecules(2002), 35(22), 8578-8585)]에 기술되어 있다.
- [0207] 본 발명은 추가로, 상술한 컬러 필터 조성물을 기판 상에 피복한 다음, 노광 및 현상시킴을 포함하는 컬러 필터의 제조방법에 관한 것이다.
- [0208] "기판"은 노광 목적으로 포토레지스트 층으로 피복되도록 채택된 임의의 캐리어 물질을 의미한다. 이러한 목적으로, 유리판이 빈번하게 사용되며, 이는 흑색으로 착색되거나 피복될 수 있다. 또한, 격자(grating) 이미지로 미리 제조되고 바람직하게는 엠보싱 형태인 플라스틱 호일 또는 금속 호일이 기판으로서 적합하다.
- [0209] 감광성 필름의 피복의 예는 슬릿형 노즐을 갖는 피복 장치를 사용한 슬릿 피복, 노즐을 사용하여 우선 피복한 다음 스핀 피복기를 사용하여 피복하는 슬릿-밋-스핀 피복, 다이 피복, 밋 커튼 유동 피복을 포함한다. 이들 피복 방법 중에서, 슬릿-밋-스핀 피복이 바람직하다. 피복후, 감광성 수지 조성물을 예비베이킹하여 용매와 같은 휘발성 성분들을 제거함으로써, 휘발성 성분을 거의 함유하지 않는 감광성 수지 필름을 형성할 수 있다. 감광성 수지 필름의 두께는 약 1 내지 10 μ m일 수 있다.
- [0210] 이어서, 감광성 필름은 마스크를 통해 1차 노광된다. 상기 마스크는 경화된 수지 패턴의 성능에 적합한 패턴을 갖는다.
- [0211] 이어서, 포토레지스트 수지 필름을 퍼들 현상, 침지 현상 또는 분무 현상에 의해 현상시킨다. 현상은 알칼리성 수용액을 사용하여 수행될 수 있다. 알칼리성 수용액은 무기 알칼리성 화합물 또는 유기 알칼리성 화합물을 함유한다.
- [0212] 본 발명은 추가로 컬러 필터 조성물에 있어서 상술한 바와 같은 분산제의 용도에 관한 것이다.

실시예

- [0213] 다음 실시예는 본 발명을 설명한다.
- [0214] 물질 용도 및 이들의 약어:
- [0215] 단량체: 부틸아크릴레이트(BA), 하이드록시에틸아크릴레이트(HEA), 하이드록시프로필아크릴레이트(HPA), 4-비닐-피리딘(4-VP), 스티렌(S), 디메틸아미노프로필 메타크릴레이트(DMAPMA)
- [0216] 개질제: 사이클로헥실산 무수물(CHAA), 석신산 무수물(SAA), 메톡시-폴리-에틸렌글리콜(MPEG 550-OH), Lial 125는 콘데아(Condea)로부터 입수할 수 있는 이소-C₁₂-C₁₅알콜의 혼합물이다.
- [0217] 용매: 메톡시프로필아세테이트(MPA), 크실렌, 메톡시프로판올(MP), 폴리스티렌(PS), 테트라하이드로푸란(THF), 폴리에틸렌옥사이드(POE/PEG), 메톡시트리글리콜(MTG).
- [0218] ATRP 공정: 개시제는 2-브로모에틸프로피오네이트(MBP)이고, 촉매는 CuBr/CuBr₂이고, 리간드는 N,N,N',N'',N''-펜

타메틸디에틸트리아민(PMDETA)이다.

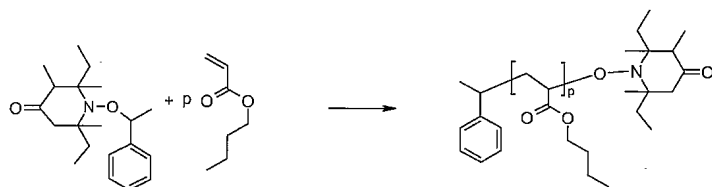


NOR 개시제/조절제는 화학식  의 화합물(01)이며, 이는 GB 2335190에 따라 제조된다.

모든 기타 물질은 시판 중이며, 입수한 그대로 사용된다.

A) 중합체 및 공중합체의 제조

실시예 A1: 선형 중합체 폴리(BA)의 합성

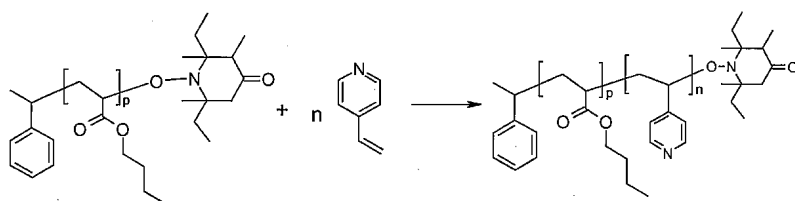


자기 교반 바, 냉각기, 온도계, 적가 깔대기를 갖는 3구 1000ml들이 환저 플라스크에, 150.10g의 n-부틸아크릴레이트(n-BA, 128.17g/mol), 8.55g의 화합물 01(317.48g/mol) 및 122.13g의 MPA를 첨가하고, N₂/진공하에 3회 탈기시키고, N₂하에 135℃에서 약 8몰%의 전환율에 도달할 때까지 중합시켰다. 338.89g의 n-BA를 적가 깔대기를 사용하여 상기 반응물에 서서히 첨가하고, N₂하에 135℃에서 약 48몰%의 전환율에 도달할 때까지 중합시켰다. 잔여 단량체 및 용매를 80℃ 및 12mbar에서 증류 제거하였다.

수율 47%, GPC(THF, PS-표준, M_n=7800g/mol, PD=1.27), 액체.

¹H-NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 75이다.

실시예 A2: 선형 블록 공중합체 폴리(n-BA-b-4VP)의 합성

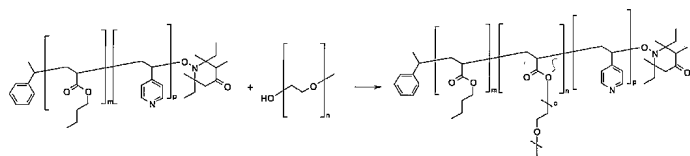


자기 교반 바, 냉각기 및 온도계를 갖는 3구 500ml들이 환저 플라스크에, 214.18g의 실시예 A1의 폴리(n-BA), 70.90g의 4-비닐피리딘(4-VP, 105.14g/mol) 및 79.70g의 MPA를 첨가하고, N₂/진공으로 3회 탈기시키고, N₂하에 125℃에서 8시간 동안 중합시켰다. 잔여 단량체 및 용매를 80℃ 및 12mbar에서 증류 제거하였다.

수율 85%, GPC(THF, PS-표준, M_n=8600g/mol, PD=1.24), 액체.

¹H-NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 P(BA-b-4VP) = 75-b-14이다.

[0232] 실시예 A3: 폴리(n-BA-MPEGA-b-4-VP)



[0233]

[0234] MPEG-OH를 사용한 에스테르교환

[0235] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착되고 드라이 아이스 아세톤 냉각하의 500ml들이 플라스크에, 107.2g의 크실렌 및 114.7g의 MPEG-OH($M_n=550\text{g/mol}$) 중의 실시예 A2에 따르는 92.8g의 폴리(n-BA-b-4-VP)를 첨가하고, 크실렌의 공비 증류에 의해 건조시켰다. 0.36g의 테트라(이소프로필)오르토티타네이트 3분획을 190 내지 205°C에서 3시간 동안 첨가하였다. 형성된 n-부탄올을 저압에서 증류하였다.

[0236] 187.7g의 폴리(n-BA-MPEGA-b-4-VP)를 수득하였다. $M_n=17500\text{g/mol}$, PDI=1.6, OH-수치=0.05meq/g. $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

[0237] 생성된 중합체는 수용성이 우수하고, LCST형 용액 거동(LCST = 비교적 낮은 임계 용액 온도)을 나타낸다. 즉, 중합체의 용해도는 온도 증가에 따라 감소한다. 수증 최종 생성물 중합체의 35중량% 용액은 실온에서 투명한 용액이지만, 70°C를 초과하는 승온에서 혼탁해진다. 생성된 중합체는 또한 하기 유기 용매 중에서 투명한 10중량% 용액을 형성하였다: 부틸 아세테이트, 메톡시프로필아세테이트, 메톡시프로판올, 부틸글리콜 및 크실렌.

[0238] 실시예 A4: 선형 중합체 폴리(BA)의 합성

[0239] 교반기, 냉각기, 온도계, 및 단량체 공급 펌프가 장착된 6ℓ 반응기에, 1519g의 n-부틸아크릴레이트 및 209g의 화합물 01을 첨가하고, N_2 /진공으로 3회 탈기시키고, N_2 하에 115°C로 가열시키며, 이때 n-부틸아크릴레이트의 연속 공급을 4시간에 걸쳐 개시함과 동시에, 반응 물질을 135°C로 서서히 가열하였다. 단량체 공급의 종결 후, 상기 반응 물질을 고형분이 55%에 도달할 때까지 추가로 5시간 동안 반응시켰다. 이후, 미반응된 단량체를 진공 증류에 의해 제거하였다.

[0240] 2812g의 폴리(n-BA)를 액상 중합체로서 수득하였다. $M_n = 4554$, PDI=1.18 $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: P(nBA) = 35.

[0241] 실시예 A5: 선형 블록 공중합체 폴리(n-BA-b-4VP)의 합성

[0242] 실시예 A4에서와 동일한 반응기에, 2674g의 중합체 A4를 1133g의 4-비닐피리딘과 함께 적재하고, N_2 하에 135°C로 가열하고, 고형분이 91%가 될 때까지 3.5시간 동안 반응시켰다. 생성된 중합체를 후속 에스테르교환 반응에서 미반응된 4-비닐 피리딘의 추가 제거 없이 사용하였다.

[0243] 3732g의 중합체 P(nBA-b-4VP)를 반응기로부터 분리시켰다. $M_n = 4779$, PDI = 1.19. $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: P(nBA-b-4VP) = 35-b-14.

[0244] 실시예 A6: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-4-VP)의 합성

[0245] MPEG-OH를 사용한 에스테르교환 반응

[0246] 실시예 A4에서와 동일한 반응기에, 3730g의 중합체 A5를 3503g의 MPEG-OH($M = 550\text{g/mol}$)와 함께 적재하고, 130°C에서 1시간 동안 진공 탈기하여 미반응된 4-비닐피리딘을 제거하였다. 12.0g의 LiOMe-용액(메탄올 중 10중량% 리튬 메탄올레이트)을 서서히 첨가하고, 130°C 및 감압에서 n-부탄올을 증류 제거함으로써 에스테르교환 반응을 개시하였다. 추가로 촉매 5분획을 1시간 마다 첨가하였다: $2 \times 12.0\text{g}$ 및 추가로 $3 \times 14.5\text{g}$ 의 LiOMe-용액. 6시간 후, 계산된 양의 n-부탄올을 수집함으로써 상기 반응을 종결시켰다.

- [0247] 6322g의 점성 중합체가 수득되었다; $M_n = 8829$, $PDI = 1.36$
- [0248] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0249] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P[(n\text{BA-MPEGA})-b-4VP] = (23-12)-b-14$.
- [0250] OH-가 적정: 0.20meq/g
- [0251] 아민가 적정: 69mg KOH/g
- [0252] 수중 50중량% 고용체는 LCST가 67℃이다.
- [0253] 물과는 별도로, 중합체 A6은 하기 유기 용매 중에서 투명한 10중량% 용액을 제공한다: 부틸 아세테이트, 메톡시프로필아세테이트, 메톡시프로판올, 부틸글리콜 및 크실렌. 안료 분산체로서 시험하기 위해, 중합체 A6의 일부를 물 속에 용해시켜 투명한 50중량% 고용체를 수득하고, 중합체의 나머지 부분을 다양한 기타 유기 용매에 용해시켰다.
- [0254] 실시예 A7: 랜덤 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA)의 합성
- [0255] 실시예 A4에서와 동일한 반응기에 500g의 폴리(n-BA)($M_n = 8304$, $PDI = 1.21$)(이는, 중합체 A4와 유사하게 제조된다) 및 500g의 MPEG-OH($M = 550$ g/mol)를 적재하였다. 상기 혼합물을 128℃로 가열하고, 21g의 LiOMe 촉매 용액(메탄올 중 10중량%)을 서서히 첨가하고, n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하였다. 촉매 첨가는 21g의 촉매 용액을 사용하여 각각 1시간 마다 5회 반복하였다. 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거될 때까지 총 6시간 동안 에스테르교환 반응을 수행하였다.
- [0256] 918g의 중합체를 수득하였다; $M_n = 13305$, $PDI = 1.31$
- [0257] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0258] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P(n\text{BA-MPEGA}) = (58-19)$.
- [0259] 수중 50중량% 고용체는 LCST가 70℃이다.
- [0260] 안료 분산체로서 시험하기 위해, 중합체 A7의 일부를 물 속에 용해시켜 투명한 50중량% 고용체를 수득하였다.
- [0261] 실시예 A8: 상이한 MPEG-OH: MPEG350, MPEG500, MPEG2000을 포함하는 랜덤 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA)의 합성
- [0262] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 65g의 P(nBA)($M_n = 8386$, $PD = 1.21$; 실시예 A4와 유사하게 제조됨), 7.5g의 MPEG-OH($M = 350$), 7.5g의 MPEG-OH($M = 500$) 및 20g의 MPEG-OH($M = 2000$)를 적재하였다. 상기 혼합물을 125℃로 가열하고, 2g의 LiOMe 촉매 용액(MeOH 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 130℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 2시간 후에 첨가하였다. 총 4시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0263] 84g의 중합체를 수득하였다; $M_n = 10490$, $PDI = 1.61$
- [0264] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH-혼합물의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0265] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P(n\text{BA-MPEGA-혼합물}) = (69-7)$.
- [0266] 실시예 A9: 상이한 MPEG-OH: MPEG350, MPEG500, MPEG5000을 포함하는 랜덤 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA)의 합성
- [0267] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 65g의 P(nBA)($M_n = 8386$, $PD = 1.21$; 실시예 A4와 유사하게 제조됨), 7.5g의 MPEG-OH($M = 350$), 7.5g의 MPEG-OH($M = 500$) 및 20g의 MPEG-OH($M = 5000$)를 적재하

였다. 상기 혼합물을 125℃로 가열하고, 2g의 LiOMe 촉매 용액(MeOH 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 130℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 2시간 후에 첨가하였다. 총 4시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.

[0268] 83g의 중합체를 수득하였다; $M_n = 9563$, $PDI = 1.75$

[0269] 1H -NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH-혼합물의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

[0270] 1H -NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P(nBA-MPEGA-혼합물) = (71-6)$.

[0271] 실시예 A10: 불포화 그룹을 포함하는 랜덤 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-OleA)의 합성

[0272] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 38g의 P(nBA)($M_n = 8386$, $PD = 1.21$; 실시예 A4와 유사하게 제조됨), 35g의 MPEG-OH($M = 500$) 및 27g의 올레일 알콜(공업용)을 적재하였다. 상기 혼합물을 125℃로 가열하고, 2g의 LiOMe 촉매 용액(MeOH 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 135℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 2시간 후에 첨가하였다. 총 4시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다. 78g의 액상 중합체를 수득하였다; $M_n = 13374$, $PDI = 1.87$

[0273] 1H -NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 불포화 올레일 알콜의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

[0274] 1H -NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P(nBA-MPEGA-OleA) = (32-18-26)$.

[0275] 실시예 A11 : 비극성 블록 공중합체 폴리[(n-BA-iC12-15A)-b-4VP]의 합성

[0276] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 디블록 공중합체 P(nBA-b-4VP)(중합체 A5와 유사하게 합성됨; 중합도 = $76-b-14$, $M_n = 8834$, $PD = 1.27$)의 60중량% MPA-용액 83.3g 및 분지된 이소-C12-15-알콜 혼합물(Lial 125, 제조원: Condea) 54.1g을 적재하였다. 상기 혼합물을 125℃로 가열하고, 상기 MPA를 감압하에 증류한 다음, 0.28g의 촉매 용액($Ti(AcAc)_2(iOPr)_2$ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 145℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 0.28g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 2시간 후에 첨가하였다. 총 4시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 추가의 n-부탄올 형성이 관찰되지 않은 후 종결되었다.

[0277] 76g의 액상 블록 공중합체를 수득하였다; $M_n = 12216$, $PDI = 1.27$

[0278] 1H -NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 분지된 $iC_{12}-C_{15}$ -알콜의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

[0279] 1H -NMR과 GPC의 조합 분석에 따른, 중합도는 다음과 같다: $P[(nBA-iC12-15A)-b-4VP] = (16-60)-b-14$.

[0280] 실시예 A12: 블록 공중합체 폴리(n-BA-b-S)의 합성

[0281] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 500ml들이 플라스크에, 210g의 P(nBA)(중합체 A4와 유사하게 합성됨; 중합도 = 76, $M_n = 8547$, $PDI = 1.19$) 및 90g의 스티렌을 적재하고, N_2 하에 125℃로 가열하였다. 5시간 후, 상기 반응을 종결하고, 미반응된 스티렌을 감압에서 증류 제거하였다.

[0282] 175g의 블록 공중합체를 수득하였다; $M_n = 11828$, $PDI = 1.21$

[0283] 1H -NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P(nBA-b-S) = (75-b-40)$. 이에 따라 생성된 매우 점성이 높은 블록 공중합체를 MPA로 희석시켜 투명한 60중량% 용액을 수득하였다.

- [0284] 실시예 A13: 비극성 블록 공중합체 폴리[(n-BA-iC12-15A)-b-S]의 합성
- [0285] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 디블록 공중합체 A12 P(nBA-b-S) = 75-b-40)의 60 중량% MPA-용액 50g 및 분지된 이소-C12-15-알콜 혼합물(Lial 125, 제조원: Condea) 26.3g을 적재하였다. 상기 혼합물을 125℃로 가열하고, 상기 MPA를 감압하에 증류한 다음, 0.15g의 촉매 용액(Ti(AcAc)₂(iOPr)₂ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 145℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 0.15g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 2시간 후와 추가로 4시간 후에 첨가하였다. 총 6시간의 반응 시간 후, 상기 반응은 추가의 n-부탄올 형성이 관찰되지 않은 후 종결되었다.
- [0286] 49g의 액상 블록 공중합체를 수득하였다; $M_n = 15072$, PDI = 1.21
- [0287] ¹H-NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 분지된 iC₁₂-C₁₅의 우수한 전환을 나타낸다.
- [0288] ¹H-NMR과 GPC의 조합 분석에 따른, 중합도는 다음과 같다: P[(nBA-iC12-15A)-b-S] =(15-60)-b-40.
- [0289] 실시예 A14: 블록 공중합체 폴리(n-BA-b-DMAPMA)의 합성
- [0290] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 500ml들이 플라스크에, 150g의 P(nBA)(중합체 A4와 유사하게 합성됨; 중합도 = 76, $M_n = 8547$, PDI = 1.19) 및 150g의 디메틸아미노프로필 메타크릴아미드(DMAPMA)를 적재하고, N₂하에 145℃로 가열하였다. 4.5시간 후, 상기 반응을 종결하고, 미반응된 단량체 DMAPMA를 고진공에서 증류 제거하였다.
- [0291] 179g의 블록 공중합체를 분리하였다; $M_n = 6874$, PDI = 1.41(GPC를 통한 겔보기 분자량은 출발 전구체보다 낮은 것으로 보인다).
- [0292] ¹H-NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: P(nBA-b-DMAPMA) =(75-b-23). 생성된 고점성 블록 공중합체를 MPA로 희석시켜 투명한 60중량% 용액을 수득하였다.
- [0293] 실시예 A15: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DMAPMA)의 합성
- [0294] MPEG-OH를 사용한 에스테르교환
- [0295] 50g의 중합체 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨)를 50g의 MPEG-OH(M = 550g/mol)과 함께 적재하고, 130℃에서 1시간 동안 진공 탈기시켜 미반응된 DMAPMA를 제거하였다. 2g의 LiOMe-용액(메탄올 중 10중량% 리튬 메탄올레이트)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환은 n-부탄올을 130℃ 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 촉매 첨가는 각각 1시간 마다 2g의 촉매 용액으로 2회 반복한다. 에스테르교환은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거될 때까지 총 3시간 동안 수행하였다.
- [0296] 100g의 중합체가 수득되었다; $M_n = 112449$, PDI = 1.79
- [0297] ¹H-NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0298] ¹H-NMR과 GPC의 조합 분석에 따른, 중합도는 다음과 같다: P[(nBA-MPEG)-b-DMAPMA] =(51-14)-b-14.
- [0299] 실시예 A16: 상이한 MPEG-OH: MTG, MPEG500을 포함하는 랜덤 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DMAPMA)의 합성
- [0300] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 200ml들이 플라스크에, 35g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 15g의 MTG(M = 164.2), 50g MPEG-OH(M = 500)을 적재하였다. 상기 혼합물을 80℃로 가열하고, 2g의 LiOMe 촉매 용액(메탄올 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 120℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간

후와 추가로 2시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.

[0301] 100g의 중합체가 수득되었다; $M_n = 11265$, $PDI = 1.69$

[0302] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH-혼합물의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

[0303] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P[(n\text{BA-MPEG500A-MTGA})-b\text{-DAPMA}] = (37-20-19)-b-14$.

[0304] 실시예 A17: 상이한 MPEG-OH:MTG, MPEG500을 포함하는 랜덤 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DAPMA)의 합성

[0305] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 200ml들이 플라스크에, 40g의 폴리(n-BA-b-DAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 20g의 MTG($M = 164.2$), 40g의 MPEG-OH($M = 500$)을 적재하였다. 상기 혼합물을 80°C 로 가열하고, 2g의 LiOMe 촉매 용액(메탄올 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 120°C 로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 2시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.

[0306] 103g의 중합체가 수득되었다; $M_n =$, $PDI =$

[0307] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH-혼합물의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

[0308] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P[(n\text{BA-MPEG500A-MTGA})-b\text{-DAPMA}] = (40-14-22)-b-14$.

[0309] 실시예 A18: 상이한 MPEG-OH: MTG, MPEG50을 포함하는 랜덤 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DAPMA)의 합성

[0310] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 200ml들이 플라스크에, 40g의 폴리(n-BA-b-DAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 30g의 MTG($M = 164.2$), 30g의 MPEG-OH($M = 500$)을 적재하였다. 상기 혼합물을 80°C 로 가열하고, 2g의 LiOMe 촉매 용액(메탄올 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 120°C 로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 2시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.

[0311] 100g의 중합체가 수득되었다; $M_n =$, $PDI =$

[0312] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH-혼합물의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

[0313] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P[(n\text{BA-MPEG500A-MTGA})-b\text{-DAPMA}] = (33-11-33)-b-14$.

[0314] 실시예 A19: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DAPMA)의 합성

[0315] MPEG-OH를 사용한 에스테르교환

[0316] 반응기에, 121.5g의 폴리(n-BA-b-DAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨)를 49.8g의 MPEG-OH($M = 550 \text{ g/mol}$)과 함께 적재하고 130°C 에서 1시간 동안 진공 탈기시켜 미반응된 DAPMA를 제거하였다. 0.33g의 LiOMe-용액(메탄올 중 10중량% 리튬 메탄올레이트)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환은 n-부탄올을 130°C 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 촉매 첨가는 각각 1시간 후 0.33g의 촉매 용액으로 3회 반복한다. 에스테르교환은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거될 때까지 총 6시간 동안 수행하였다.

[0317] 166g의 중합체가 수득되었다; $M_n = 6972$, $PDI = 2.12$

[0318] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

- [0319] $^1\text{H-NMR}$ 과 GPC의 조합 분석에 따른, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}[(\text{nBA-MPEGA})\text{-b-DMAPMA}] = (62\text{-}15)\text{-b-}16$.
- [0320] 실시예 A20: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DMAPMA)의 합성
- [0321] MPEG-OH를 사용한 에스테르교환
- [0322] 반응기에, 109.2g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨)를 44.7g의 MPEG-OH($M = 550 \text{ g/mol}$)과 함께 적재하고 130°C 에서 1시간 동안 진공 탈기시켜 미반응된 DMAPMA를 제거하였다. 1.19g의 촉매 용액 ($\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{iOPr})_2$ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환은 n-부탄올을 165°C 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 촉매 첨가는 각각 1시간 후 1.19g의 촉매 용액으로 2.5회 반복한다. 에스테르교환은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거될 때까지 총 3.5시간 동안 수행하였다.
- [0323] 149g의 중합체가 수득되었다; $M_n = 8498$, $\text{PDI} = 2.40$.
- [0324] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0325] $^1\text{H-NMR}$ 과 GPC의 조합 분석에 따른, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}[(\text{nBA-MPEGA})\text{-b-DMAPMA}] = (65\text{-}12)\text{-b-}16$.
- [0326] 실시예 A21 : 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DMAPMA)의 합성
- [0327] MPEG-OH를 사용한 에스테르교환
- [0328] 반응기에, 102.3g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨)를 65.2g의 MPEG-OH($M = 550 \text{ g/mol}$)과 함께 적재하고 160°C 에서 1시간 동안 진공 탈기시켜 미반응된 DMAPMA를 제거하였다. 0.43g의 촉매 용액 ($\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{iOPr})_2$ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환은 n-부탄올을 165°C 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 촉매 첨가는 각각 1시간 후 0.43g의 촉매 용액으로 4회 반복한다. 에스테르교환은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거될 때까지 총 5시간 동안 수행하였다.
- [0329] 163g의 중합체가 수득되었다; $M_n = 8364$, $\text{PDI} = 1.62$
- [0330] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0331] $^1\text{H-NMR}$ 과 GPC의 조합 분석에 따른, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}[(\text{nBA-MPEG})\text{-b-DMAPMA}] = (60\text{-}17)\text{-b-}16$.
- [0332] 실시예 A22: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DMAPMA)의 합성
- [0333] MPEG-OH를 사용한 에스테르교환
- [0334] 반응기에, 102.6g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨)를 98.1g의 MPEG-OH($M = 550 \text{ g/mol}$)과 함께 적재하고 160°C 에서 1시간 동안 진공 탈기시켜 미반응된 DMAPMA를 제거하였다. 0.52g의 촉매 용액 ($\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{iOPr})_2$ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환은 n-부탄올을 165°C 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 촉매 첨가는 각각 1시간 후 0.52g의 촉매 용액으로 4회 반복한다. 에스테르교환은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거될 때까지 총 5시간 동안 수행하였다.
- [0335] 196g의 중합체가 수득되었다; $M_n = 9060$, $\text{PDI} = 1.66$
- [0336] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

- [0337] $^1\text{H-NMR}$ 과 GPC의 조합 분석에 따른, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}[(\text{nBA-MPEG})\text{-b-DMAPMA}] = (51\text{-}26)\text{-b-}16$.
- [0338] 실시예 A23: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DMAPMA)의 합성
- [0339] MPEG-OH를 사용한 에스테르교환
- [0340] 반응기에, 71.2g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨)를 102.1g의 MPEG-OH($M = 550 \text{ g/mol}$)과 함께 적재하고 160°C 에서 1시간 동안 진공 탈기시켜 미반응된 DMAPMA를 제거하였다. 0.6g의 촉매 용액($\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{iOPr})_2$ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환은 n-부탄올을 165°C 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 촉매 첨가는 각각 1시간 후 0.6g의 촉매 용액으로 4회 반복한다. 에스테르교환은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거될 때까지 총 5시간 동안 수행하였다.
- [0341] 170.2g의 중합체가 수득되었다; $M_n = 10053$, $\text{PDI} = 1.71$
- [0342] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0343] $^1\text{H-NMR}$ 과 GPC의 조합 분석에 따른, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}[(\text{nBA-MPEG})\text{-b-DMAPMA}] = (39\text{-}38)\text{-b-}16$.
- [0344] 실시예 A24: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-b-DMAPMA)의 합성
- [0345] MPEG-OH를 사용한 에스테르교환
- [0346] 반응기에, 54g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨)를 120.5g의 MPEG-OH($M = 550 \text{ g/mol}$)과 함께 적재하고 160°C 에서 1시간 동안 진공 탈기시켜 미반응된 DMAPMA를 제거하였다. 2.75g의 촉매 용액($\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{iOPr})_2$ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환은 n-부탄올을 165°C 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 촉매 첨가는 각각 1시간 후 1.38g 및 2.75g의 촉매 용액으로 2회 반복한다. 에스테르교환은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거될 때까지 총 6시간 동안 수행하였다.
- [0347] 172g의 중합체가 수득되었다; $M_n = 11051$, $\text{PDI} = 1.72$
- [0348] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0349] $^1\text{H-NMR}$ 과 GPC의 조합 분석에 따른, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}[(\text{nBA-MPEG})\text{-b-DMAPMA}] = (23\text{-}54)\text{-b-}16$.
- [0350] 실시예 A25: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0351] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0352] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 75g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 36.2g의 MPEG-OH($M = 500$) 및 12.1g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 130°C 로 가열하고, 2.4g의 LiOMe 촉매 용액(MeOH 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 125°C 로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2.4g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0353] 120.5g의 액상 중합체가 수득되었다; $M_n = 8637$, $\text{PDI} = 1.92$
- [0354] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

- [0355] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}(\text{n-BA-MPEGA-iC12-15A})\text{-b-DMAPMA} = (53-13-10)-14$.
- [0356] 실시예 A26: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0357] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0358] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 70.1g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 22.5g의 MPEG-OH(M = 500) 및 22.5g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 130℃로 가열하고, 2.25g의 LiOMe 촉매 용액(MeOH 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 125℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2.25g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 4시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0359] 112.6g의 액상 중합체가 수득되었다; $M_n = 8382$, $\text{PDI} = 1.92$
- [0360] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0361] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}(\text{n-BA-MPEGA-iC12-15A})\text{-b-DMAPMA} = (47-10-19)-14$.
- [0362] 실시예 A27: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0363] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0364] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 72g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 11.6g의 MPEG-OH(M = 500) 및 34.7g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 130℃로 가열하고, 2.31g의 LiOMe 촉매 용액(MeOH 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 125℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2.31g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 4시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0365] 115g의 액상 중합체가 수득되었다; $M_n = 9488$, $\text{PDI} = 1.77$
- [0366] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0367] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}(\text{n-BA-MPEGA-iC12-15A})\text{-b-DMAPMA} = (54-2-20)-14$.
- [0368] 실시예 A28: 블록 공중합체 폴리(n-BA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0369] Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0370] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 89.8g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 및 57.7g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 130℃로 가열하고, 2.9g의 LiOMe 촉매 용액(MeOH 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 125℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 2.9g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0371] 144g의 액상 중합체가 수득되었다; $M_n = 10215$, $\text{PDI} = 1.70$
- [0372] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0373] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $\text{P}(\text{n-BA-iC12-15A})\text{-b-DMAPMA} = (52-24)-14$.

- [0374] 실시예 A29: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0375] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0376] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 535.5g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 84.8g의 MPEG-OH(M = 500) 및 254.4g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 140℃로 가열하고, 5.5g의 LiOMe 촉매 용액(MeOH 중 10중량%)을 서서히 첨가하였다. 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 감압하에 서서히 증류 제거하고 온도를 140℃로 증가시킴으로써 개시하였다. 각각 5.5g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0377] 751g의 액상 중합체가 수득되었다; $M_n = 9488$, $PDI = 1.77$
- [0378] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0379] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P(n\text{-BA-MPEGA-iC12-15A})\text{-b-DMAPMA} = (52\text{-}4\text{-}23)\text{-}21$.
- [0380] 실시예 A30: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0381] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0382] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 577.5g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 91.4g의 MPEG-OH(M = 500) 및 274.3g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 140℃로 가열하고, 7.4g의 촉매 용액($\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{iOPr})_2$ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 150℃ 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 각각 7.4g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0383] 826g의 액상 중합체가 수득되었다; $M_n = 9488$, $PDI = 1.77$
- [0384] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0385] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P(n\text{-BA-MPEGA-iC12-15A})\text{-b-DMAPMA} = (52\text{-}4\text{-}23)\text{-}21$.
- [0386] 실시예 A31 : 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0387] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0388] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 151.4g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨) 및 101.0g의 MPEG-OH(M = 500)을 적재하였다. 상기 혼합물을 130℃로 가열하고, 2.04g의 촉매 용액($\text{Ti}(\text{AcAc})_2(\text{iOPr})_2$ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 155℃ 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 각각 2.04g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0389] 238.1g의 액상 중합체가 수득되었다; $M_n = 7417$, $PDI = 1.51$
- [0390] $^1\text{H-NMR}$ 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0391] $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: $P(n\text{-BA-MPEGA-iC12-15A})\text{-b-DMAPMA} = (62\text{-}15)\text{-}17$.
- [0392] 실시예 A32: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0393] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환

- [0394] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 150g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 75g의 MPEG-OH(M = 500) 및 25g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 150℃로 가열하고, 2.02g의 촉매 용액(Ti(AcAc)₂(iOPr)₂ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75 중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 155℃ 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 각각 2.02g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0395] 235.8g의 액상 중합체가 수득되었다; M_n = 7585, PDI = 1.53
- [0396] ¹H-NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0397] ¹H-NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: P(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA =(54-13-9)-17.
- [0398] 실시예 A33: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0399] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0400] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 150g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 50g의 MPEG-OH(M = 500) 및 50g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 150℃로 가열하고, 2.02g의 촉매 용액(Ti(AcAc)₂(iOPr)₂ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75 중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 155℃ 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 각각 2.02g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0401] 235.8g의 액상 중합체가 수득되었다; M_n = 7574, PDI = 1.48
- [0402] ¹H-NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0403] ¹H-NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: P(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA =(51-8-17)-17.
- [0404] 실시예 A34: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0405] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0406] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 153.7g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨), 25.6g의 MPEG-OH(M = 500) 및 76.8g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 150℃로 가열하고, 2.07g의 촉매 용액(Ti(AcAc)₂(iOPr)₂ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 155℃ 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 각각 2.07g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.
- [0407] 241.6g의 액상 중합체가 수득되었다; M_n = 7260, PDI = 1.54
- [0408] ¹H-NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 MPEG-OH 및 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.
- [0409] ¹H-NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: P(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA =(48-3-25)-17.
- [0410] 실시예 A35: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성
- [0411] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환
- [0412] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 152.7g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨) 및 101.8g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 130℃로 가열하고, 2.06g의 촉매 용액

(Ti(AcAc)₂(iOPr)₂ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 150℃ 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 각각 2.06g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.

[0413] 240.1g의 액상 중합체가 수득되었다; M_n = 6766, PDI = 1.58

[0414] ¹H-NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

[0415] ¹H-NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: P(n-BA-iC12-15A)-b-DMAPMA =(46-30)-17.

[0416] 실시예 A36: 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA)의 합성

[0417] MPEG-OH 및 Lial 125를 사용한 에스테르교환

[0418] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 250ml들이 플라스크에, 152.7g의 폴리(n-BA-b-DMAPMA)(중합체 A14에 따라 합성됨) 및 101.8g의 Lial 125(공업용)를 적재하였다. 상기 혼합물을 130℃로 가열하고, 2.06g의 촉매 용액 (Ti(AcAc)₂(iOPr)₂ 티탄-비스-아세틸아세토네이트-비스-이소프로필레이트, 이소프로판올 중 75중량%)을 서서히 첨가하고, 에스테르교환 반응은 n-부탄올을 150℃ 및 감압하에 증류 제거함으로써 개시하였다. 각각 2.06g의 촉매 용액인 2개의 추가 분획을 1시간 후와 추가로 1시간 후에 첨가하였다. 총 3시간의 반응 시간 후, 에스테르교환 반응은 계산된 양의 n-부탄올이 증류 제거된 후 종결되었다.

[0419] 240.1g의 액상 중합체가 수득되었다; M_n = 6766, PDI = 1.58

[0420] ¹H-NMR 뿐만 아니라 GPC를 통한 분석은 Lial 125의 거의 정량적인 전환을 나타낸다.

[0421] ¹H-NMR을 통한 분석에 따르면, 중합도는 다음과 같다: P(n-BA-iC12-15A)-b-DMAPMA =(46-30)-17.

[0422] 블록 공중합체 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-(DMAPMA-C1BnDMAPMA)의 합성

[0423] 4급화

[0424] 자기 교반 바 및 증류 컬럼이 장착된 100ml들이 플라스크에, 15g의 폴리(n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-DMAPMA), 0.9g의 o-클로로벤질클로라이드 및 15g의 1-메톡시-2-프로판올을 적재하였다. 상기 혼합물을 95℃로 4시간 동안 가열하였다.

[0425] 상기 반응 후, 30.9g의 액상 중합체가 수득되었다; M_n =, PDI =

[0426] ¹H-NMR은 4급화에 대한 정량적인 전환을 나타낸다. (n-BA-MPEGA-iC12-15A)-b-(DMAPMA-C1BnDMAPMA)=(52-4-23)-(15-6).

[0427] 폴리(벤질메타크릴레이트-코-메타크릴산) -결합제의 제조:

[0428] 24g의 벤질-메타크릴레이트, 6g의 메타크릴산 및 0.525g의 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 90ml의 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트(PGMEA)에 용해시켰다. 생성된 반응 혼합물은 80℃에서 예열된 오일 욕에 넣는다. 질소하에 80℃에서 5시간 동안 교반한 후, 생성된 점성 용액을 실온으로 냉각시키고 추가의 정제 없이 사용한다. 고형분은 약 25%이다.

[0429] 컬러 필터용 분산 필름(dispersion films)의 제조:

[0430] 다음 물질들을 37ml 스크류 병 속에 넣는다:

[0431] PG36/PY150 시스템용

[0432]	2.0g의 안료
[0433]	13.4g의 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트
[0434]	0.6g의 분산제(고체)
[0435]	4.0g의 결합제(상술한 바와 같이 PGMEA 중의 25중량%)
[0436]	50.0g의 지르콘 비드
[0437]	<u>PB15:6 시스템용</u>
[0438]	1.0g의 안료
[0439]	9.8g의 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트
[0440]	0.36g의 분산제(고체)
[0441]	4.0g의 결합제(상술한 바와 같이 PGMEA 중의 25중량%)
[0442]	0.04g의 Solsperse 5000(제조원: AVECIA Limited)
[0443]	50.0g의 지르콘 비드
[0444]	<u>PR254 시스템용</u>
[0445]	1.0g의 안료
[0446]	8.6g의 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트
[0447]	0.2g의 분산제(고체)
[0448]	3.2g의 결합제(상술한 바와 같이 PGMEA 중의 25중량%)
[0449]	50.0g의 지르콘 비드
[0450]	상기 실시예에 사용된 표준 CF등급 안료:
[0451]	C.I. 피그먼트 그린 36 : Lionol Green 6YK(제조원: TOYO INK MFG Co. Ltd.)
[0452]	C.I. 피그먼트 옐로우 150 : Yellow E4GN-GT(제조원: Bayer AG)
[0453]	C.I. 피그먼트 블루 15:6 : Lionol Blue E(제조원: TOYO INK MFG Co. Ltd.)
[0454]	C.I. 피그먼트 레드 254 : IRGAPHOR RED BT-CF(제조원: Ciba Specialty Chemicals)
[0455]	상기 실시예에 사용된 표준 고분자량 분산제:
[0456]	Ciba EFKA 4300, 4330, 4047(제조원: Ciba Specialty Chemicals)
[0457]	Disperbyk 2000, 2001(제조원: Altana -BYK Chemie)
[0458]	Ajisper PB821(제조원: Ajinomoto Fine Techno)
[0459]	상기한 병을 내부 컵으로 밀봉한 다음, 3시간 동안 페인트 콘디셔너에 적용하여 최종 분산물을 수득한다. 이와 같이 수득한 분산물을 스핀 피복에 의해 유리 기판에 캐스팅하며, 이때 회전 속도를 조절함으로써, 층 두께를 조절하여 목적하는 색 포인트(표준 C 광에 의해, 2° 관찰)를 갖는 필름을 수득한 다음, 60℃에서 1시간 동안 건조시킨다.
[0460]	이와 같이 수득한 분산 필름의 광학 특성은 분광광도계(UV-2500PC, 제조원: Shimadzu) 및 콘트라스트 측정 장치(Model CT-1, 제조원: Tsubosaka Electric Co., Ltd)를 사용하여 측정한다. 색 포인트(C.I.E. 1931 x, y 색 도도)는 표준 C 광을 사용하여 계산한다.

- [0461] 점도 측정을 25℃에서 원뿔/판 설치로 브룩필드(Brookfield) 유량계(Model DV-III)를 사용하여 수행한다.
- [0462] 입자 크기 측정을 위해, 동적 광 산란(DLS)이 사용된다(Mircotrac UPA, Microtrac Inc., Nikkiso). 상기 측정을 위해, 샘플들을 PGMEA로 100배 희석한다.
- [0463] 분산 필름의 현상능은 알칼리성 현상제[Semi Clean DL-A4, 제조원: Yokohama Oil & Fats Industry Co., LTD/물 = 1/9]에 침지시켜 시험한다. 현상능(developability)은 3가지 유형으로 분류한다: 용해, 용해 후 박리, 박리. 용해 형태가 컬러 필터용으로 적합하다.

표 1

안료 시스템 PG36(50%)/PY150(50%)에 대한 성능 데이터

샘플 세부사항		초기 점도 [mPa·s]		1주후 점도 [mPa·s]		색상 특성 (y=0.60)		
분산제	고형부 [%]	11.5 rpm	115 rpm	11.5 rpm	115 rpm	x	Y	콘트라스트
A27	50	17	12	25	19	0.304	58.6	4063
A14	50	41	23	51	29	0.305	58.5	3997

[0464]

표 2

안료 시스템 PG36(50%)/PY150(50%)에 대한 현상능

샘플 세부사항	현상능
분산제	고형부 [%]
A27	50
A14	50

[0465]

이들 실시예에서, 본 발명에 관련된 A27은 A14와 비교된다.

[0466]

A27은 A14에 비해 초기 점도가 더 낮고 1주후 점도가 더 낮으며 콘트라스트가 더 높다. 또한, A27은 컬러 필터 적용에 가장 적합한 현상능을 갖는다.

[0467]

표 3

안료 시스템 PB15:6에 대한 성능 데이터

샘플 세부사항		초기 점도 [mPa·s]		1주후 점도 [mPa·s]		색상 특성 (y=0.13)		
분산제	고형부 [%]	11.5 rpm	115 rpm	11.5 rpm	115 rpm	x	Y	콘트라스트
A36	50	17	10	2	8	0.135	17.0	4360
A14	50	22	15	18	14	0.135	17.0	4270
A14a	50	60	10	7	10	0.135	17.0	4300

[0468]

A14a: 실시예 A14(폴리(n-BA-b-DMPMA))의 중합체는 4-클로로벤질클로라이드로 30%로 4급화된다.

[0469]

표 4

안료 시스템 PB15:6 에 대한 현상능

샘플 세부사항		현상능
분산제	고형부 [%]	
A36	50	용해만 됨
A14a	50	용해된 후 박리됨

[0470]

[0471]

이들 실시예에서, 본 발명에 관련된 A36이 A14(폴리(n-BA-b-DMPMA)) 및 A14a[4-클로로벤질클로라이드로 30%로 4급화된 실시예 A14(폴리(n-BA-b-DMPMA))의 중합체]와 비교된다.

[0472]

A36은 A14 및 A14a에 비해 초기 점도가 더 낮고 1주후 점도가 더 낮으며 콘트라스트가 더 높다. 또한, A36은 컬러 필터 적용에 가장 적합한 현상능을 갖는다.

표 5

안료 시스템 PG36(50%)/PY150(50%) 에 대한 성능 데이터

샘플 세부사항		초기 점도 [mPa·s]		1주후 점도 [mPa·s]		색상 특성 (y=0.60)		
		11.5 rpm	115 rpm	11.5 rpm	115 rpm	x	Y	콘트라스트
A27	50	17	12	25	19	0.304	58.6	4063
Ajisper PB821	100	15	14	152	54	0.306	58.3	3570
Disperbyk 2000	40	45	26	191	53	0.305	58.1	3783
Disperbyk 2001	46	36	23	301	62	0.308	58.5	3822

[0473]

표 6

안료 시스템 PG36(50%)/PY150(50%) 에 대한 현상능

샘플 세부사항		현상능
분산제	고형부 [%]	
A27	50	용해만 됨
Ajisper PB821	100	박리만 됨
Disperbyk 2000	40	데이터 없음
Disperbyk 2001	46	박리만 됨

[0474]

[0475] 이들 실시예에서, 본 발명에 관련된 A27은 컬러 필터 적용에 사용되는 다양한 시판용 분산제들과 비교된다.

[0476] A27은 시판중인 분산제에 비해 초기 점도가 더 낮고 1주후 점도가 더 낮으며 콘트라스트가 더 높다. 또한, A27은 컬러 필터 적용에 가장 적합한 현상능을 갖는다.

표 7

안료 시스템 PR 254 에 대한 성능 데이터

샘플 세부사항		초기 점도 [mPa·s]		입자 크기 [μm]	
분산제	고형부 [%]	11.5 rpm	115 rpm	D50	D90
Ciba EFKA-4047	35	139	36	0.25	0.34
Ciba EFKA-4300	65	126	36	0.24	0.46
Ciba EFKA-4330	65	100	34	0.24	0.35
실시예 A2	60	134	55	0.15	0.25
비교 실시예 A3	60	104	44	0.15	0.24

[0477]

[0478] 이들 실시예에서, 본 발명에 관련된 A3은 다양한 시판용 분산제들과 비교된다. 실시예 A3은 입자 크기가 더 작는데, 이는 기본 입자들만을 함유하는 개선된 분산을 나타내는 것이다. 완전한 붕해(de-agglomeration)가 달성된다.