



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년12월14일
(11) 등록번호 10-1000839
(24) 등록일자 2010년12월07일

(51) Int. Cl.

C08F 2/22 (2006.01) C08F 2/24 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C09D 157/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7009760

(22) 출원일자(국제출원일자) 2002년12월20일

심사청구일자 2007년12월20일

(85) 번역문제출일자 2004년06월19일

(65) 공개번호 10-2004-0076260

(43) 공개일자 2004년08월31일

(86) 국제출원번호 PCT/AU2002/001735

(87) 국제공개번호 WO 2003/055919

국제공개일자 2003년07월10일

(30) 우선권주장

PR9708 2001년12월21일 오스트레일리아(AU)

2002/950772 2002년08월14일

오스트레일리아(AU)

(56) 선행기술조사문헌

WO1999005099 A1*

WO2001077198 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

유니버시티 오브 시드니

호주 엔에스더블류 2006 시드니

(72) 발명자

서치크리스토퍼헨리

오스트레일리아 빅토리아 3930 마운트 엘리자 카
시오베리 애비뉴 3

리차르도이지오

오스트레일리아 빅토리아 3150 휠러스 힐 알렉스
애비뉴 26

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김은정

(54) 중합체 입자의 수성 분산액

(57) 요 약

본 발명은 하기 단계를 포함하는 중합체 입자의 수성 분산액을 제조하는 방법, 이 방법에 사용하기 위한 신규의 양친매성 RAFT 제제, 이들 양친매성 RAFT 제제를 만드는 데 유용한 신규의 RAFT 제제 및 이들의 제조 방법을 제공한다: (i) 연속적인 수성상, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 분산된 유기상, 및 상기 유기상을 위한 안정화제로서 양친매성 RAFT 제제를 갖는 분산액을 제조하는 단계, 및 (ii) 상기 양친매성 RAFT 제제의 조절하에서 상기 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시켜 중합체 입자의 수성 분산액을 형성시키는 단계.

(72) 발명자

셔릴리스알기르다스카지미어러스

오스트레일리아 빅토리아 3149 마운트 웨이벌리 앤
비 로드 40

허켓브라이언스텐리

오스트레일리아 뉴 사우스 웨일즈 2103 모나 베일
에다 플레이스 1

길버트로버트걸스톤

오스트레일리아 뉴 사우스 웨일즈 2042 뉴타운 퀸
스트리트 77/19

퍼거슨크리스토퍼제임스

오스트레일리아 뉴 사우스 웨일즈 2042 뉴타운 호
던 스트리트 19

휴즈로버트존

오스트레일리아 사우스 오스트레일리아 5070 마든
리버 스트리트 45/17

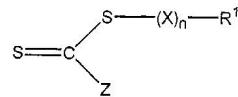
특허청구의 범위

청구항 1

(i) 연속적인 수성상, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 분산된 유기상, 및 상기 유기상을 위한 안정화제로서의 양친매성 RAFT 제제를 갖는 분산액을 제조하는 단계, 및

(ii) 상기 양친매성 RAFT 제제의 조절 하에 상기 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시켜 중합체 입자의 수성 분산액을 형성시키는 단계를 포함하고,

상기 양친매성 RAFT 제제는 하기 화학식 4로 표시되는 것인 중합체 입자의 수성 분산액을 제조하는 방법:



(4)

상기 식에서,

각 X는 독립적으로 에틸렌계 불포화 단량체의 중합된 잔기이고,

n은 0 내지 100 범위의 정수이며,

R^1 은 하나 이상의 친수성기로 치환되거나 비치환된 유기기이고,

Z는 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아릴알킬, 비치환 또는 치환된 알킬티오, 비치환 또는 치환된 아릴알킬티오, 디알콕시- 또는 디아릴옥시-포스피닐 $[-\text{P}(=\text{O})\text{OR}_2^2]$, 디알킬- 또는 디아릴-포스피닐 $[-\text{P}(=\text{O})\text{R}_2^2]$, 비치환 또는 치환된 아실아미노, 비치환 또는 치환된 아실이미노, 비치환 또는 치환된 아미노, $\text{R}^1\text{---}(\text{X})_n\text{---S}$ 및 중합체 쇄로부터 선택되며, 이때 R^1 , X 및 n은 전술한 바와 같고, R^2 는 비치환 또는 치환된 $\text{C}_1\text{---C}_{18}$ 알킬, 비치환 또는 치환된 $\text{C}_2\text{---C}_{18}$ 알케닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 헤�테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아르알킬, 비치환 또는 치환된 알카릴로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 수중 양친매성 RAFT 제제의 용액을 형성시키고, 첨가된 에틸렌계 불포화 단량체를 양친매성 RAFT 제제의 조절 하에 중합시켜 단계 (i)의 분산액을 제조하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 수 불용성 양친매성 RAFT 제제와 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 조성물을 형성시키고, 이 조성물을 물과 배합하여 단계 (i)의 분산액을 제조하는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, RAFT 제제가 단량체에 용해되는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, RAFT 제제가 유기 용매와 함께 단량체에 용해되는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 수 불용성 양친매성 RAFT 제제와 물을 포함하는 조성물을 형성시키고, 이 조성물을 에틸렌계 불포화 단량체와 배합하여 단계 (i)의 분산액을 제조하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, R^1 은 C_1-C_6 알킬, C_1-C_6 알콕시 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고, 이들 각각은 $-CO_2H$, $-CO_2R'$, $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-SOR'$, $-SO_2R'$, $-OP(OH)_2$, $-P(OH)_2$, $-PO(OH)_2$, $-OH$, $-OR'$, $-(OCH_2-CHR)_w-OH$, $-CONH_2$, $CONHR'$, $CONR'R''$, $-NR'R''$, $-N^+R'R''R'''$ 로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 기로 치환 또는 비치환되며, 이때 R 은 C_1-C_6 알킬로부터 선택되고, w 는 1 내지 10이고, R' , R'' 및 R''' 은 독립적으로 알킬 및 아릴로부터 선택되고 이 알킬과 아릴은 $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-OH$, $-(COCH_2CHR)_w-OH$, $-CONH_2$, $-SOR$, SO_2R 및 이들의 염으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 치환체로 치환 또는 비치환되는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법에 따라 수성 분산액을 제조하고 이 분산액을 라텍스, 유색 안료, 희석제 및 필름 형성 보조제로부터 선택된 하나 이상의 제제 성분과 배합하는 것을 포함하는 도료, 충전제, 접착제, 하도제 또는 실란트를 제조하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 중합체 입자의 수성 분산액을 포함하는 도료, 충전제, 접착제, 하도제 또는 실란트.

청구항 10

삭제

청구항 11

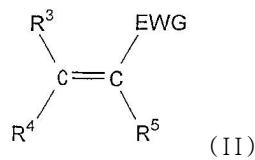
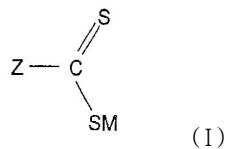
삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

α , β -불포화 카르보닐 또는 티오카르보닐 화합물에 디티오카르보닐 화합물을 공액 부가하여 RAFT 제제를 제조하는 방법으로서, 상기 디티오카르보닐 화합물은 하기 화학식 I의 화합물이고, 상기 α , β -불포화 카르보닐 또는 티오카르보닐 화합물은 하기 화학식 II의 화합물인 방법:



상기 식들에서,

M 은 수소, 유기 양이온 또는 금속이고;

Z 는 비치환 또는 치환된 알콕시, 비치환 또는 치환된 아릴옥시, 비치환 또는 치환된 알킬, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아릴알킬, 비치환 또는 치환된 알킬티오, 비치환 또는 치환된 아릴알킬티오, 디알콕시- 또는 디아릴옥시-포스피닐 $[-P(=O)OR_2^2]$, 디알킬- 또는 디아릴-포스피닐 $[-P(=O)R_2^2]$, 비치환 또는 치환된 아실아미노, 비치환 또는 치환된 아실이미노, 비치환 또는 치환된 아미노 및

중합체 쇄로부터 선택되며, $[-P(=O)OR_2^2]$ 및 $[-P(=O)R_2^2]$ 에서의 각각의 R^2 는 비치환 또는 치환된 C_{1-18} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-18} 알케닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아르알킬, 비치환 또는 치환된 알카릴로 구성된 군으로부터 선택되며,

EWG는 $-CO_2H$, $-CO_2R^2$, $-COR^2$, $-CSR^2$, $-CSOR^2$, $-COSR^2$, $-CN-SO_2R^2$, $-SOR^2$, $-CONH_2$, $-CONHR^2$, $-CONR_2^2$ 로부터 선택되는 전자 끄는 기이고;

R^3 는 H, C_{1-6} 알킬로부터 선택되거나, R^4 또는 EWG와 함께 $-C(O)-O-$ 기를 형성하며;

R^4 는 H, C_{1-6} 알킬, 아릴, 헤테로아릴, $-CO_2H$, $-CO_2R^2$, $-COR^2$, $-CSR^2$, $-CSOR^2$, $-COSR^2$, $-CN-SO_2R^2$, $-SOR^2$, $-CONH_2$, $-CONHR^2$, $-CONR_2^2$ 로부터 선택되고;

R^5 는 H, C_{1-6} 알킬, 아릴, 헤�테로아릴로부터 선택되며;

여기서, R^2 는 비치환 또는 치환된 C_{1-18} 알킬, 비치환 또는 치환된 C_{2-18} 알케닐, 비치환 또는 치환된 아릴, 비치환 또는 치환된 헤�테로아릴, 비치환 또는 치환된 카르보시클릴, 비치환 또는 치환된 헤테로시클릴, 비치환 또는 치환된 아르알킬, 비치환 또는 치환된 헤�테로아릴알킬, 비치환 또는 치환된 알카릴, 비치환 또는 치환된 알킬헤테로아릴 및 중합체 쇄로부터 선택되고, 이때 치환체는 독립적으로 알킬렌옥시딜 (에폭시), 하이드록시, 알콕시, 아실, 아실옥시, 포르밀, 알킬카르보닐, 카르복시, 셀폰산, 알콕시- 또는 아릴옥시-카르보닐, 이소시아나토, 시아노, 실릴, 할로, 아미노, 이들의 염 및 유도체로 구성되는 군으로부터 선택된다.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 중합체 입자의 수성 분산액에 관한 것이며, 구체적으로는 양친매성 연쇄 전달제(chain transfer agent)를 이용하여 중합체 입자의 수성 분산액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 신규의 양친매성 쇄 연장제, 그 제조 방법 및 그러한 양친매성 쇄 연장제의 제조에 유용한 쇄 연장제에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

에멀젼 중합은 중합체 입자의 수성 분산액을 제조하는 가장 효과적인 수단 중의 하나를 제공한다. 따라서, 이 중합 기법은 도료, 접착제, 충전제, 하도제 및 실란트와 같은 제품에 사용하기에 적합한 수성 분산액을 제조하기 위해 업계에서 광범위하게 채택되어 왔다.

[0003]

통상적인 에멀젼 중합 시스템은 처음에는 물, 단량체, 계면활성제 및 개시제를 포함한다. 에멀젼 중합 과정은 일반적으로 에멀젼을 제공하기 위하여 계면활성제의 도움을 받아, 물(수성상)에 단량체(유기상)를 분산시키는 것으로 시작한다. 일반적으로 연속적인 수성상에 용해되는 개시제는 중합을 개시하는 자유 라디칼의 공급원을 제공한다. 분산된 유기상은 중식중인 중합체 쇄에 단량체를 제공하며 이 쇄는 다시 작은 중합체 입자를 형성한다. 형성 동안 그리고 최종 형태에서, 중합체 입자는 계면활성제에 의해 응집으로부터 안정화된다. 따라서, 중합 과정은 생성물로서 중합체 입자의 수성 분산액을 제공한다.

[0004]

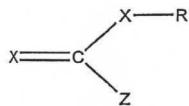
상업적으로 사용하기 위한 중합체 입자의 수성 분산액을 제공하는 데 매우 유용함에도 불구하고, 현재의 에멀젼 중합 기법은 몇몇 고유의 문제점을 가지고 있다. 예를 들어, 도료에서처럼, 분산액 또는 분산액으로부터 제조된 제품을 표면에 가하여 건조시켜 필름을 형성할 경우, 분산액중의 자유 계면활성제는 표면으로 이동하여 포켓내에 국소화하는 경향이 있을 수 있으며, 따라서 필름의 표면 특성, 구체적으로 수 민감성의 영역에서 나쁜 영향

을 미칠 수 있다. 또한, 중합은 일반적으로 전통적인 자유 라디칼 중합 과정에 의해 이루어지는데, 이 과정은 생성되는 중합체의 분자량과 구조 둘다를 효과적으로 조절하는 능력이 떨어지며 블록 공중합체를 생성할 수도 없다.

[0005] 계면활성제의 이동을 제한하는 한 가지 방법은 "설프머(surfmers)"라고 불리는, 불포화 소수성 꼬리를 갖는 양 친매성 화합물을 이용하는 것이었다. 중합동안, 설프머는 단량체를 안정화시켜, 중합체 입자가 통상적인 방식으로 성장하도록 한다. 성장하는 중합체 입자내에 묻히게 되는 불포화 소수성 꼬리는 중식중인 쇄와 반응하여 설프머를 효과적으로 입자에 고정시킬 수 있다. 하지만, 그러한 기법을 사용하더라도 생성되는 중합체 입자의 구조를 조절할 수는 없다.

[0006] 중합 반응의 라디칼 화학을 변형시키기 위한 선택 사항은 상당히 제한적이었다. 하지만, 자유 라디칼 화학의 최근의 발전은 예멀젼 중합에 잠재적으로 적용할 수 있는 화학의 범위를 어느 정도 넓혔다. 특히, 나이트록시드 매개 라디칼 중합(NMRP), 원자 전달 리빙 중합(atom transfer living polymerization)(ATRP), 가역적 부가-단편화 연쇄 전달(RAFT)이 가장 대표적인 예인 퇴행성 전달 기법과 같은 소위 조절/리빙 라디칼 중합 기법이 연구되어 왔다(Macromolecules 2001, 34, 5885-5896).

[0007] 국제 특허 공개 WO 98/01478에 개시된 RAFT 방법은 잘 규정된 분자 구조와 낮은 다분산도(polydispersity)를 갖는 중합체가 제조될 수 있도록 하는 라디칼 중합 기법이다. 이 기법은 반응식 1에 따라 중식중인 라디칼 (P_n^{\cdot})과 반응하는 것으로 제안된 하기 화학식 1의 연쇄 전달제(CTA 또는 RAFT 제제)를 이용한다:



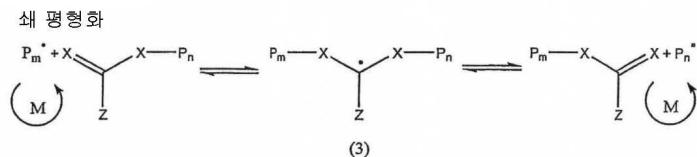
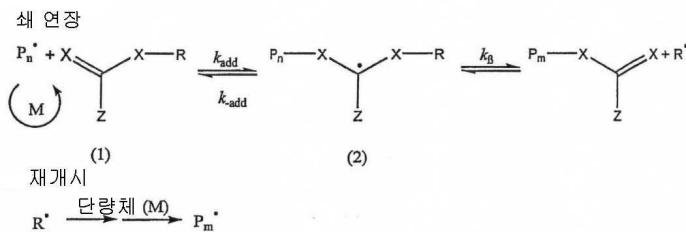
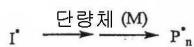
[0008]

(1)

반응식 1

[0010] RAFT 중합의 제안된 기작

개시



[0011]

[0012] 연쇄 전달제(1)의 효과는 속도 상수의 복잡한 배열(complex array)에 의존하는 것으로 생각된다. 구체적으로, 도식 1에 따른 중합체의 형성은, 중식의 속도 상수에 비하여, 제제(1)에의 중식중인 라디칼의 부가 및 중간체 라디칼(2)와 (3)의 단편화를 위한 높은 속도 상수를 요구하는 평형에 의존하는 것으로 생각된다.

[0013] RAFT 중합과 관련된 속도 상수는 기질, 라디칼 및 형성된 생성물에서의 안정성, 입체 및 극성 효과 간의 복잡한 상호작용에 의해 영향을 받는다. 특정 단량체 및 단량체 조합의 중합은 시약 1에 대해 상이한 인자들 및 구조적

선호를 도입할 것이다. 특정 시스템을 위한 인자들의 상호작용은 대부분 얻어진 결과를 기초로 합리화되어 왔다. 임의의 특정 시스템을 위한 중합에 영향을 주는 모든 인자들의 명확한 정의는 아직 결정되지 않았다.

[0014] RAFT 기법은 자유 라디칼 중합을 이용한 블록 공중합체의 제조를 제공하고 많은 중합 방법에 대하여 우수한 조절 수단을 제공할 수 있는 반면, 에멀젼, 미니에멀젼, 혼탁 중합 방법 등에서 이 기법을 이용하는 데 어려움이 있었다. 에멀젼 중합에 RAFT 화학을 성공적으로 적용하기 위해서는, 중합 과정이 RAFT 조절하에서 진행할 수 있도록 하는 중합 조건이 필요하다. 더욱이, 다분산도와 분자량에 대한 조절을 유지하기 위해서는, RAFT 제제는 중합 시작시에 반응 위치(핵형성된 입자)에 위치해야 하며 모든 입자간에 균질하게 분포해야 한다. 이를 조건을 이루기 위해, RAFT 제제는, 중합의 지속보다 훨씬 빠르고 또한 핵형성 기간보다 훨씬 빠른 시간 프레임으로 단량체 소적으로부터 핵형성된 중합체 입자로 확산할만큼 충분히 수용성이어야 한다. 다르게는, 수온화성 공용매를 이용하여 RAFT 제제의 이동을 도울 수 있다. 이러한 요건은 반응 시스템을 "미세 조정"함으로써 충족될 수도 있으나 실제로는 이루기 어렵다.

[0015] 미니에멀젼 또는 시드(seed) 에멀젼 기법과 같은 에멀젼 중합을 실시하는 다른 모드들이 최근에 RAFT 제제의 확산과 관련된 문제점들을 완화시키는 것으로 나타났다. 두 경우 모두에서, RAFT 제제는 반응을 시작하기 전에 중합 위치로 직접적으로 그리고 균일하게 도입될 수 있어, 전술한 요건들을 만족한다. 그러한 기법들은 전통적인 자유 라디칼 중합과 비교하여, 중합 과정에 대한 우수한 조절을 제공하는 것으로 나타난다. 하지만, 두 기법 모두 통상의 계면활성제를 이용하며 그렇게 제조된 분산액은 전술한 계면활성제 이동 문제를 갖는다. 더욱이, 두 기법은 모두 공-계면활성제 안정화제, 및 원치 않는 성분을 중합 혼합물에 도입하여 RAFT 공정의 잠재적 잇점을 나타날 수 있는 정도로 최종 생성물의 특성을 손상시키는 기타 첨가제를 필요로 한다.

발명의 상세한 설명

발명의 개요

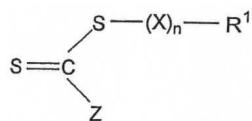
[0017] 따라서, 통상의 계면활성제 필요없이 통상의 에멀젼 중합 기법을 이용하여 RAFT 중합의 잇점을 나타낼 수 있는 중합체 입자의 수성 분산액을 생산하는 방법을 제공하는 것이 바람직하다.

[0018] 따라서, 첫 번째 양태에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 중합체 입자의 수성 분산액을 제조하는 방법을 제공한다:

[0019] (i) 연속적인 수성상, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 분산된 유기상, 및 상기 유기상을 위한 안정화제로서 양친매성 RAFT 제제를 갖는 분산액을 제조하는 단계, 및

[0020] (ii) 상기 양친매성 RAFT 제제의 조절하에서 상기 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 상기 중합체 입자의 수성 분산액을 형성시키는 단계.

[0021] 두번째 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 4a의 양친매성 RAFT 제제를 제공한다.



(4a)

[0023] 상기 식에서,

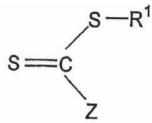
[0024] 각 X는 독립적으로 중합가능한 단량체의 잔기이며;

[0025] n은 1 내지 100이며;

[0026] R^1 은 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 또는 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONR}^a\text{R}^b$ 이며, 이때 R^a 와 R^b 는 동일하거나 상이하며 독립적으로 H, $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬, $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알콕시, $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 아릴, $\text{C}_7\text{--C}_{18}$ 알킬아릴 또는 $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 헤테로아릴로부터 선택되며, 이를 각각은 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}'$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SOR}'$, $-\text{SO}_2\text{R}'$, $-\text{OP}(\text{OH})_2$, $-\text{P}(\text{OH})_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}'$, $-(\text{OCH}_2\text{--CHR})_w\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, CONHR' , $-\text{NR}'\text{R}''$, $-\text{N}^+\text{R}'\text{R}''\text{R}'''$ 로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 기로 치환되며, 이때 R은 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬로부터 선택되며, w는 1 내지 10이며, R' , R'' , 및 R''' 은 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-(\text{COCH}_2\text{--CHR})_w\text{OH}$,

OH, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SOR}$ 및 SO_2R 및 이들의 염으로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 치환체로 임의 치환되는 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬 및 $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 아릴로부터 독립적으로 선택되며; 그리고 Z는 임의 치환된 알킬, 임의 치환된 아릴, 임의 치환된 아릴알킬, 임의 치환된 알킬티오, 임의 치환된 아릴티오, 임의 치환된 아릴알킬티오, 및 임의 치환된 아실아미노로부터 선택된다.

[0027] 세번째 양태에서, 본 발명은 하기 화학식 5a의 RAFT 제제를 제공한다.



(5a)

[0028]

상기 식에서, R^1 은 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 또는 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONR}^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}$ 이며, 이때 R^{a} 와 R^{b} 는 동일하거나 상이하며 독립적으로 H , $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬, $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알콕시, $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 아릴, $\text{C}_7\text{--C}_{18}$ 알킬아릴 또는 $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 헤테로아릴로부터 선택되며, 이들 각각은 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}'$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SOR}'$, $-\text{SO}_2\text{R}'$, $-\text{OP}(\text{OH})_2$, $-\text{P}(\text{OH})_2$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}'$, $-(\text{OCH}_2\text{--CHR})_w\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, CONHR' , $\text{CONR}'\text{R}''$, $-\text{NR}'\text{R}''$, $-\text{N}^+\text{R}'\text{R}''\text{R}'''$ 로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 기로 치환되며, 이때 R은 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬로부터 선택되며, w는 1 내지 10이며, R' , R'' , 및 R''' 은 $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-(\text{COCH}_2\text{--CHR})_w\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SOR}$ 및 SO_2R 및 이들의 염으로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 치환체로 임의 치환되는 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 알킬 및 $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 아릴로부터 독립적으로 선택되며; 그리고 Z는 임의 치환된 알킬, 임의 치환된 아릴, 임의 치환된 아릴알킬, 임의 치환된 알킬티오, 임의 치환된 아릴티오, 임의 치환된 아릴알킬티오, 및 임의 치환된 아실아미노로부터 선택된다.

[0030]

본 발명의 두번째 및 세번째 양태가 공지의 RAFT 제제를 포함하는 것을 의도하지 않으며, 본 발명의 첫번째 양태는 임의의 적합한 양친매성 RAFT 제제(선행 기술에서 개시되었을 수 있는 것들도 포함)의 용도에 관한 것임을 이해해야 한다.

[0031]

네번째 양태에서, 본 발명은 디티오카르보닐 화합물을 α , β -불포화 카르보닐 또는 티오카르보닐 화합물에 공액부가(conjugate addition)함으로써 RAFT 제제를 제조하는 방법을 제공한다.

[0032]

바람직한 구체예의 설명

[0033]

달리 기재되지 않으면, 본원에서 사용될 때, 용어 "수성 분산액"은 분산된 유기상과 연속 수성상을 갖는 다중상 시스템을 의미한다. 유기상은 단량체 상, 중합체 상 또는 그 혼합물일 수 있으며 염료, 안정화제 및 가소제와 같은 당업계에 공지된 기타 액체, 고체 또는 반고체 성분을 포함할 수도 있다. 유기상은 또한 유중수 에멀젼과 같은 다중상 시스템일 수 있다. 유기상이 액체인 경우, 분산액은 또한 에멀젼으로 불릴 수 있다. 유기상이 고체 또는 반고체일 경우, 분산액은 콜로이드 혼탁액으로 불릴 수 있다. 표면 코팅 분야에서, 그러한 콜로이드 혼탁액은 종종 에멀젼으로 불리며, 중합체 입자의 최종 수성 분산액을 위한 보다 정확한 용어는 "라텍스"임에도 불구하고 이들의 제조 방법은 에멀젼 중합으로 불린다.

[0034]

달리 기재되지 않으면, 본원에서 사용될 때, 용어 "양친매성 RAFT 제제"는 친수성 및 소수성 영역 둘다를 가진 구조를 가진 이 제제가 계면활성제와 같은 특성을 나타내는 RAFT 제제를 말한다.

[0035]

달리 기재되지 않으면, 본원에서 사용될 때, 용어 "안정화제"는 분산액이 응집되는 것으로부터 안정화시킬 수 있는 양친매성 화합물을 말한다. 안정화제가 연속 수성상중의 분산된 액체 유기상을 안정화시키기 위해 작용할 경우, 이 안정화제는 또한 유화제로 불릴 수도 있다.

[0036]

따라서, 안정화제로 작용하는 양친매성 RAFT 제제에 대한 언급은 분산액을 응집으로부터 안정화시키거나 미셀을 형성하는 양친매성 RAFT 제제를 말하는 것이다. 양친매성 RAFT 제제가 수성 매질에서 분산된 유기상의 안정화를 이루는 방법은 대부분 이용되는 중합 방법에 의존할 것이다. 예를 들어, 본 발명에 따른 통상의 에멀젼 중합 방법에서, 수성 매질내의 부가된 단량체를 가진 양친매성 RAFT 제제의 중합은 수성 매질내의 안정화된 유기상의 분산액을 생산하는 것으로 생각된다. 안정화된 유기상은 단량체와 양친매성 RAFT 제제를 포함하며, 이 제제는 중합으로 인해 안정해진다(즉, 다른 분산된 유기상과 자유롭게 교환하거나 주위 수성상에 용해되지 못함). 혼탁

중합 또는 미니 에멀젼 기법에서, 양친매성 RAFT 제제에 의한 안정화는 적어도 초기에는 통상의 계면활성제 또는 안정화제와 매우 동일한 방식으로 일어나는 것으로 생각된다.

[0037] 본 발명의 방법은 통상의 계면활성제 필요없이 중합체 입자의 수성 분산액을 형성하는 능력을 제공한다. 또한, 본 방법은 RAFT 조절된 중합하에서 중합체 입자를 형성하기 위한 수단을 제공한다.

[0038] 본 발명은 중합체 입자의 수성 분산액의 광범위한 배열(array)를 제조하는 방법을 포함한다. 구체적으로, 본 방법은 도료, 실란트, 하도제 및 접착제 분야에 사용하기 위한 분산액을 제조하는데 특히 적합하다.

[0039] 본 발명의 방법은 통상의 에멀젼, 미니에멀젼 및 혼탁 중합 방법에 사용될 수 있다. 모든 그러한 방법에서, 양친매성 RAFT 제제는 궁극적으로 중합체 입자로 발전하지 않을, 수성상내의 보유(reservoir) 단량체 소적과 연합되거나 이를 안정화시키지 않는 것이 바람직하다. 이러한 일이 발생하면, 생성되는 중합체 입자의 분자량과 다분산도에 대한 조절에 불리한 영향을 줄 것이다. 이러한 보유 단량체 소적의 연합 또는 안정화를 최소화하거나 피하기 위하여, 본 발명의 방법의 단계 (i)에서 분산액이 제조되는 방식은 이용되는 중합 방법에 따라 다를 수 있다. 예를 들어, 통상의 에멀젼 중합에서는, 단계 (i)의 분산액은 물중의 양친매성 RAFT 제제의 용액을 형성시키고, 침가된 에틸렌계 불포화 단량체를 양친매성 RAFT 제제의 조절하에서 중합시킴으로써 제조되는 것이 바람직하다.

[0040] 에멀젼 중합에 적용될 경우, 수용성 RAFT 제제가 단량체와 충분한 중합을 일으켜 수불용성이 될 때까지 단량체의 침가를 제한하여 물중의 단량체 소적의 형성을 피하는 것이 바람직하다. 이 방법에 의해 양친매성 RAFT 제제가 안정해져, 안정화된 유기상이 생성되며 이는 편의상 이하에서 안정한 미셀로 불린다. 이 미셀은 양친매성 RAFT 제제가 수성상을 통해 개별적으로 이동하는 것을 효과적으로 방지하고 따라서 이 제제가 수상내의 보유 단량체 소적과 연합하거나 이를 안정화시킬 가능성을 감소시킨다. 따라서, 수성상내의 "안정화된" 단량체 소적을 형성시키지 않고서 이 단계에서 추가의 단량체를 더 큰 속도로 침가하여 안정한 미셀을 팽창시킬 수 있다. 생성된 팽창된 미셀, 또는 단량체를 포함하는 분산된 유기상은 양친매성 RAFT 제제에 의해 응집으로부터 편리하게 안정화되며, 단량체의 추가 중합을 촉진하여 원하는 중합체 입자의 수성 분산액을 형성시킬 수 있다.

[0041] 추가의 양친매성 RAFT 제제가 새로운 또는 성장 중인 입자의 통상의 에멀젼 중합동안 침가되면, 양친매성 RAFT 제제가 수용성인 것이 바람직하며, 양친매성 RAFT 제제의 침가동안 단량체의 침가 속도를 제한하여 수성상내의 보유 단량체 소적의 형성을 피하는 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명의 방법은 통상의 에멀젼 중합에 적용될 경우, 배치 공정보다는 연속 또는 반연속 침가 공정으로 실시되는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 배치 공정은 양친매성 RAFT 제제가 궁극적으로는 중합체 입자로 발전하지 않을 단량체 소적과 연합하거나 이를 안정화시킬 수 있는 상황을 야기할 가능성이 높다. 만일 배치 공정을 사용한다면, 미니에멀젼 기법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0043] 미니에멀젼과 혼탁 중합의 경우, 본 발명의 방법의 단계 (i)의 분산액은 수 불용성 양친매성 RAFT 제제와 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 조성물을 형성시키고, 이 조성물을 물과 배합함으로써 제조되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 이 경우 양친매성 RAFT 제제는 단량체에 용해된다. 단계 (i)의 분산액이 제조될 수 있는 다른 바람직한 방식은 수불용성 양친매성 RAFT 제제와 물을 포함하는 조성물을 형성하고, 이 조성물을 에틸렌계 불포화 단량체와 배합하는 것에 관련된다. 수불용성 양친매성 RAFT 제제를 사용함으로써, 이 제제는 본질적으로 비가역적으로 단량체와 연합하여 수상을 통해 개별적으로 이동하는 것으로부터 효과적으로 방지된다. 전술한 바대로, 이 효과는 이 제제가 수상내의 보유 단량체 소적과 연합하거나 이를 안정화시킬 가능성을 감소시킨다.

[0044] "조성물"은 배합될 때 용액, 분산액 또는 혼합물을 형성하는 성분들의 집합을 의미한다.

[0045] "이 조성물을 배합한다"라고 하면, 이는 그 조성물을 배합하여 분산액을 형성시키기는 것을 의미한다. 이때, 배합된 조성물에 전단을 가하는 것과 같은, 분산액의 형성을 촉진하기 위한 수단은 당업계에 공지되어 있다. 수불용성 양친매성 RAFT 제제와 물을 포함하는 조성물을 형성시키는 경우, 이 조성물을 에틸렌계 불포화 단량체와 배합하기 전에 분산액을 형성하기 위한 수단에 이 조성물을 노출시키는 것이 필요할 수도 있다.

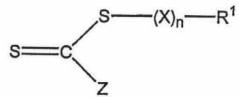
[0046] 일반적으로, 수불용성 양친매성 RAFT 제제는 물에 침가될 경우 투명한 용액을 형성하지는 않을 것이다.

[0047] 미니에멀젼과 혼탁 중합의 경우, 충분한 양친매성 RAFT를 사용하여 실질적으로 존재하는 모든 단량체를 안정화시키는 것이 또한 바람직하다. 이 방법에 의해, 모든 단량체 소적은 입자가 되고 보유 단량체 소적은 실질적으로 피해진다. 따라서, 통상의 에멀젼 중합 방법과는 대조적으로, 이 방법들은 배치 공정으로 실시되는 것이 바람직하다. 하지만, 중합을 배치 공정으로 실시하는 경우, 반응동안 어느 순간에도 수용성 양친매성 RAFT 제제가

존재하지 않는 것이 바람직하다. 하지만, 처음에 배치 공정으로 실시된 미니에멀젼은 추가의 단량체와 양친매성 RAFT 제제를 첨가함으로써 이어서 연속 부가 공정으로 진행하도록 적응될 수 있다. 이러한 환경하에서, 수용성 RAFT 제제를 첨가하는 것이 바람직하며, 이 첨가는 존재하는 실질적으로 모든 단량체가 수상에 용해되거나 형성된 중합체내에 용매화된 시점에서 일어나는 것이 바람직하다. 일단 이 상태에 도달되면, 추가의 단량체와 수용성 RAFT 제제를 반응 시스템에 첨가할 수 있다. 하지만, 이 경우 단량체는 여전히 수용성 RAFT 제제가 존재하는 동안 자유 단량체 소적의 형성을 피하는 속도로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0048] 본 발명의 방법을 미니에멀젼 및 혼탁 중합에 적용할 경우, 미리형성된 중합체 및/또는 고체 입자를 중합체 입자의 분산된 상내로 통합시키는 것 또한 가능하다. 더욱이, 덜 바람직하지만, 수용성 양친매성 RAFT 제제의 존재하에서 미니에멀젼 중합을 실시하는 것 또한 가능하다.

[0049] 본 발명에 사용하기에 적합한 양친매성 RAFT 제제는 하기 화학식 4로 표시되는 것들을 포함한다:



(4)

[0050] [0051] 상기 식에서, 각 X는 독립적으로 에틸렌계 불포화 단량체의 중합된 잔기이며, n은 0 내지 100 범위의 정수, 바람직하게는 0 내지 60, 가장 바람직하게는 0 내지 30 범위의 정수이며, R¹은 하나 이상의 친수성 기로 임의 치환된 유기기이며 Z는 허용할 수 없을 만큼 중합을 자연시킬 정도로 단편화의 속도를 늦추지 않으면서 라디칼 첨가를 향한 티오카르보닐기의 충분한 반응성을 촉진할 수 있는 임의의 기이다. 바람직한 R¹기는 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알콕시 아릴 또는 헤테로아릴이며, 이들 각각은 -CO₂H, -CO₂R', -SO₃H, -OSO₃H, -SOR', -SO₂R', -OP(OH)₂, -P(OH)₂, -PO(OH)₂, -OH, -OR', -(OCH₂-CHR)_w-OH, -CONH₂, CONHR', CONR'R'', -NR'R'', -N⁺R'R''로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 기로 치환되며, 이때 R은 C₁-C₆ 알킬로부터 선택되며, w는 1 내지 10이고, R', R'', 및 R'''은 독립적으로 알킬 및 아릴로부터 선택되고 이 알킬과 아릴은 CO₂H, -SO₃H, -OSO₃H, -OH, -(COCH₂CHR)_w-OH, -CONH₂, -SOR 및 SO₂R 및 이들의 염으로부터 선택된 하나 이상의 친수성 치환체로 임의 치환된다. 특히 바람직한 R¹기는 -CH(CH₃)CO₂H, -CH(CO₂H)CH₂CO₂H, -C(CH₃)₂CO₂H를 포함하며 이에 한정되지 않는다. 바람직한 Z기는 임의 치환된 알콕시, 임의 치환된 아릴옥시, 임의 치환된 알킬, 임의 치환된 아릴, 임의 치환된 헤테로시클릴, 임의 치환된 아릴알킬, 임의 치환된 알킬티오, 임의 치환된 아릴알킬티오, 디알콕시- 또는 디아릴옥시-포스파닐 [-P(=O)OR²]₂, 디알킬- 또는 디아릴-포스파닐 [-P(=O)R²]₂, 임의 치환된 아실아미노, 임의 치환된 아실이미노, 임의 치환된 아미노, R¹-(X)_n-S- 및 임의 기작에 의해 형성된 중합체 쇄를 포함하며; 이때 R¹, X 및 n은 전술한 바대로이며 R²는 임의 치환된 C₁-C₁₈ 알킬, 임의 치환된 C₂-C₁₈ 알케닐, 임의 치환된 아릴, 임의 치환된 헤테로시클릴, 임의 치환된 아르알킬, 임의 치환된 알카릴로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 Z기는 -CH₂(C₆H₅), C₁-C₂₀ 알킬, -N(CO)(CH₂)_eCH₂ (이때 e는 2 내지 4임), 및 SR³(R³는 C₁-C₂₀ 알킬로부터 선택됨)를 포함하며 이에 한정되지 않는다.

[0052] R²와 Z기를 위한 바람직한 선택적 치환체는 에폭시, 하이드록시, 알콕시, 아실, 아실옥시, 카르복시(및 염), 셀론산(및 염), 알콕시- 또는 아릴옥시- 카르보닐, 이소시아나토, 시아노, 실릴, 할로, 및 디알킬아미노를 포함한다.

[0053] 화학식 4의 양친매성 RAFT 제제를 위한 R¹과 Z기 둘다를 선택할 때, 특히 바람직한 R¹과 Z기의 임의 조합으로부터 얻은 제제들 또한 특히 바람직하다. 친수성 기가 -N⁺R'R''R'''인 경우, 연합된 반대 음이온이 있을 것이다.

[0054] 다른 적합한 양친매성 RAFT 제제는 R¹이 하나 이상의 소수성 기로 임의 치환된 유기기인 상기 화학식 4로 표시되는 것들을 포함한다. 이 경우에, Z는 바람직하게는 하나 이상의 친수성 기로 임의 치환된 유기기이다.

[0055]

본원에서 사용될 때, 용어 "아릴"과 "헵테로아릴"은 각각 하나 이상의 방향족 또는 헵테로방향족 고리를 포함하거나 고리로 이루어지며 고리 원자를 통해 부착되는 임의의 치환체를 말한다. 고리는 모노 또는 바이시클릭 5 또는 6원 고리가 바람직하지만, 모노 또는 폴리시클릭 고리 시스템일 수 있다. 적합한 고리의 예는 벤젠, 바이페닐, 테르페닐, 콰테르페닐, 나프탈렌, 테트라하이드로나프탈렌, 1-벤질나프탈렌, 안트라센, 디하이드로안트라센, 벤즈안트라센, 디벤즈안트라센, 펜안트라센, 페닐렌, 피리딘, 4-페닐피리딘, 3-페닐피리딘, 티오펜, 벤조티오펜, 나프토티오펜, 티안트렌, 푸란, 벤조푸란, 피렌, 이소벤조푸란, 크로멘, 크산텐, 페녹사틴, 피롤, 이미다졸, 피라졸, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 인돌, 인돌리진, 이소인돌, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 프탈라진, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 프테리딘, 카르바졸, 카르보린, 페난트리딘, 아크리딘, 페난트롤린, 페나진, 이소티아졸, 이속사졸, 페녹사진 등을 포함하며 이에 한정되지 않으며, 이들 각각은 임의 치환될 수 있다.

[0056]

본 명세서에서, "임의 치환된"은 기가 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 할로, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 할로아릴, 하이드록시, 알콕시, 알케닐옥시, 아릴옥시, 벤질옥시, 할로알콕시, 할로알케닐옥시, 아세티레노, 카르복스이미딜, 할로아릴옥시, 이소시아노, 시아노, 포르밀, 카르복실, 니트로, 니트로알킬, 니트로알케닐, 니트로알키닐, 니트로아릴, 알킬아미노, 디알킬아미노, 알케닐아미노, 알키닐아미노, 아릴아미노, 디아릴아미노, 벤질아미노, 이미노, 알킬이미노, 알케닐이미노, 아릴이미노, 벤질이미노, 디벤질아미노, 아실, 알케닐아실, 알키닐아실, 아릴아실, 아실아미노, 디아실아미노, 아실옥시, 알킬설포닐옥시, 아릴설폐닐옥시, 헵테로시클릴, 헵테로사이클옥시, 헵테로사이클아미노, 할로헵테로시클릴, 알킬설포닐, 아릴설포닐, 알킬솔피닐, 아릴설피닐, 카르복스알콕시, 알킬티오, 벤질티오, 아실티오, 설폰아미도, 설파닐, 설포 및 포스포러스-함유 기, 알콕시실릴, 실릴, 알킬실릴, 알킬알콕시실릴, 페녹시실릴, 알킬페녹시실릴, 알콕시페녹시실릴, 아릴페녹시실릴, 알로파닐, 구아니디노, 히단토일, 우레이도 및 우레일렌으로부터 선택되며 이에 한정되지 않는 하나 이상의 기로 추가로 치환되거나 치환되지 않을 수 있음을 의미한다.

[0057]

본원에서 사용될 때, 용어 "할로겐" 및 "할로"는 달리 기재되지 않으면 I, Br, Cl 및 F를 의미한다.

[0058]

상기 정의에서, 단독으로 사용되거나 "알케닐옥시알킬", "알킬티오", "알킬아미노" 및 "디알킬아미노"와 같은 복합어로 사용되는 용어 "알킬"은 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킬, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬 또는 시클로알킬을 가리킨다. 직쇄 및 분지쇄 알킬의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 아밀, 이소아밀, sec-아밀, 1,2-디메틸프로필, 1,1-디메틸-프로필, 헥실, 4-메틸펜틸, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 1,2,2-트리메틸프로필, 1,1,2-트리메틸프로필, 헵틸, 5-메톡시헥실, 1-메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 3,3-디메틸펜틸, 4,4-디메틸펜틸, 1,2-디메틸펜틸, 1,3-디메틸펜틸, 1,4-디메틸-펜틸, 1,2,3-트리메틸부틸, 1,1,2-트리메틸부틸, 1,1,3-트리메틸부틸, 옥틸, 6-메틸헵틸, 1-메틸헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 노닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-메틸-옥틸, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-에틸헵틸, 1-, 2- 또는 3-프로필헥실, 데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 및 8-메틸노닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-에틸옥틸, 1-, 2-, 3- 또는 4-프로필헵틸, 운데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-메틸데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-에틸노닐, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-프로필옥틸, 1-, 2-, 또는 3-부틸헵틸, 1-펜틸헥실, 도데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-메틸운데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-에틸데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-프로필노닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-부틸옥틸, 1-2-펜틸헵틸 등을 포함한다. 고리형 알킬의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실 등과 같은 모노 또는 폴리시클릭 알킬기를 포함한다.

[0059]

용어 "염"은 이온화된 형태의 종을 나타내며, 산부가염 및 염기 부가염 둘다를 포함한다. 본 발명의 내용에서, 적합한 염은 RAFT 화학을 방해하지 않는 것들이다.

[0060]

용어 "반대 음이온"은 상응하는 양이온의 전하와 밸런스를 맞추기 위해 음전하를 제공할 수 있는 종을 나타낸다. 반대 음이온의 예는 Cl⁻, I⁻, Br⁻, F⁻, NO₃⁻, CN⁻ 및 PO₃⁻를 포함한다.

[0061]

용어 "알콕시"는 직쇄 또는 분지쇄 알콕시, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알콕시를 나타낸다. 알콕시의 예는 메톡시, 에톡시, n-프로포시, 이소프로포시 및 다른 부톡시 이성체를 포함한다.

[0062]

용어 "알케닐"은 전술한 에틸렌계 모노-, 디- 또는 폴리-불포화 알킬 또는 시클로알킬기를 포함한 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알켄으로부터 형성된 기를 나타내며, 바람직하게는 C₂₋₂₀ 알케닐을 나타낸다. 알케닐의 예는 비닐, 알릴, 1-메틸비닐, 부테닐, 이소-부테닐, 3-메틸-2-부테닐, 1-펜테닐, 시클로펜테닐, 1-메틸-시클로펜테닐, 1-

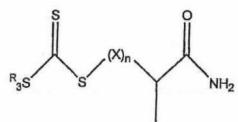
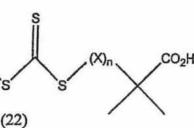
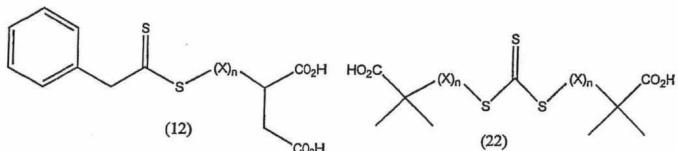
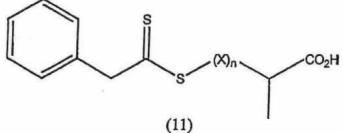
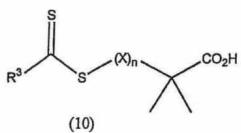
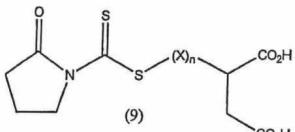
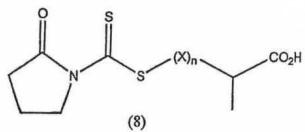
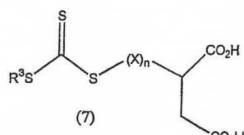
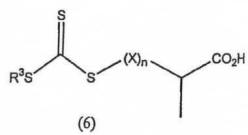
헥세닐, 3-헥세닐, 시클로헥세닐, 1-헵테닐, 3-헵테닐, 1-옥테닐, 시클로옥테닐, 1-노네닐, 2-노네닐, 3-노네닐, 1-데세닐, 3-데세닐, 1,3-부타디에닐, 1,4-펜타디에닐, 1,3-시클로펜타디에닐, 1,3-헥사디에닐, 1,4-헥사디에닐, 1,3-시클로헥사디에닐, 1,4-시클로헥사디에닐, 1,3-시클로헵타디에닐, 1,3,5-시클로헵타트리에닐 및 1,3,5,7-시클로옥타테트라에닐을 포함한다.

[0063] 용어 "알키닐"은 전술한 알킬 및 시클로알킬기에 구조적으로 유사한 것들을 포함한 직쇄, 분지쇄 또는 고리형 알킨으로부터 형성되는 기를 나타내며, 바람직하게는 C₂₋₂₀ 알키닐을 나타낸다. 알키닐의 예는 에티닐, 2-프로페닐 및 2- 또는 3-부티닐을 포함한다.

[0064] 단독의 또는 "아실옥시", "아실티오", "아실아미노" 또는 "디아실아미노"와 같은 복합어중의 용어 "아실"은 카르바모일, 지방족 아실기, 및 방향족 아실로 불리는, 방향족 고리를 함유한 아실기 또는 헤테로시클릭 아실로 불리는 헤테로시클릭 고리를 함유한 아실기를 나타내며, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 아실을 나타낸다. 아실의 예는 카르바모일; 포르밀, 아세틸, 프로파노일, 부타노일, 2-메틸프로파노일, 펜타노일, 2,2-디메틸프로파노일, 헥사노일, 헵타노일, 옥타노일, 노나노일, 데카노일, 운데카노일, 도데카노일, 트리데카노일, 테트라데카노일, 펜타데카노일, 헥사데카노일, 헵타데카노일, 옥타데카노일, 노나데카노일 및 이코사노일과 같은 직쇄 또는 분지쇄 알카노일; 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, t-부톡시카르보닐, t-펜틸옥시카르보닐 및 헵틸옥시카르보닐과 같은 알콕시카르보닐; 시클로프로필카르보닐, 시클로부틸카르보닐, 시클로펜틸카르보닐 및 시클로헥실카르보닐과 같은 시클로알킬카르보닐; 메틸설포닐과 에틸설포닐과 같은 알킬설포닐; 메톡시설포닐과 에톡시설포닐과 같은 알콕시설포닐; 벤조일, 톨루오일 및 나프토일과 같은 아로일; 페닐알카노일(예, 페닐아세틸, 페닐프로파노일, 페닐부타노일, 페닐이소부틸일, 페닐펜타노일 및 페닐헥사노일) 및 나프틸알카노일(예, 나프틸아세틸, 나프틸프로파노일 및 나프틸부타노일)과 같은 아르알카노일; 페닐알케노일(예, 페닐프로페노일, 페닐부테노일, 페닐메타크릴로일, 페닐펜테노일 및 페닐헥세노일) 및 나프틸알케노일(예, 나프틸프로페노일, 나프틸부테노일 및 나프틸펜테노일)과 같은 아르알케노일; 페닐알콕시카르보닐과 같은 아르알콕시카르보닐(예, 벤질옥시카르보닐); 폐녹시카르보닐 및 나프틸옥시카르보닐과 같은 아릴옥시카르보닐; 폐녹시아세틸 및 폐녹시아세틸 및 폐녹시아세틸과 같은 아릴옥시알카노일; 폐닐카르바모일과 같은 아릴카르바모일; 폐닐티오카르바모일과 같은 아릴티오카르바모일; 폐닐글리옥실로일과 나프틸글리옥실로일과 같은 아릴글리옥실로일; 폐닐설포닐과 나프틸설포닐과 같은 아릴설포닐; 헤테로시클릭카르보닐; 티에닐아세틸, 티에닐프로파노일, 티에닐부타노일, 티에닐펜타노일, 티에닐헥사노일, 티아졸릴아세틸, 티아디아졸릴아세틸 및 테트라졸릴아세틸과 같은 헤테로시클릭알카노일; 헤테로시클릭프로페노일, 헤테로시클릭부테노일, 헤테로시클릭펜테노일 및 헤테로시클릭헥세노일과 같은 헤테로시클릭알카노일; 및 티아졸릴글리옥실로일 및 티에닐글리옥실로일과 같은 헤테로시클릭글리옥실로일을 포함한다.

[0065] 단독으로 또는 "헤테로시클릭알케노일", "헤테로사이클옥시" 또는 "할로헤테로시클릴"과 같은 용어의 일부로 본원에서 사용될 때 용어 "헤테로시클릭", "헤테로시클릴" 및 "헤테로사이클"은 N, S, 및 O로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 함유하며 임의 치환될 수 있는 방향족, 슈도-방향족 및 비-방향족 고리 또는 고리 시스템을 말한다. 바람직하게는 고리 또는 고리 시스템은 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 고리 또는 고리 시스템은 "헤테로아릴"의 정의와 관련하여 상기에서 개시된 것들로부터 선택될 수 있다.

[0066] 가장 바람직한 양친매성 RAFT 제제는 하기 화합물을 포함하며 이에 한정되지 않는다:



[0067]

[0068] 상기 식에서, R^3 , X 및 n 은 전술한 바와 같다.

[0069]

본 발명의 방법에 따라 사용하기 위한 양친매성 RAFT를 선택할 경우, 중합 조건하에서 가수분해 안정성을 보여주는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 트리티오카르보닐 양친매성 RAFT 제제가 특히 바람직하다.

[0070]

화학식 4의 양친매성 RAFT 제제의 중요한 특징은 그들의 양친매성 특징의 특성이다. 양친매성 특징은 친수성 및 소수성 영역의 상이한 조합들을 통하여 제공될 수 있다. 바람직하게는, 양친매성 RAFT 제제는 하기 중 하나로부터 그들의 양친매성 특징을 유도한다:

[0071]

1) 소수성 말단 및 친수성 말단의 조합; 이때, Z기는 한 말단에 소수성 특성을 제공하며, R^1 과 $-(X)n-$ 은 다른 말단에 친수성 특성을 제공한다. 이 경우, $-(X)n-$ 은 친수성 단량체로부터 유래되거나 또는 점진적으로 R^1 에 대해 친수성이 되는 테이퍼진(tapered) 공중합체일 수 있으며; 또는

[0072]

2) 소수성 말단과 친수성 말단의 조합; 이때, Z기는 한 말단에 친수성 특성을 제공하고, R^1 과 $-(X)n-$ 은 다른 말단에 소수성 특성을 제공한다. 이 경우, $-(X)n-$ 은 소수성 단량체로부터 유래되거나 또는 점진적으로 R^1 에 대해 소수성이 되는 테이퍼진(tapered) 공중합체일 수 있으며; 또는

[0073]

3) 소수성 말단과 친수성 말단의 조합; 이때, Z기와 $-(X)n-$ 은 한 말단에 소수성 특성을 제공하고, R^1 은 다른 말단에 친수성 특성을 제공하며; 또는

[0074]

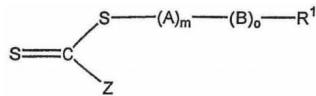
4) 소수성 말단과 친수성 말단의 조합; 이때, Z기는 한 말단에 소수성 특성을 제공하며, $-(X)n-$ 은 다른 말단에 친수성 특성을 제공하며, R^1 은 $-(X)n-$ 과 R^1 의 총 효과가 그 말단에 친수성 특징을 제공하도록 하는 소수성이며; 또는

[0075]

5) 친수성 말단과 소수성 중간 섹션의 조합, 이때, Z=-S-(X)n-R¹이며, 이때 각 R¹은 동일하거나 다를 수 있으며

각 말단에 친수성 특성을 제공하며, 상기에서 $-(X)_n-$ 은 중간 섹션에 소수성 특성을 제공하며; 또는

[0076] 6) $-(X)_n-$ 내의 소수성 및 친수성 특성의 조합; 이때, R^1 에 가장 가까운 $-(X)_n-$ 기의 부분이 친수성 특성을 제공하고 티오카르보닐티오기에 가장 가까운 $-(X)_n-$ 기의 부분이 소수성 특성을 제공한다. 이 경우에, 화학식 4의 $-(X)_n-$ 은 하기 화학식 13으로 표시되는 블록 공중합체를 제공하기 위해 $-(A)_m-(B)_o-$ 로 추가로 나타내질 수도 있으며:



(13)

[0077] [0078] 상기 식에서, 화학식 13은 $(X)_n$ 이 $-(A)_m-(B)_o-$ 인 화학식 4의 하위부류이며 이때 각 A와 B는 독립적으로 에틸렌계 불포화 단량체의 중합된 잔기여서 $-(A)_m-$ 은 소수성 특성을 제공하고 $-(B)_o-$ 는 친수성 특성을 제공하며, m 과 o 는 1 내지 99의 정수, 바람직하게는 1 내지 50의 정수, 더욱 바람직하게는 1 내지 30의 정수, 가장 바람직하게는 1 내지 15의 정수이며, Z는 전술한 대로이다. Z는 또한 RAFT 제제의 그 말단에 전체적인 소수성 특징을 증가시키기 위해 그 극성이 $-(A)_m-$ 의 극성과 결합하도록 선택될 수 있다. $-(B)_o-$ 에 의해 제공되는 친수성 특징에 더하여, R^1 이 또한 친수성일 수 있으며, RAFT 제제의 말단에 전체적인 친수성 특징을 증가시킬 수 있으며, 또는 R^1 은 $-(B)_o-$ 과 R^1 의 총 효과가 RAFT 제제의 그 말단에 전체적인 친수성 특징을 야기한다면 소수성일 수도 있으며; 또는

[0079] 7) 친수성 말단과 소수성 중간 섹션의 조합, 이때, 화학식 13의 Z는 $-S-(A)_m-(B)_o-R^1$ 이고, 이때 $-(A)_m-$ 과 $-(B)_o-$ 는 전술한 대로 정의된다. 각 R^1 은 동일하거나 상이할 수 있으며, $-(B)_o-R^1$ 의 조합은 한 말단에 전체적인 친수성 특성을 제공하고, $(B)_o-R^2$ 의 조합은 다른 말단에 전체적인 친수성 특성을 제공한다. 이 타입의 양친매성 RAFT 제제의 소수성 부분은 $-(A)_m-$ 로부터 유래된다.

[0080] 바람직하게는, 본 발명의 방법에 따라 이용되는 양친매성 RAFT 제제는 그들의 양친매성 특징이 이용될 에멀젼 중합의 구체적 모드에 적합하도록 맞춰지도록 선택된다. 이와 관련하여, 화학식 13에 정의된 정수 m 과 o 는

[0081] i) 통상의 에멀젼 중합을 위해서는, m 은 바람직하게는 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 1 내지 15 그리고 가장 바람직하게는 1 내지 10의 범위이며(보다 소수성인 단량체를 위해서는 이들 바람직한 범위내에서 더 낮은 값이고, 덜 소수성인 단량체를 위해서는 이들 바람직한 범위내에서 더 높은 값임); 만일 (B)가 이온성 단량체로부터 유래되면 o 는 바람직하게는 1 내지 30, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 그리고 가장 바람직하게는 1 내지 5 범위이며; 만일 (B)가 비이온성 단량체로부터 유래되면 o 는 바람직하게는 1 내지 80, 더욱 바람직하게는 1 내지 40 그리고 가장 바람직하게는 1 내지 30이며;

[0082] ii) 미네에멀젼 및 혼탁 중합을 위해서는, m 은 1 이상, 바람직하게는 m 은 5 이상, 더욱 바람직하게는 m 은 10 이상이며; o 는 통상의 에멀젼 중합을 위해 전술한 바와 같이 되도록 선택될 수 있다.

[0083] 본 발명의 양친매성 RAFT 제제를 위해 정의된 한계들은 이들이 유기상의 수성 분산액을 위한 적절한 안정화제가 되는데 필요한 것임을 인식하여야 한다. 일반적으로 단량체 또는 다양한 타입의 추가 중합은 활성 RAFT 제제 당 중합된 중합체의 양에 의해 제한된 n 의 값을 산출할 것이다. 그러한 n 의 값은 100보다 상당히 클 수 있다.

[0084] 따라서, 안정화제로서, 양친매성 RAFT 제제는 계면의 상호작용을 통해, 분산된 유기상을 응집으로부터 안정화시키며, 이때 친수성 말단은 그 자신을 수성상내로 배향시키고 소수성 말단은 그 자신을 유기상내로 배향시킨다.

[0085] 분산된 유기상은 또한 통상의 계면활성제 또는 임의의 다른 계면활성제와 같은 다른 안정화제에 의해 안정화될 수도 있다. 당업자는 이 목적에 적합한 계면활성제의 범위를 이해할 것이다. 바람직하게는, 분산된 유기상은 양친매성 RAFT 제제만에 의해 안정화된다.

[0086] 중합 동안, 분산된 유기상은 일반적으로 중합체 및 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로 구성될 것이다. 하지만, 유기 용매 또는 시드 입자와 같은 다른 성분들이 또한 유기상에 존재할 수 있다. 중합의 특성에 따라, 개시제 또는 그 성분이 또한 유기상에 존재할 수도 있다.

- [0087] 통상의 에멀젼 중합에서 시드 입자의 사용은 잘 확립된 기법이다. 일반적으로 그러한 입자는 중합체 입자의 형태이며 그들은 그들이 사용되는 단량체에서 팽창하는 능력을 갖도록 선택된다. 당업자는 주어진 반응 시스템을 위한 적합한 시드 입자를 선택할 때 고려해야 할 기준을 쉽게 알 수 있을 것이다.
- [0088] 연속적인 수성상내의 유기상의 분산은 일반적으로 예를 들어 일부 전단 수단에 의해 그 혼합물을 교반함으로써 이루어진다. 통상의 에멀젼, 미니-에멀젼 및 혼탁 중합 기법에서 분산액의 형성을 위한 방법과 전단의 역할을 당업자는 쉽게 이해한다.
- [0089] 본 발명의 방법에 따라, 에틸렌계 불포화 단량체는 양친매성 RAFT 제제의 조절하에서 중합되어 중합체 입자의 수성 분산액을 형성한다.
- [0090] 중합은 일반적으로 자유 라디칼의 공급원으로부터의 개시를 필요로 할 것이다. 개시 라디칼의 공급원은 자유 라디칼을 생성하는 임의의 적합한 방법에 의해 제공될 수 있으며, 예로는 적합한 화합물(들)(과산화물, 퍼옥시에스테르, 또는 아조 화합물과 같은 열 개시제)의 열 유도된 동질분해성 분해, 단량체(예, 스티렌)로부터의 자발적인 생성, 산화환원 개시 시스템, 광화학적 개시 시스템 또는 고에너지 조사(예, 전자빔, X- 또는 감마-선)가 있다. 개시 시스템은 반응 조건하에서 개시제 또는 개시 라디칼과 양친매성 RAFT 제제의 실질적으로 불리한 상호작용이 없도록 선택된다. 개시제는 이상적으로는 또한 반응 매질에서 필요한 용해도를 가져야 한다.
- [0091] 열 개시제는 중합 온도에서 적절한 반감기를 가지도록 선택된다. 이들 개시제는 하기 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0092] 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 디메틸 2,2'-아조비스(이소부티레이트), 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 2-(t-부틸아조)-2-시아노프로판, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘), 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-에틸]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)디하이드레이트, 2,2'-아조비스(2,2,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), t-부틸 퍼옥시아세테이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시이소부티레이트, t-아밀 퍼옥시피발레이트, t-부틸 퍼옥시피발레이트, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 디시클로헥실 퍼옥시디카보네이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 포타슘 퍼옥시디설페이트, 암모늄 퍼옥시디설페이트, 디-t-부틸 히포니트라이트, 디쿠밀 히포니트라이트. 이 목록은 모든 것을 나열한 것은 아니다.
- [0093] 광화학적 개시제 시스템은 반응 매질에서 필요한 용해도를 가지며 중합 조건하에서 라디칼 생산을 위한 적절한 양자 수득률을 갖는 것으로 선택된다. 예로는 벤조인 유도체, 벤조페논, 아실 포스핀 옥사이드, 및 광-산화환원 시스템을 포함한다.
- [0094] 산화환원 개시제 시스템은 반응 매질에서 필요한 용해도를 가지며 중합 조건하에서 적절한 라디칼 생산률을 갖도록 선택된다; 이들 개시 시스템은 하기 산화제와 환원제의 조합을 포함하며 이에 한정되지 않을 수 있다:
- [0095] 산화제: 포타슘, 퍼옥시디설페이트, 하이드로젠 퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드.
- [0096] 환원제: 철(II), 티타늄(III), 포타슘 티오실파이트, 포타슘 바이설파이트.
- [0097] 다른 적합한 개시 시스템은 최근 문서에 개시된다. 예를 들어, Moad and Solomon "the Chemistry of Free Radical Polymerisation", Pergamon, London, 1995, pp 53-95를 참고한다.
- [0098] 통상의 방법 및 미니-에멀젼 방법을 위한 바람직한 개시 시스템은 상당히 수용성인 것들이다. 적합한 수용성 개시제는 4,4-아조비스(시아노발레르산), 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-에틸]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)디하이드레이트, 및 그 유도체를 포함하며 이에 한정되지 않는다.
- [0099] 혼탁 중합을 위한 바람직한 개시 시스템은 중합될 단량체에서 상당히 가용성인 것들이다. 적합한 단량체 가용성

개시제는 단량체의 극성에 따라 다를 수 있으나, 일반적으로 잘 알려진 물질인 2,2'-아조비스이소부티로니트릴에 의해 예시되는 아조 화합물과 같은 오일 가용성 개시제를 포함할 것이다. 다른 부류의 쉽게 이용할 수 있는 화합물은 쿠밀 및 t-부틸 퍼옥사이드와 같은 알킬 퍼옥사이드뿐만 아니라 아세틸 및 벤조일 퍼옥사이드와 같은 아실 퍼옥사이드 부류이다. t-부틸 및 쿠밀 하이드로페옥사이드와 같은 하이드로페옥사이드 또한 널리 이용된다. 혼탁액 방법에 이용할 수 있는 편리한 개시 방법은, 라디칼 생산이 보다 온건한 온도에서 일어나는 산화환원 개시이다. 이것은 열 유도된 응집 방법으로부터의 중합체 입자의 안정성을 유지하는 데 도움이 될 수 있다.

[0100] 주어진 중합 방법에서 수성상은 또한 예를 들어 pH를 조절하는 첨가제와 같은 다른 첨가제를 함유할 수도 있다.

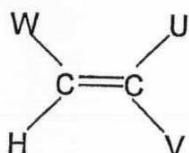
[0101] 본 발명의 방법은 예를 들어 통상의 에멀젼 중합, 미니에멀젼 중합, 시드 에멀젼 중합 및 혼탁 중합과 같은 많은 형태의 에멀젼 중합에 이용될 수 있다. 본 방법이 그러한 공정에 적용될 경우, 그러한 공정을 위해 현재 수용되는 중합 기작이 작용할 것으로 생각된다. 하지만, 본 발명의 방법을 이용하는 공정은 안정화제로서 작용하는 양친매성 RAFT 제제 및 중합이 양친매성 RAFT 제제의 조절하에 있다는 사실에 의해 구별된다.

[0102] 따라서, 본 발명의 방법을 통상의 에멀젼 중합에 적용할 경우, 양친매성 RAFT 제제는 중합이 개시될 때 존재하며, 성장하여 안정하고 입자를 형성하는 미셀이 된다. 이 과정에 의해, 양친매성 RAFT 제제는 중합의 개시 단계 동안 반응 위치에 존재한다. 구체적으로, 활성 소수성 RAFT 부분은 반응 위치를 향해 배향되며 효과적으로 자유 라디칼 공정에 대한 조절을 획득할 수 있다.

[0103] 양친매성 RAFT 제제가 중합에 대한 조절을 획득하는 것, 즉 단량체의 중합이 RAFT 매개된 자유 라디칼 공정하에서 진행하는 것은 본 발명의 방법의 중요한 특징이다. 중합이 양친매성 RAFT 제제의 조절하에서 진행하도록 하기 위해, RAFT 종의 수가 반응 과정동안 생산된 중합의 위치에 도달하는 개시 라디칼의 총합보다 커서 최종 중합체의 원하는 분자량 특성을 이루는 것이 바람직하다. 일반적으로, 입자에 들어가는 개시 라디칼의 총 수는 시스템에 존재하는 양친매성 RAFT 제제의 수보다 적어야 한다. 바람직하게는 개시 라디칼의 총 수는 존재하는 양친매성 RAFT 제제의 수의 50% 미만, 더욱 바람직하게는 20% 미만이다.

[0104] 본 발명의 방법에 따라, 중합이 개시된 후, 그리고 반응이 양친매성 RAFT 제제의 조절하에서 진행하고 있을 때, 그 제제의 활성 말단에 에틸렌계 불포화 단량체를 삽입함으로써 중합을 유지할 수 있다. 생성된 중합체 입자의 조성과 구조는 단량체의 선택 및 첨가 조절에 의해 조절할 수 있다.

[0105] 광범위한 에틸렌계 불포화 단량체를 본 발명의 방법에 따라 이용할 수 있다. 적합한 단량체는 자유 라디칼 공정에 의해 중합될 수 있는 것들이다. 단량체는 또한 다른 단량체와 중합될 수 있어야 한다. 다양한 단량체의 공중합능력을 결정하는 인자는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어 Greenlee, R. Z. , in Polymer Handbook 3rd Edition (Brandup, J. , and Immergut. E. H. Eds) Wiley: New York, 1989 pII/53를 참고한다. 그러한 단량체는 하기 화학식 14로 표시되는 것들을 포함한다:



(14)

[0106] [0107] 상기에서, U와 W는 독립적으로 CO_2H , $-\text{CO}_2\text{R}^2$, $-\text{COR}^2$, $-\text{CSR}^2$, $-\text{CSOR}^2$, $-\text{COSR}^2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}^2$, $-\text{CONR}^2_2$, 수소, 할로겐 및 임의 치환된 $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_{4\text{-}}$ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이때 치환체는 독립적으로 하이드록시, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}^1$, $-\text{COR}^2$, $-\text{CSR}^2$, $-\text{CSOR}^2$, $-\text{COSR}^2$, $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}^2$, $-\text{CONR}^2_2$, $-\text{OR}^2$, $-\text{SR}^2$, $-\text{O}_2\text{CR}^2$, $-\text{SCOR}^2$, 및 $-\text{OCSR}^2$ 로 구성된 군으로부터 선택되며; 그리고

[0108] V는 수소, R^2 , $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{R}^2$, $-\text{COR}^2$, $-\text{CSR}^2$, $-\text{CSOR}^2$, $-\text{COSR}^2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}^2$, $-\text{CONR}^2_2$, $-\text{OR}^2$, $-\text{SR}^2$, $-\text{O}_2\text{CR}^2$, $-\text{SCOR}^2$, 및 $-\text{OCSR}^2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0109] 이때 R^2 는 임의 치환된 $\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_{18\text{-}}$ 알킬, 임의 치환된 $\text{C}_{2\text{-}}\text{C}_{18\text{-}}$ 알케닐, 임의 치환된 아릴, 임의 치환된 헤테로아릴, 임

의 치환된 카르보시클릴, 임의 치환된 헤테로시클릴, 임의 치환된 아르알킬, 임의 치환된 헤테로아릴알킬, 임의 치환된 알카릴, 임의 치환된 알킬헤테로아릴 및 중합체쇄로 이루어진 군으로부터 선택되며, 이때 치환체는 알킬렌옥시딜 (에폭시), 하이드록시, 알콕시, 아실, 아실옥시, 포르밀, 알킬카르보닐, 카르복시, 셀폰산, 알콕시-또는 아릴옥시-카르보닐, 이소시아나토, 시아노, 실릴, 할로, 아미노, 및 이들의 염과 유도체로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 바람직한 중합체 쇄는 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리아릴렌 에테르 및 폴리알킬렌 에테르를 포함하며 이에 한정되지 않는다.

단량체의 예는 말레 무수물, N-알킬말레이미드, N-아릴말레이미드, 디알킬 푸마레이트 및 시클로중합체화가능한 단량체, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 에스테르, 아크릴 및 메타크릴산, 스티렌, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 및 메타크릴로니트릴, 이들 단량체의 혼합물, 및 이들 단량체와 다른 단량체의 혼합물을 포함하며 이에 한정되지 않는다. 당업자가 인식하는 바처럼, 공단량체의 선택은 그들의 입체 및 전자적 특성에 의해 결정된다. 다양한 단량체들의 공중합능력을 결정하는 인자는 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, Greenlee, RZ. in Polymer Handbook 3rd Edition (Brandup, J. , and Immergut, E. H Eds.) Wiley: New York. 1989pII/53를 참고한다.

유용한 에틸렌계 불포화 단량체의 구체적 예는 하기를 포함한다: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트(모든 이성체), 부틸 메타크릴레이트(모든 이성체), 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트(모든 이성체), 부틸 아크릴레이트(모든 이성체), 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 기능성 메타크릴레이트, 아크릴레이트 및 스티렌(글리시딜 메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트(모든 이성체), 하이드록시부틸 메타크릴레이트(모든 이성체), N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘 무수물, 이타콘산, 글리시딜 아크릴레이트, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트(모든 이성체), 하이드록시부틸 아크릴레이트(모든 이성체), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산(모든 이성체), 디에틸아미노 스티렌(모든 이성체), 알파-메틸비닐 벤조산(모든 이성체), 디에틸아미노 알파-메틸스티렌(모든 이성체), p-비닐벤젠 설폰산, p-비닐벤젠 설폰 소듐 염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로록시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로록시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로록시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로록시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, 말레 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카르바졸, 부타디엔, 에틸렌 및 클로로프렌으로부터 선택됨). 이 목록은 모든 것을 나열한 것은 아니다.

통상의 에멀젼 중합, 미니에멀젼 중합 및 혼탁 중합에 적용될 경우, 본 발명의 방법은 배치, 반연속 또는 연속 모드로 작동될 수 있다. 바람직하게는, 통상의 에멀젼 중합은 반연속 또는 연속 모드로 작동되고, 미니에멀젼 중합과 혼탁 중합은 배치 모드로 작동된다.

작동의 반연속 및 연속 모드는 중합체 다분산도에 대한 조절과 함께 중합체 구조의 우수한 조절을 제공한다. 이들 작동 모드에 따라, 단량체는 점진적으로 또는 단계적으로 첨가될 수 있어, 다른 단량체들과 기타 첨가제들이 반응 과정동안 도입될 수 있도록 한다. 높은 고체 함량에서, 큰 중합체 입자는 적절하게 안정화되지 않을 수도 있다. 이 경우에, 양친매성 RAFT 제제는 또한 안정화 부로 입자의 표면을 채우기 위해 단량체를 가진 반응물에 첨가될 수도 있다. 따라서, 생성되는 중합체 입자의 수성 분산액은 일반적으로 중합체 입자 당 더 큰 안정화 효과를 제공하도록 작용하는 여분의 양친매성 RAFT 제제 덕분에 더욱 안정할 것이다.

통상의 예별전 중합에 적용될 경우, 본 발명의 방법은 바람직하게는 반연속 또는 연속 모드로 작동된다. 그러한

모드를 수행하는 바람직한 방법은 선택된 수용성 양친매성 RAFT 제제를 열 개시제와 물과 함께 반응 용기에 첨가하는 것을 포함한다. 다른 시약, 예를 들어 pH를 조절하는 완충액은 필요하면 첨가될 수 있다. 일반적으로, 이용되는 모든 시약은 본질적으로 용해된 산소가 없으며 반응 용액은 중합을 개시하기에 앞서 질소와 같은 불활성 기체로 세정된다. 이어서 용액 온도를 증가시켜 개시제가 열 유도된 동질분해성 분해를 진행하도록 한다. 이어서 단량체를 첨가하면 양친매성 RAFT 제제의 조절하에서 중합이 진행할 수 있다. 이 단계에서 단량체의 첨가는 보유 단량체 소적이 형성되는 것을 피하는 속도로 유지되며, 양친매성 RAFT 제제가 본질적으로 수불용성이 되도록 충분한 단량체가 첨가될 때까지 그러한 속도로 첨가된다. 이 시점에서 안정한 미셀이 형성되는 것으로 생각된다. 이어서, 동일하거나 다를 수 있는 추가의 단량체를, 원하는 정도의 중합이 발생할 때까지, 바람직하게는 거의 50%의 고체 함량을 갖는 라텍스를 얻을 때까지, 더 큰 속도로 연속적으로 또는 단계적으로 첨가한다. 중합 과정동안 추가의 양친매성 RAFT 제제를 첨가할 수 있지만, 전술한 대로 단량체 첨가 속도를 조절하는 것이 바람직하다.

[0115] 상기의 바람직한 반연속 또는 연속 모드의 기술적 변화 또한 포함된다. 예를 들어, 중합은 초기에 양친매성 RAFT 제제를 사용하지 않고, 예를 들어 통상의 계면활성제를 사용하고 전통적인 자유 라디칼 중합에 의해 중합을 실시함으로써 실시될 수 있다. 반응동안 일부 지점에서 수용성 양친매성 RAFT 제제를 도입한다. 첨가된 RAFT 제제는 그 자신을 성장중인 중합체 입자와 연합시킬 것이며, 이 단계에서 단량체 첨가 속도를 전술한 대로 조절하는 것이 바람직하다. 단량체가 양친매성 RAFT 제제에 중합 부가됨으로써, 이 제제는 성장중인 입자에 고정되어 안정화제로 작용할 것이다. 이 단계에서, 첨가된 양친매성 RAFT 제제는 안정해지고 단량체 첨가 속도는 증가될 수도 있다. 후속되는 중합의 특성 및 진행은 첨가되는 양친매성 RAFT 제제의 양 및 첨가되는 시점에 의존할 것이다. 이 경우, 생성되는 반응 시스템은 통상의 계면활성제와 안정화제로서의 양친매성 RAFT 제제 둘다를 함유할 것이며, 이때 양친매성 RAFT 제제는 성장중인 입자의 표면에 단단히 부착된다.

[0116] 상기 방법에 대한 대안으로서, 중합은 처음에 양친매성 RAFT 제제의 조절하에서 수행된 뒤, 이어서 전통적인 자유 라디칼 공정에 의해 진행할 수도 있다. 이 경우, RAFT 조절하에서의 중합은 구체적 조성 및/또는 구조적 효과를 제공하기 위하여 계속될 수도 있으며, 즉 입자의 표면에 위치하도록 선택된 단량체를 중합시킬 수도 있다. 이 효과를 이루면, 이어서 후속 중합이 전통적인 자유 라디칼 과정에서 진행할 수도 있다.

[0117] 본 발명의 방법이 통상의 에멀젼 중합의 초기 단계 동안 적용될 경우, 그리고 다른 계면활성제가 존재하지 않는 경우, 전술한 대로 단량체의 첨가 속도는 중합 속도 미만인 것이 바람직하다. 이 조건하에서, 안정화된 증식중인 중합체 입자가 형성될 시간을 가지며, 입자는 안정화되지 않은 단량체 소적이 형성되는 것을 막기에 충분한 속도로 첨가된 단량체와 반응한다. 반응의 이 초기 단계에서 안정화되지 않은 단량체 소적의 형성을 응고물 형성을 야기하며, 증식중인 라디칼이 단량체 소적내로 들어감으로써 형성된 중합체 입자의 다분산도가 더 높아지도록 만들 수 있다. 안정화되지 않은 단량체 소적은 또한 작은 성장 중합체 입자를 둘러쌀 수도 있다. 반응 속도가 진행하고 양친매성 RAFT 제제가 안정해짐에 따라, 안정화되지 않은 단량체 소적 형성과 관련된 문제는 덜 중요해진다. 배치 에멀젼 중합의 경우, 충분한 양친매성 RAFT 제제를 이용하여 존재하는 실질적으로 모든 단량체를 안정화시키는 것이 바람직하다. 필요하다면, 안정화되지 않은 단량체 소적의 형성을 피하기 위하여 다른 계면활성제 종을 에멀젼 중합을 수행하는 입의 모드에 첨가할 수 있다.

[0118] 전술한 바대로, 본 발명의 방법은 많은 형태의 에멀젼 중합 기법에 적용될 수 있다. 본 방법의 전술한 설명으로부터, 당업자는 어떻게 본 방법을 그러한 기법에 적용할 수 있을지 쉽게 이해할 것이다.

[0119] 미니에멀젼 또는 시드 에멀젼 기법과 같은 통상의 에멀젼 중합을 수행하는 다른 모드는 최근에 RAFT 제제의 확산과 관련된 문제점을 완화시키는 것으로 밝혀졌다. 하지만, 두 기법 모두 통상의 계면활성제를 이용하며, 이렇게 제조된 분산액은 전술한 계면활성제 이동 문제에 노출된다. 더욱이, 두 기법 모두 공계면활성제 안정화제, 및 중합 혼합물내로 원치 않는 성분을 도입하고 RAFT 공정의 잠재적인 잇점이 나타날 수 없는 정도로 최종 생성물의 특성을 손상시키는 다른 첨가제를 요구한다.

[0120] 본 발명의 방법을 미니에멀젼 중합에 적용함으로써, 안정한 라텍스를 확립하기 위해 양친매성 RAFT 제제외의 추가의 계면활성제를 필요로 하지 않는다. 바람직하게는, 그러한 중합에 이용되는 양친매성 RAFT 제제의 소수성 부분은 양친매성 RAFT 제제가 연속 상에서 본질적으로 불용성이도록 하기에 충분히 소수성이다. 이 조건하에서 새로운 입자의 핵형성을 안정화시키기 위해 연속 상에 불안정한 양친매성 RAFT 제제는 실질적으로 없다.

[0121] 본 발명의 방법에 따라 미니에멀젼을 수행하는 한 가지 바람직한 방법은 먼저 수불용성인 양친매성 RAFT 제제를 제조하고, 그것을 중합시킬 소수성 단량체 내에서 용해시키는 것을 포함한다. 상기 사용되는 수불용성인 양친매성 RAFT 제제의 소수성 부분이 최종 라텍스 제품을 제조할 때 사용되는 것과 동일한 단량체로부터 유래된다면,

상기 수불용성인 양친매성 RAFT 제제는 유리하게도, 궁극적으로 미니에멀젼의 분산된 유기상을 형성하는 단량체에서의 별크 중합에 의해 제조될 수 있다. 이어서, 상기 수불용성인 양친매성 RAFT 제제/단량체 용액을 당업계에 공지된 적절한 기계적 수단을 사용하여 물에서 에멀젼화한다. 이어서, 적절한 자유 라디칼 개시제를 상기 시스템에 첨가하고, 종래의 미니에멀젼의 중합과 유사한 방식으로 중합을 진행시키며, 다만 그 중합은 상기 양친매성 RAFT 제제의 조절 하에서 진행된다. 어느 정도까지는, 상기 양친매성 RAFT 제제가 물에서 불용성이고 에멀젼화가 충분히 역동적(energetic)이라면, 최종 제품의 입자 크기는 초기에 반응물에 존재하는 양친매성 RAFT 제제의 양에 의해 조절된다. 유리하게도, 양친매성 RAFT 제제가 미니에멀젼을 안정화하도록 작용할 뿐만 아니라, 성장하는 소수성 테일(tails)은, 작은 에멀젼 소적에서 큰 에멀젼 소적으로의 단량체 확산(Ostwald ripening)으로 알려진 효과)에 의한 공지의 에멀젼 불안정화 과정에 대하여 상당한 보호를 제공할 수 있다.

[0122] 많은 양태에 있어서, 혼탁 중합에 본 발명의 방법을 적용하는 것은 미니에멀젼에서의 적용과 유사하다. 혼탁 중합은 전통적으로, 에멀젼 중합 또는 미니에멀젼 중합보다 훨씬 더 큰 중합체 입자를 생성하는 데에 이용된다. 이러한 입자는 또한 가교 결합될 수도 있고 따라서, 필름을 형성하지 않을 수도 있다. 혼탁 중합체 입자는 보통 먼저, 연속적인 수성상 및 단량체를 포함하는 분산된 유기상을 포함하는 분산액을 제조함으로써 형성된다. 이어서, 상기 단량체를 중합하면, 원하는 크기의 중합체 입자들의 수성 분산액이 형성된다. 원한다면, 상기 중합체 입자들은 공지의 기법을 이용하여 수성 매질로부터 분리되고, 수집될 수 있다.

[0123] 미니에멀젼 중합에 대하여 전술한 바와 같이, 본 발명에 따라 수행된 혼탁 중합은 수불용성의 양친매성 RAFT 제제로 수행되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 수불용성의 RAFT 제제는 분산된 유기상에서는 가용성이다. 양친매성 RAFT 제제가 수상 또는 유기상에서 불용성인 경우에, 두 상 사이의 계면에서 양친매성 RAFT 제제를 분포시키기 위하여 분산된 유기상을 형성할 때 현저히 더 많은 전단(shear)이 이용되어야 한다. 바람직하게는, 사용된 개시제는 중합되는 단량체에서 가용성이다.

[0124] 수용성의 양친매성 RAFT 제제를 사용하는 본 발명의 방법은 또한 시디드 에멀젼 중합(seeded emulsion polymerization)에서 종래의 RAFT 제제를 이용하는 현재의 실시를 현저히 단순화하는 데에도 이용될 수 있다. 이와 관련하여, RAFT 조절 하에서 후속 중합이 진행되도록, 단량체 및 표면 활성의 수용성의 양친매성 RAFT 제제를 라텍스 시드에 첨가할 수 있다.

[0125] 도료, 접착제, 하도제, 충전제 및 실란트와 같은 제제에서, 라텍스는 보통 접합 성분이다. 상기 제제는 또한 통상, 예컨대 유색 안료, 희석제, 필름 형성 보조제 및 기타 첨가물과 같은 다른 제제 성분을 포함하는데, 이들은 모두 상이한 수준으로 그리고 상이한 조합으로 존재한다. 몇몇 제제에 있어서는, 두껍게 하는 것과 같은 특이한 기능 또는 특별한 재료 성질을 얻기 위하여 라텍스의 혼합물이 존재할 수 있다. 제제 화합물의 재료 성질은 의도한 용도를 위해 필요로 하는 성능의 수준을 얻는 데에 책임이 있다.

[0126] 라텍스의 조성은 어떤 제품의 성능에 있어서 매우 중요하다. 종래의 에멀젼 중합체 프로세싱은, 경도 또는 엘라스토머 특성을 얻기 위하여 단량체들의 조합을 이용하여 중합체를 조제하는 방법과 관련하여 잘 확립된 지식으로부터, 재료 성질의 실질적으로 무한한 변형이 유도되도록 한다. 종래의 지식은 또한, 중합체 입자들의 구조 내부에 특이한 형태(morphology)를 얻기 위하여 중합 중에 단량체를 첨가하는 방법을 통해 보다 더 교묘한 변형을 가능하게 해준다. 사용 중에, 제제 중의 담체수(carrier water)는 증발하고, 중합체 입자들은 함께 모이고 물리적으로 뭉치거나 응집하여 최종 재료 성질을 제공한다. 중합체의 입자 성질은 중요할 수 있다. 상기 입자들은 중합체 조성에서 동일 또는 상이할 수 있는 표면 및 내부를 가지며, 대부분의 용례에서는 개개 중합체 입자 특징의 모든 모습이 소실되도록 입자들이 완전히 응집될 것을 요구한다. 종래의 에멀젼 중합체가 이러한 요구를 충족시키는 정도는 중합체 분자들의 조성 및 크기의 분포를 제공하는 자유 라디칼 중합 공정의 통계적 본성에 의하여 제한된다. 또한, 일단 형성된 입자들의 콜로이드 안정성을 유지하는 추가의 요구 조건이 있다.

[0127] 다른 보다 특이화된 분야에 있어서, 중합체 입자는 그들의 입자 특성을 보유하는 것이 필요할 수도 있다. 이러한 분야로는 이온 교환 수지로서 사용되는 조절된 구조의 가교 결합된 입자들, 겔 투과 크로마토그래피용의 칼럼 패킹 재료, 바이오메디컬 분야에서의 진단 키트와 같은 고부가 가치 용례 등이 있다. 이러한 분야에 있어서, 본 발명의 이점은 고농도의 고가의 계면 활성제 또는 다른 안정화제를 필요로 하는 일이 없이 실제 입자 형성에 제공되는 조절이다.

[0128] 도료, 하도제, 충전제, 실란트 및 접착 분야에서 사용하기 위한 중합체 입자들의 수성 분산액을 형성하는 것과 관련하여 RAFT 조절식 중합의 두드러진 특징은 중합체 입자들의 구조를 조절할 수 있다는 것이다. 유리하게도, 본 발명의 방법은 중합체 입자 전체를 통해 중합된 단량체의 분포를 맞추는 수단을 제공한다. 특히, 본 방법은

중합체 입자들의 전략적인 위치에서 특정 또는 특수 단량체들을 중합하는 수단을 제공한다.

[0129] 중합체 입자의 선택적인 표면 개질은 특정 또는 특수 단량체의 초기 중합에 의해 달성될 수 있다. 예컨대, 2,2-2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트(TFEM)와 같이 소수성이 큰 단량체를 중합의 초기 단계에서 도입하여, 중합된 TFEM 내에 집중된 소수성이 큰 표면 영역을 제공할 수도 있다. 이러한 방식으로 TFEM을 중합체 입자에 도입하는 것은 이러한 입자들이 도료 제제에 통합되는 경우 도료 막의 오염 내성을 증대시킬 수 있다. 다르게는, 아크릴아미드, 디메틸 아미노 에틸 메타크릴레이트 또는 우레이도 단량체와 같이 보다 극성인 단량체들을 초기에 중합시킬 수 있고, 또는 중합시 사용되는 양친매성 RAFT 제제의 친수성 부분이 이미 이러한 단량체들을 포함할 수도 있다. 중합체 입자들의 표면에 이러한 극성 단량체들을 통합하게 되면, 코팅 분야에 사용될 때 입자들이 어려운 표면에 부착되는 것을 도와줄 수 있다. 특히, 양친매성 RAFT 제제의 친수성 말단의 부분으로서, 상기 입자들의 표면에 있는 이들 단량체의 위치는 접착 증진제로서의 그들의 특성을 최대화시켜 주는데, 이는 이들이 필름 형성 중에 기질과 자유롭게 상호 작용할 수 있기 때문이다. 통상적으로, 이들 특정 또는 특수 단량체는 비교적 낮은 수준으로, 바람직하게는 총 단량체 함량의 10% 미만, 보다 바람직하게는 총 단량체 함량의 5% 미만으로 첨가된다.

[0130] 전술한 바와 같이, 중합체 입자 형성의 본성은 상기 입자의 내부 조성이 조절될 수 있게 할 수도 있다. 특히, 입자 내부의 조성은 표면 조성으로부터 변화하여 내부 코어 및 외부 쉘을 제공할 수 있다. 가장 단순한 경우에 있어서, 입자들이 형성되어, 특정 단량체가 공정의 한 단계에서 중합되고 다른 단량체가 후속 단계에서 중합되어 블록 공중합체를 형성하도록 한다. 이러한 방식에서, 연질의 필름 형성 외부가 구비된 경질의 중합체 입자와, 필름을 형성하지 않는 경질의 스키이 구비된 연질의 엘라스토머 입자가 형성될 수 있다. 용어 "경질" 및 "연질" 중합체라는 것은, 단독중합체 유리 전이 온도(T_g)가 각각 실온보다 높고 낮은 단량체들로부터 형성되는 중합체를 의미한다. 통상적인 제제에 사용된 경질의 단량체들은 메틸 메타크릴레이트 및 스티렌을 포함하고, 연질의 단량체들은 통상, 에틸, 부틸 및 2-에틸 헥실 아크릴레이트와 같은 아크릴산의 에스테르이다.

[0131] 본 발명의 방법에 의해 제조된 중합체 입자 및 중합체 입자의 수성 분산액의 제조시에는 중합체를 형성하기 위한 수단뿐만 아니라 안정화제로서 양친매성 RAFT 제제를 사용한다. 상기 양친매성 RAFT 제제가 중합 과정에 참여함으로써, 그 안정 부분은 중합체 입자에 효과적으로 고정된다. 따라서, 본 발명의 방법은 계면활성제의 이동과 같이 계면활성제의 존재로 인한 단점에 노출되지 않는 중합체 입자 및 중합체 입자의 수성 분산액을 제조하는 수단을 제공한다. 종래의 계면활성제와 조합하여 사용될 때, 본 방법은 요구되는 종래의 계면활성제의 양을 효과적으로 감소시켜 계면활성제의 부정적 효과를 최소화하는 수단을 제공한다.

[0132] 상업적 라텍스 제제의 통상의 특징은 아크릴산 및 메타크릴산과 같은 산 단량체를 낮은 수준(1~5%)으로 사용한다는 것이다. 이러한 제제가 종래의 음이온성 계면활성제만으로 안정화되는 경우, 분산액의 안정성을 유지하기 위해 산 단량체의 사용은 필수적이다. 따라서, 소량의 산 단량체들은 통상, 메틸 메타크릴레이트, 스티렌 및 아크릴레이트 에스테르와 같은 다른 단량체들로 공중합되어 최종 제제를 제공하는데, 이 최종 제제는 높은 전단 및 냉동 해빙 테스트(high shear and freeze thaw tests)에 의해 측정할 때 개선된 안정성을 갖는다. 이러한 분산액에 제공된 안정성은 염기의 첨가를 통한 산 유닛의 이온화로 인한 것이고, 이는 입자 표면 상의 전하를 증가시켜 안정성을 개선하는 효과를 갖는다. 계면활성제가 없는 경우에 있어서, 안정성은 훨씬 더 높은 수준의 산 단량체들을 사용하거나 개시제 기로부터 유도되는 표면 전하의 도입 또는 다른 기작을 이용하여서만 얻을 수 있다. 이러한 접근법의 단점은 수 민감도가 감소한다는 것인데, 이는 높은 수준의 하전기(charged group)가 도입되어 생기는 결과이다.

[0133] 본 발명의 놀라운 특징은 종래의 제제 프랙티스로 얻을 수 있는 것보다 훨씬 낮은 수준의 산 단량체를 이용하여 음이온적으로 안정화된 분산액의 콜로이드 안정도를 유지할 수 있다는 것이다. 예를 들면, 고체의 함량이 50%를 초과하는 수준으로 중합체 라텍스를 제조할 수 있는데, 이때 공중합된 산 단량체의 수준은 총 중합체 함량의 1% 미만이다.

[0134] 본 발명에 따라 제조될 수 있는 라텍스의 입자 크기 특성은 또한, 낮은 수준의 산 단량체가 작은 중합체 입자들을 안정화시킬 수 있다는 점에서 놀라운 것이다. 수 평균 입자 크기가 40 nm인 중합체 입자들은 통상의 처리 기법으로 제조하기가 쉽지 않고, 일반적으로 작은 입자들과 연관되어 있는 추가의 표면 영역을 안정화시키기 위하여 보다 많은 양의 계면활성제를 필요로 한다. 본 발명에 따라 얻을 수 있는 입자 크기 특성은 단지, 중합체 고체 상에 10% 이상 또는 그 보다 더 많은 양의 계면활성제가 적재되는 종래의 프로세스를 이용하여 달성될 수 있다. 도료, 하도제, 실란트 및 접착제와 같이, 중합체 라텍스가 습윤 상태로 사용되는 대부분의 경우에 대하여, 이러한 과량의 계면활성제는 라텍스로부터 유도되는 필름의 성질에 악영향을 미칠 수 있다.

[0135]

본 발명의 방법에 사용하기 위한 특정 양친매성 RAFT 제제를 선택하는 것은 특히 중요하다. 전술한 바와 같이, 그 양친매성 특성의 본성과 유기상을 안정화시키는 능력을 두 가지 중요한 양태이다. 또한, 중합에 대한 조절을 할 수 있는 능력을 갖도록 양친매성 RAFT 제제를 선택하는 것은 중요하다. 이러한 조절의 증거는 공정 중에 예 멀전 중합 반응을 샘플링하고 겔 투과 크로마토그래피와 같은 적당한 기법을 이용하여, 생성되는 중합체를 분석 함으로써 쉽게 얻을 수 있다. 조절이 있는 경우, 중합체 분자들의 크기는 전환을 가진 직선 양식으로 성장한다. 조절의 상실은 다른 기작에 의한 중합체 형성을 나타내는 추가의 피크 출현으로 명확해진다. 양친매성 RAFT 제제가 응집하여 반응성 미셀로 되고 궁극적으로 중합체 입자가 되는 과정은 상기 RAFT 반응 도식을 망칠 수 있다. 용액 또는 벌크 중합에서의 단량체들의 특정 조합에 대한 조절은 특정의 양친매성 RAFT 제제가 예 멀전 중합 반응을 충분히 조절할 수 있도록 보장하지 않는다. 성장하는 입자들을 안정화시키는 유일한 수단이 되도록 양친매성 RAFT 제제가 선택되는 예 멀전 중합 반응시 뛰어난 조절이 바람직하다. 조절이 없다면, 선택된 단량체들의 조합에 따라 입자 형성은 어려울 수 있다. 반응의 초기 단계에서 조절이 상실되면, 그 결과는 반응이 진행됨에 따라 입자 안정화의 상실 및 중합체 응집체의 형성이다. 그러나, 일단 입자들이 형성되면, 완전한 조절의 유지는 덜 심각한 문제이고 이상적인 행동으로부터의 일부 일탈은 보통 용인할 만하다.

[0136]

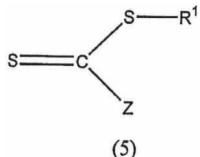
본 발명의 방법에 사용하기 위한 적당한 양친매성 RAFT 제제를 고려할 때, 화학식 4에서 R^1 으로 나타낸 기는 특성이 친수성 또는 소수성이도록 선택할 수 있다. R^1 이 티오카르보닐티오 기로부터 어느 정도 제거되기 때문에, 양친매성 RAFT 제제의 반응성을 변형시킬 때 그 역할은 n 이 증가함에 따라 제한된다. 그러나, $-(X)_n-R^1$ 기 및 $-(A)_m-(B)_o-R^1$ 기(화학식 13)는 중합을 재개시할 수 있는 자유 라디칼 이탈기임이 중요하다.

[0137]

Z 의 선택은 중합에 대한 조절할 수 있는 능력을 양친매성 RAFT 제제에 제공하는 것과 관련하여 보다 중요하다. 화학식 4의 화합물에 대한 Z 기를 선택할 때, 이러한 기가, $-(X)_n-R^1$ 기 또는 $-(A)_m-(B)_o-R^1$ 기(화학식 13)와 비교하여 보다 나은 이탈기인 이탈기를 제공하지 않는 것이 중요하다. 이러한 제한으로, 단량체 삽입이 $-(X)_n-R^1$ 기 또는 $-(A)_m-(B)_o-R^1$ 기와 그것과 가장 가까이 있는 황 원자 사이에서 우선적으로 일어난다.

[0138]

화학식 4의 양친매성 RAFT 제제는 수 많은 방법으로 제조될 수 있다. 바람직하게는, 이들은 다음과 같은 화학식 5를 갖는 RAFT 제제의 조절 하에서 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시켜 제조된다.



[0139]

상기 식에서, Z 및 R^1 은 이미 정의한 바와 같다.

[0140]

화학식 5의 RAFT 제제로부터 화학식 4의 양친매성 RAFT 제제의 제조를 고려할 때 인식해야 할 중요한 점은, 화학식 4의 화합물과 연관된 양친매성은 분산액의 유기상을 안정시키거나 미셀형 구조를 형성하는 데에 충분하다는 것이다. 화학식 5의 화합물은 또한 일부 양친매적 특성을 가질 수도 있다. 그러나, 이러한 특성은 일반적으로, 분산액의 유기상을 안정화시키거나 미셀형 구조를 형성하는 데에는 충분하지 않다. 화학식 4의 화합물과 관련하여, 적절한 안정화 성질을 달성하기 위하여, 화학식 5의 화합물은 후속하여, 적절한 에틸렌계 불포화 단량체와 반응된다. 이를 말할 때, 화학식 4와 관련하여 $n=0$ 일 때, 이러한 화합물은 본래 예 멀전의 유기상을 안정화시키거나 미셀형 구조를 형성하기에 충분한 양친매 특성을 갖고 있다는 것을 이해하여야 한다. 이러한 경우에, 화학식 4는 화학식 5와 등가이고, R^1 및 Z 는 적당한 양친매성 RAFT 제제를 제공하는 자기 권리로서, 적절한 친수성 및 소수성 성질을 제공한다.

[0142]

상기 에틸렌계 불포화 단량체들은 자유 라디칼 공정에 의해 중합될 수 있는 그러한 단량체들일 수 있다. RAFT 제제에 유기상을 안정화시키거나 미셀형 구조를 형성하기에 충분한 양친매 특성을 제공하기 위하여, 이러한 단량체들은 그 친수성 또는 소수성 품질로 선택된다.

[0143]

적당한 친수성 에틸렌계 불포화 단량체는, 아크릴산, 메타크릴산, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 아크릴아미드 및 메타크릴아미드, 하이드록시에틸 아크릴레이트, N-메틸아크릴아미드,

디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 또는 수용성 중합체를 직접 또는 적당한 추후 반응에 의해 제공하는 다른 단량체들을 포함하며, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0144] 적당한 소수성 에틸렌계 불포화 단량체는, 비닐 아세테이트, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 스티렌, 알파-메틸스티렌, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트, 크로틸 메타크릴레이트, 신나밀 메타크릴레이트, 올레일 메타크릴레이트, 리신올레일 메타크릴레이트, 비닐 부티레이트, 비닐 tert-부티레이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 라우레이트 또는 수 불용성 중합체를 제공하는 다른 단량체들을 포함하며, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0145] 중합은 수용액 또는 유기 용매 중에서 수행될 수 있는데, 그 선택은 주로, 중합될 단량체들의 본성에 의해 결정된다. 중합은 또한 단량체 자체에서 수행될 수도 있다.

[0146] 중합 반응은 보통, 라디칼 공급원으로부터의 개시를 필요로 한다. 전술한 개시 시스템은 또한 양친매성 RAFT 제제를 제조하는 데에 적용될 수 있다. 그러나, 이러한 경우에, 개시제 역시 단량체 또는 단량체 혼합물에서 사용될 수 있다.

[0147] R^1 이 친수성인 화학식 4 또는 (13)의 양친매성 RAFT 제제를 제조하기 위한 바람직한 방법은 먼저 적당한 RAFT 제제를 선택하는 것을 포함한다. 선택된 RAFT 제제는 반응 용기 내에서 열 개시제, 용매 및 친수성 단량체와 결합된다. 통상적으로, 사용된 모든 시약은 본질적으로 용해 산소가 없고, 반응 용액은 중합 전에 질소와 같은 불활성 가스로 임의의 잔류 산소를 제거하도록 설정된다. 이어서 반응은 용액의 온도를 상승시킴으로써 개시되어, 개시제의 열적 유도 동질분해성 분해가 일어난다. 이어서, 중합 반응은 RAFT 제제의 조절 하에서 진행되어, 친수성 단량체의 삽입을 통해 RAFT 제제의 친수성 밀단에 추가의 친수 특성을 제공한다. Z 가 충분히 소수성인 화학식 4의 화합물의 경우, 제2 단량체의 중합은 필요하지 않을 수도 있다. Z 가 충분히 소수성이지 않은 화학식 4의 화합물, 또는 화학식 13의 화합물의 경우, 친수성 단량체의 소진시, 소수성 단량체를 즉시, 또는 중간 생성물이 분리된다면 후속 단계에서 용액에 첨가할 수 있고, 중합은 RAFT 조절 하에서 계속되어 화학식 13의 블록 공중합체를 제공한다. R^1 이 RAFT 제제에 소수성 성질을 제공하기 위한 것인 경우, 당업자라면 상기 방법이 균등하게 "역(reverse)" 제제를 제조하는 데에 적용될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0148] 화학식 4 또는 (13)의 화합물이 상기한 본 발명의 방법에 따라 제조되고 물이 용매로서 사용되는 경우, 충분한 소수성 단량체가 RAFT 제제 상에서 중합되는 반응시점에 도달하면, 중식중인 RAFT 제제는 자가 조립되어 후속하여 안정한 미셀을 형성한다고 생각된다.

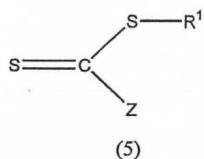
[0149] 놀랍게도, 자가 조립되어 안정한 미셀 구조를 형성하는 중식중인 RAFT 제제는, 미셀의 소수성 코어 내에서 RAFT 조절 하에서 중합이 계속될 수 있도록 해주는 그 활성을 유지할 수 있다. 이러한 공정에 의해, 추가의 단량체 및 추가의 시약을 공급하여 중합이 계속되어 중합체 입자의 수성 분산액을 제조하고, 따라서 양친매성 RAFT 제제를 현장에서 효과적으로 제조할 수 있다.

[0150] 본 발명의 방법을 수행하는 바람직한 모드로서, 양친매성 RAFT 제제는 상기한 바와 같이 현장에서 제조된다. 결과로서 얻어지는 양친매성 RAFT 제제는 중합체 입자들의 수성 분산액을 제조하기 위해 본 발명의 방법에 따라 사용된다.

[0151] 본 발명의 방법을 수행하는 방법에 대하여 여러 가지 기술적 변형이 있다. 예를 들면, RAFT 제제는, 특성상 실질적으로 양친매성이 되지 않도록, 예를 들면 특성상 실질적으로 친수성인 RAFT 제제를 제공하도록 먼저 특정 단량체와 함께 부분적인 중합을 진행할 수 있다. 다음에, 이러한 RAFT 제제는, 후속하여 양친매성 RAFT 제제의 제조시 중간 RAFT 제제로서 사용하기 전에, 분리되고 가능하게는 저장될 수도 있다. 따라서, 소수성 부분은 제2 반응시에 또는 애밀전 중합 과정 중에 상기 친수성 RAFT 제제에 후속적으로 첨가되어 화학식 13의 화합물의 양친매성 디블록(diblock) 구조를 제공할 수 있다. 다르게는, 중간 RAFT 제제로서 분리 전에 실질적으로 친수성인 RAFT 제제에 수 많은 소수성 단량체 유닛을 첨가하는 것이 바람직할 수도 있다. 이러한 RAFT 제제의 극성에 따라, 그것을 애밀전 중합 반응 또는 수계 2차 반응에 후속 사용하는 것은 그 RAFT 제제가 적절하게 분산되도록 하는 것을 도와주는 수 혼화성 공용매를 필요로 할 수도 있다. 따라서, 본 발명의 방법을 수행하는 추가의 바람직한 모드는, 다음에 본 발명의 방법에 따라 사용될 수도 있는 양친매성 RAFT 제제의 형성시 후속하여 사용하기 위한 중간 RAFT 제제의 분리를 포함한다.

[0152]

상기한 바와 같이, 양친매성 RAFT 제제의 제조를 위해 적당한 RAFT 제제는 하기의 화학식 5로 표시된다:



[0153]

[0154]

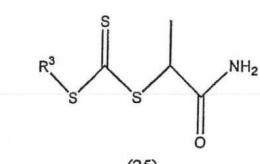
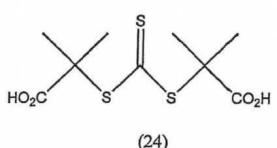
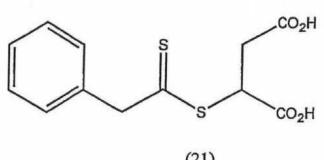
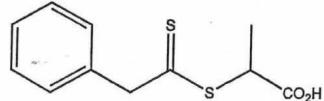
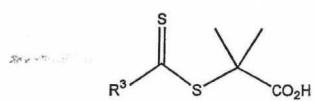
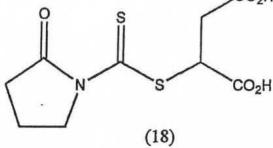
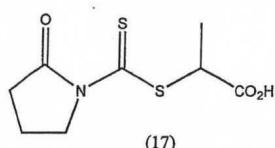
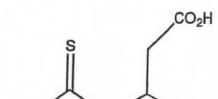
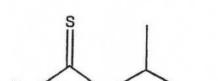
상기 식에서, R^1 및 Z 는 이미 정의한 바와 같다.

[0155]

화학식 5에 의해 포함되는 특정 화합물의 RAFT 제제로서의 효율성은 R^1 및 Z 기의 본성에 의해 정해지는 그 화합물의 전달 상수(transfer constant), 단량체 및 우세한 반응 조건에 의존한다. 이들 고려 사항은 양친매성 RAFT 제제와 관련하여 전술하였다. 화학식 5의 RAFT 제제와 관련하여, 이러한 고려 사항은 본질적으로 동일하다. 특히, R^1 기 및 Z 기가 양친매성 RAFT 제제까지 운반되므로, 그들의 선택은 유사한 고려 사항에 놓이게 된다. 그러나, 티오카르보닐티오 기에 보다 가깝기 때문에, R^1 기는 RAFT 제제로서의 특정 화합물의 효율성에 중요한 역할을 한다. 화학식 5의 RAFT 제제에 대하여 R^1 기 및 Z 기를 선택할 때, 특히 바람직한 R^1 기 및 Z 기의 조합으로부터 얻어지는 RAFT 제제가 또한 특히 바람직하다.

[0156]

가장 바람직한 RAFT 제제로는 다음과 같은 화학식(15~21)으로 표시되는 것들이 있으며, 이들에 한정되는 것은 아니다.



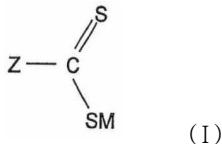
[0157]

[0158] 상기 식에서 R^3 는 이미 정의한 바와 같다.

[0159] RAFT 제제를 선택할 때, 그 RAFT 제제는 예멸전 중합의 조건 하에서 가수 분해 안정성을 보여주는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 트리티오카르보닐 RAFT 제제가 특히 바람직하다.

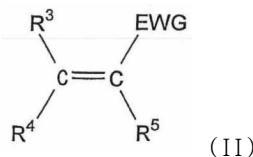
[0160] 본 발명의 네 번째 양태에 따라 사용되는 상기 디티오카르보닐 화합물은 디티오에스테르, 디티오카보네이트, 트리티오카보네이트, 디티오카바메이트 등일 수 있다. 중요한 것은, 그 화합물이 $Z-C(S)S^{\ominus}$ 를 갖고 있다는 것이다. α, β -불포화 화합물은 공액 부가(conjugate addition)에 이어 RAFT 제제를 제공할 수 있는 그러한 화합물일 수 있다.

[0161] 바람직한 실시 형태에서, 본 발명은 화학식 I의 화합물을 화학식 II의 화합물의 이중 결합에 공액 부가시키는 것을 포함하는 RAFT 제제 제조 방법을 제공한다.



[0162]

상기 식에서 M은 수소, 유기 양이온 또는 금속이고, Z는 받아들일 수 없는 중합 지연이 있는 정도로 단편화의 속도를 늦추지 않으면서, 라디칼 첨가를 향한 티오카르보닐 기의 충분한 반응성을 촉진시킬 수 있는 임의의 기이다.



[0164]

상기 식에서, EWG는 $-CO_2H$, $-CO_2R^2$, $-COR^2$, $-CSR^2$, $-CSOR^2$, $-COSR^2$, $-CN-SO_2R^2$, $-SOR^2$, $-CONH_2$, $-CONHR^2$, $-CONR^2_2$ 로부터 선택되는 전자 끄는 기(electron withdrawing group)이며;

[0166]

R^3 는 H, C_{1-6} 알킬로부터 선택되거나, R^4 또는 EWG와 함께 $-C(O)-O-$ 기를 형성하며;

[0167]

R^4 는 H, C_{1-6} 알킬, 아릴, 헤테로아릴, $-CO_2H$, $-CO_2R^2$, $-COR^2$, $-CSR^2$, $-CSOR^2$, $-COSR^2$, $-CN-SO_2R^2$, $-SOR^2$, $-CONH_2$, $-CONHR^2$, $-CONR^2_2$ 로부터 선택되며;

[0168]

R^5 는 H, C_{1-6} 알킬, 아릴, 헤테로아릴로부터 선택되며;

[0169]

이때, R^2 는 임의 치환된 $C_{1-C_{18}}$ 알킬, 임의 치환된 $C_{2-C_{18}}$ 알케닐, 임의 치환된 아릴, 임의 치환된 헤테로아릴, 임의 치환된 카르보시클릴, 임의 치환된 헤테로시클릴, 임의 치환된 아르알킬, 임의 치환된 헤테로아릴알킬, 임의 치환된 알카릴, 임의 치환된 알킬헤테로아릴 및 중합체 쇄로 구성되는 군으로부터 선택되는데, 이때 치환체는 알킬렌옥시딜(에폭시), 하이드록시, 알콕시, 아실, 아실옥시, 포르밀, 알킬카르보닐, 카르복시, 셀론산, 알콕시- 또는 아릴옥시-카르보닐, 이소시아나토, 시아노, 질릴, 할로, 아미노, 이들의 염 및 유도체로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0170]

바람직하게는, R^3 , R^4 , R^5 중 적어도 하나는 공액 부가 생성물의 라디칼 전달에 대한 반응성에 기여한다.

[0171]

상기 화학식 I의 바람직한 Z기는, $-CO_2H$, $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-OH$, $-(COCH_2CHR)_n-OH$, $-CONH_2$, $-SOR$ 및 SO_2R 및 그들의 염 중에서 선택된 하나 이상의 친수성 치환체로 임의 치환된 것을 포함한다. 특히 바람직한 R^1 기로는, $-CH(CH_3)CO_2H$, $-CH(CO_2H)CH_2CO_2H$, $-C(CH_3)_2CO_2H$ 가 있지만, 이들에 제한되는 것은 아니다. 바람직한 Z기는 임의 치환된 알콕시, 임의 치환된 아릴옥시, 임의 치환된 알킬, 임의 치환된 아릴, 임의 치환된 헤테로시클릴, 임의 치환된 아릴알킬, 임의 치환된 알킬티오, 임의 치환된 아릴알킬티오, 디알콕시- 또는 디아릴옥시-포스포닐 [-

$P(=O)OR^2_2]$, 디알킬- 또는 디아릴-포스피닐 $[-P(=O)R^2_2]$, 임의 치환된 아실아미노, 임의 치환된 아실이미노, 임의 치환된 아미노, $R^1-(X)_n-S-$ 및 임의의 기작에 의해 형성된 중합체 쇄를 포함하는데, 여기서 R^1 , X 및 n은 상기 정의한 바와 같고, R^2 는 임의 치환된 C_1-C_{18} 알킬, 임의 치환된 C_2-C_{18} 알케닐, 임의 치환된 아릴, 임의 치환된 헤테로시클릴, 임의 치환된 아르알킬, 임의 치환된 알카릴로 구성되는 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 Z기는 $-CH_2(C_6H_5)$, C_1-C_{20} 알킬, $-\underline{N(CO)(CH_2)_eCH_2}$ (여기서 e는 2 내지 4임) 및 $-SR^3$ (이때, R^3 는 C_1 내지 C_{20} 알킬로부터 선택됨)을 포함하며, 이에 제한되는 것은 아니다.

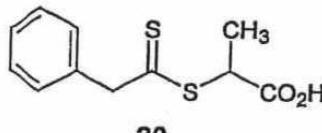
실시 예

[0172]

이하에서는, 본 발명의 몇몇 바람직한 실시 형태를 보여주는 다음의 실시예를 참조하여 본 발명을 설명한다. 그러나, 이하에서 설명하는 내용의 특수성은 이전에 설명한 본 발명의 일반론을 넘지 않는다는 것을 이해하여야 한다.

[0173]

실시예 1: 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]프로판산(20)의 합성.



[0174]

에테르 중의 벤질마그네슘 클로라이드 용액(1.0 M, 40 mL, 40 mmol)을 질소하의 건조 테트라하이드로퓨란(40 mL) 중의 얼음 냉각한 카본 디설파이드(4.0 mL, 66 mmol) 용액에 교반하면서 천천히 첨가하였다. 30분 후, 2-브로모프로판산(3.6 mL, 6.2g, 40 mmol)을 첨가하고 주변 온도에서 반응물을 교반하였다. 48시간 후, 혼합물을 에틸 아세테이트(200 mL)에 봇고 물(3×100 mL)로 그리고 이어서 포화 소듐 클로라이드 용액(100 mL)으로 세정하였다. 유기층을 건조시키고(마그네슘 설페이트) 증발시켰다. 잔류 액체는 증류시켜($120^{\circ}\text{C}/0.13$ Pa, Kugelrohr) 미반응 2-브로모프로판산을 제거하였다. 다음에, 잔류물을 에테르(200 mL)에 용해시키고 5% 소듐 바이카보네이트 용액(4×50 mL)으로 추출하였다. 합쳐진 수성 추출물을 에테르(100 mL)로 세정한 다음에, 2M 염산으로 pH<1로 산성화하였다. 결과로서 얻어지는 혼합물을 에틸 아세테이트(2×100 mL)로 추출하였고, 합쳐진 유기 추출물을 물(2×50 mL), 포화 소듐 클로라이드(50 mL)로 세정한 다음에, 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 용매를 증발시켜, 붉은 액체(3.73 g, 39%)로서 표제 화합물이 얻어졌는데, 이 화합물은 방치시 천천히 응고되었다.

[0176]

실시예 1a: 실시예 1의 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]프로판산(20)을 이용한, 중합도가 각각 $n=5$ 및 $n=20$ 인 폴리(아크릴산)-블록-폴리(부틸 아크릴레이트) 마크로 RAFT 제제의 제조.

[0177]

50 mL 등근 바닥 플라스크 내의 THF(5.0 g) 중의 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]프로판산(20)(0.416g, 1.73 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(95 mg, 0.30 mmol) 및 아크릴산(0.624 g, 8.78 mmol)의 용액을 자기적으로 교반하고, 질소를 15분 동안 살포하였다. 다음에, 상기 플라스크를 2시간 동안 85°C 에서 가열하였다. 이 기간의 말미에, 부틸 아크릴레이트(4.50 g, 35 mmol)를 상기 플라스크에 첨가하고, 추가로 3시간 동안 85°C 에서 가열을 계속하였다. 결과로 얻어지는 디블록 공중합체는 RAFT 조절 하에서의 형성과 일치하는 분자량 특성을 나타내었다. 상기 공중합체 용액은 54.3%의 고체를 함유하고 있었다.

[0178]

실시예 1b: 실시예 1a의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0179]

4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(25 mg, 0.08 mmol), 실시예 1a로부터의 디블록 공중합체 용액(5.96 g의 용액, 3.23 g, 1.02 mmol의 마크로-RAFT 제제 함유), 물(48.0 g), 및 소듐 하이드록사이드(0.12 g, 3.0 mmol)를 100 mL의 등근 바닥 플라스크 내에 넣고, 15분 동안 질소를 살포하면서 자기적으로 교반한 다음에, 계속 교반하면서 85°C 에서 가열하였다. 15분 후에, 메틸 메타크릴레이트(19.5 g, 0.195 mol) 및 부틸 아크릴레이트(19.5 g, 0.152 mol)의 혼합물을 45분의 간격으로, 각 단계에서 4 g, 5 g, 6 g, 7 g, 8 g, 9 g의 첨가 중량으로 일부씩 첨가하였다. 마지막 첨가 후에, 그 반응물을 추가의 3시간 동안 85°C 에서 유지한 다음에 냉각하였다. 라텍스는 45%가 고체이고, 수 평균 입자 크기는 40 nm(CHDF)이었다.

[0180]

실시예 1c: 실시예 1의 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]프로판산(20)을 이용한, 두 블록 모두에 대하여, 중합도가

n=20인 폴리(아크릴산)-블록-폴리(부틸 아크릴레이트) 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0181] THF(10.0 g) 중의 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]프로판산(20)(0.563 g, 2.34 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(0.102 g, 0.32 mmol), 및 아크릴산(3.40 g, 47.2 mmol)의 용액을 교반하고, 20분 동안 질소를 살포함으로써 탈산소화시켰다. 다음에, 상기 용액을 2시간 동안 85°C에서 가열하였고, 그 후에 부틸 아크릴레이트(6.06 g, 47.0 mmol)를 첨가하였다. 추가의 4시간 동안 가열을 지속하여 중합을 완료하였다.

[0182] 실시예 1d: 실시예 1c의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트) 라텍스의 제조.

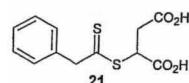
[0183] 실시예 1c의 디블록 공중합체 용액(8.11 g의 용액, 4.05 g, 0.95 mmol의 마크로-RAFT 제제 함유), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(0.25 g, 0.80 mmol), 물(47.9 g), 및 소듐 하이드록사이드(1.27 g, 31.8 mmol)을, 15분 동안 질소를 상기 용액을 통과시키면서, 교반하였다. 다음에, 상기 혼합물을 85°C로 가열하고, 평형에 이르도록 15분 동안 방치하고, 메틸 메타크릴레이트(13 g, 0.13 mol) 및 부틸 아크릴레이트(13 g, 0.10 mol)의 혼합물을 1시간의 간격으로 4g, 4g, 4g, 4g, 5g, 및 5g의 양으로 연속하여 첨가하였다. 각 첨가 전에 샘플을 취하고, 샘플 중의 중합체 분자량을 겔 투과 크로마토그래피(폴리스티렌 표준)에 의해 측정하였다. 피크 분자량(폴리스티렌 표준)을 이하의 표에서 시간의 함수로서 나타내고, 그 점진적인 증가는 중합이 RAFT 조절 하에 있다는 것을 보여준다. 최종 라텍스는 34%의 고체 함량을 갖고 있었다.

반응 시간 (h)	피크 분자량
플라스크 대 온도 (flask to temperature)(t=0)	1,087
1	19,324
2	25,860
3	34,759
4	45,629
5	61,682

[0185] 실시예 1e: 실시예 1c의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 더 큰 고체 함량의 폴리(부틸 아크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0186] 실시예 1c의 디블록 공중합체 용액(10.0 g의 용액, 1.2 mmol의 마크로 RAFT 제제 함유), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(25 mg, 0.089 mmol), 물(48 mL), 및 소듐 하이드록사이드(1.25 g, 31.3 mmol)를 15분 동안 질소를 살포하면서 자기적으로 교반한 다음에, 교반을 계속하면서 85°C에서 가열하였다. 15분 후에, 메틸 메타크릴레이트(22.5 g, 0.225 mmol) 및 부틸 아크릴레이트(22.5 g, 0.176 mol)의 혼합물을 45분의 간격으로 5g, 6g, 7g, 8g, 9g, 10g의 양으로 연속하여 첨가하였다. 최종 라텍스는 42.1%의 고체를 함유하고 있었다. 투과 전자 현미경을 사용하여 얻은 입자 크기에 따르면, 최종 입자 크기는 60 nm 미만이었다.

[0187] 실시예 2: 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]숙신산(21)의 합성



[0188] 에테르 중의 벤질마그네슘 클로라이드 용액(1.0 M, 200 mL, 0.20 mol)을 질소 하에서 건조 테트라하이드로퓨란(200 mL)에 첨가하였다. 다음에, 카본 디설파이드(20 mL, 25 g, 0.33 mol)를 교반하면서 천천히 첨가하였다. 15분 후에, 푸마르산(23.2 g, 0.20 mol)을 첨가하고, 상기 에테르를 중류에 의해 대부분 제거하였다. 더 많은 테트라하이드로퓨란(100 mL)을 첨가하고, 상기 용액을 14시간 동안 환류 하에서 가열하였다. 상기 반응물을 냉각하고 에테르(1 L)에 부은 다음에, 물(3×100 mL), 그리고 후속하여 포화 소듐 바이카보네이트(5×200 mL)로 추출하였다. 상기 바이카보네이트 추출물을 모아서 에테르(2×100 mL)로 추출한 다음에, 농축 염산으로 pH<1로 천천히 산성화하고, 에틸 아세테이트(3×200 mL)로 추출하였다. 상기 모아진 유기층들을 물(200 mL) 및 포화 소듐 클로라이드(100 mL)로 세정한 다음에 증발시켰다. 상기 조 혼합물을 50:50 에테르/경질유(light petroleum)(100 mL)로 분쇄(trituration)하여 결정화하였다. 상기 고체를 모으고 65°C의 물(150 mL)에 넣었는데, 이때 대부분의 고체는 용해되었다. 다음에, 상기 혼합물을 얼음배쓰(ice bath) 중에서 빠르게 냉각하고, 얻어지는 결정을 모으고 냉수(3×33 mL)로 세정하였다. 다음에, 상기 고체를 물(150 mL), 에틸 아세테이트(600 mL) 및 테트라하이드

로퓨란(50 mL)의 혼합물 중에서 용해시켰다. 물을 제거하고 유기상을 물(3×100 mL), 포화 소듐 클로라이드(100 mL)로 세정하고, 마그네슘 설페이트 위에서 건조하고, 증발시켜 노란 고체(18.4 g, 33%)로서 표제 화합물(21)을 얻었다.

[0190] 실시예 2a: 실시예 2의 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]숙신산(21)을 이용한, 중합도가 $n=23$ 인 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0191] 테트라하이드로퓨란(10 mL) 중의 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]숙신산(21)(700 mg, 2.46 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(40 mg, 0.14 mmol) 및 아크릴산(4.0 mL, 58 mmol)의 용액을 질소를 살포한 다음에, 14시간 동안 60°C에서 가열하였다. 그 용액을 감압 하에서 건조하게 증발시켜, 겔 투과 크로마토그래피(폴리스티렌 표준)로 나타낸 바와 같이, 평균 중합도가 $n=23$ 인 폴리(아크릴산)을 얻었다.

[0192] 실시예 2b: 실시예 2a의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0193] 실시예 2a의 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제(1.2 g, 0.60 mmol) 및 트리에틸아민(0.55 mL, 4.0 mmol)을 물(40 mL)에서 용해시키고, 질소를 살포한 다음에, 자기적으로 교반하면서 68°C로 가열하였다. 10분 후에, 부틸 아크릴레이트(2.0 mL, 14 mmol) 및 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(50 mg, 0.18 mmol)를 추가하고, 교반을 1시간 동안 계속하였다. 다음에, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(10 mg, 0.035 mmol)을 더 첨가하고, 부틸 아크릴레이트(2.1 mL, 0.16 mol)의 첨가를 0.25 mL/분의 속도로 개시하였다. 상기 첨가의 말미에, 라텍스의 고체 함량은 34%이었고, 분자량 특성은 조절된 중합에 대하여 예상된 것과 같았다.

[0194] 실시예 2c: 실시예 2의 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]숙신산(21)을 이용한, 중합도 $n=15$ 인 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0195] 테트라하이드로퓨란(50 mL) 중의 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]숙신산(21)(3.12 g, 11.0 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(200 mg, 0.71 mmol), 및 아크릴산(11.3 mL, 0.164 mmol)의 용액을 질소를 살포한 다음에, 9시간 동안 68°C에서 가열하였다. 그 결과 얻어지는 용액을 감압 하에서 건조시까지 증발시켜 겔 투과 크로마토그래피(폴리스티렌 표준)에 의해 나타낸 바와 같이 평균 중합도 $n=15$ 인 폴리(아크릴산)을 얻었다.

[0196] 실시예 2d: 실시예 2c의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트-코-스티렌) 라텍스의 제조.

[0197] 실시예 2c의 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제(350 mg, 0.26 mmol)를 물(10 mL)에서 용해시키고, 질소를 살포한 다음에 교반하고 68°C로 가열하였다. 트리에틸아민(0.31 mL, 2.2 mmol), 및 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(50 mg, 0.18 mmol)를 첨가하고, 5분 후에, 스티렌과 부틸 아크릴레이트(2.0 mL)의 1:1 혼합물을 1.0 mL/분의 속도로 첨가하였다. 이러한 첨가가 완료되면, 물(2 mL)에 용해된 트리에틸아민(0.40 mL, 5.4 mmol) 및 실시예 2c로부터의 폴리(아크릴산)(300 mg, 0.22 mmol)을, 스티렌 및 부틸 아크릴레이트의 1:1 혼합물(12 mL)을 0.1 mL/분의 속도로 첨가하는 것과 동시에 0.02 mL/분의 속도로 더 첨가하였다. 상기 첨가가 완료된 후에, 2시간 동안 교반 및 가열을 계속하였다. 최종 라텍스는 48% 고체를 함유하고 있었고, 분자량 특성은 조절된 중합에 대하여 예상된 것과 같았다.

[0198] 실시예 2e: 실시예 2의 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]숙신산(21)을 이용한, 중합도가 각 $n=5$, $n=20$ 인 불소첨가된 마크로-RAFT 제제, 폴리(아크릴산)-블록-폴리(부틸 아크릴레이트-코-트리플루오로에틸 메타크릴레이트)의 제조.

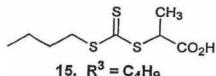
[0199] 2-[(2-페닐에탄티오일)설파닐]숙신산(21)(0.995 g, 3.5 mmol) 및 개시제, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(196 mg, 0.70 mmol)을 100 mL 등근 바닥 플라스크 내에서 테트라하이드로퓨란(30 g) 중에 용해시켰다. 아크릴산(1.26 g, 17.5 mmol)을 이어서 첨가하고, 그 플라스크를 고무 격벽(septum)으로 밀봉하고, 15분 동안 질소를 상기 용액을 통과시켰다. 상기 플라스크를 2시간 동안 80°C의 오일배쓰에 담근 후에, 트리플루오로에틸 메타크릴레이트(5.88 g, 35 mmol) 및 부틸 아크릴레이트(4.49 g, 35 mmol)의 혼합물을 상기 반응물 내로 적가하였다. 4.5 시간 후에, 소량의 여분 개시제를 첨가하고, 추가의 4시간 동안 가열을 계속하였다. 적외선 분석에 따르면, 모든 단량체들이 소모되었다. 최종 용액은 고체가 29.1%이었다.

[0200] 실시예 2f: 실시예 2e의 불소첨가된 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0201] 100 mL 등근 바닥 플라스크 내의 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(120 mg, 0.43 mmol), 물(17.4 g) 및 10%(w/w) 소듐 하이드록사이드 용액(0.95 g, 2.4 mmol)을 개시제가 모두 용해될 때까지 자기적으로 교반하였다. 실시예 2e의 디블록 공중합체 용액(1.53 g의 용액, 0.45 g, 0.12 mmol의 마크로-RAFT 제제 함유)을 1 분 이상 고속으

로 교반하면서 첨가하였고, 그 결과 얻어지는 혼합물을 10분 동안 교반하여 완전한 용해를 이루었다. 다음에, 상기 플라스크를 고무 격벽으로 밀봉하고, 그 용액을 교반하고 15분동안 질소를 살포하였다. 다음에, 상기 반응물을 80°C의 가열배쓰에 담그고, 15분 동안 평형에 이르도록 방치하였다. 다음에, 메틸 메타크릴레이트(6.00 g, 60.0 mmol) 및 부틸 아크릴레이트(6.00 g, 46.9 mmol)의 혼합물을 시린지로부터 일부씩 첨가하여, 2.6 mL의 초기 첨가 후에 30분 후에 매 30분 간격으로 1.3 mL식 8회 추가 첨가하였다. 최종 라텍스는 고체 함량이 39.2%이었고, 평균 입자 크기 D_n 은 68.9 nm 이었는데, 다분산도 D_w/D_n 은 1.11(CHDF)이었다.

[0202] 실시예 3: 2-[(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐프로판산(15, $R^3=C_4H_9$)의 합성.



[0203]

[0204] 아세톤(700 mL)과 테트라프로필암모니움 브로마이드(5.58 g, 21.0 mmol)를 물(36 mL) 중의 소듐 하이드록사이드(10.5 g, 0.263 mol)의 용액에 교반하면서 첨가하고 이어서, 1-부탄티올(23.7 g, 0.263 mol)을 첨가하였다. 20분 후에, 카본 디설파이드(17 mL, 21.7 g, 0.285 mol)를 첨가하고 교반을 15분 동안 계속한 후에, 2-브로모프로판산(40.14 g, 0.263 mol)을 첨가하였다. 그 반응물을 밤새 교반한 다음에, 2 M 염산(100 mL)으로 pH<1로 산성화하였다. 아세톤을 감압 하에서 제거하고, 나머지 혼합물을 에테르(400 mL)로 추출하였다. 그 추출물을 물(2×100 mL), 포화 소듐 클로라이드 용액(200 mL)으로 세정하고, 건조시키고(소듐 설페이트), 증발시켰다. 유성 잔류물을 열음(500 g)의 첨가로 결정화하였고, 그 결정들을 여과에 의해 모으고 물(5×100 mL)로 세정한 다음에, 실온에서 진공 오븐 내에서 건조하였다. 그 결과 얻어지는 비순수 생성물을 에테르(400 mL)에서 재용해시키고, 포화 소듐 바이카보네이트(5×150 mL)로 추출하였다. 상기 모아진 수성 추출물을 농축 염산으로 pH<1로 산성화하고, 에테르(400 mL)로 추출하였다. 그 유기 추출물을 포화 소듐 클로라이드(200 mL)로 세정하고, 건조시키고(소듐 설페이트), 감압 하에서 증발시켰다. 잔류물을 열음(500 g)의 첨가로 결정화하였고 그 고체를 모으고 물(5×150 mL)로 세정한 다음에, 진공 오븐에서 건조하여 노란 고체(39.0 g, 62%)로서 표제 화합물(15, $R^3=C_4H_9$)을 얻었다.

[0205] 실시예 3a: 실시예 3의 2-[(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐프로판산(15, $R^3=C_4H_9$)을 이용한, 중합도 $n=5$ 인 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0206] 2-[(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐프로판산(15, $R^3=C_4H_9$)(3.30 g, 13.9 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(387 mg, 1.38 mmol), 아크릴산(5.01 g, 69.6 mmol) 및 소듐 하이드록사이드(554 mg, 13.9 mmol)를 등근 바닥 플라스크 내에서 물(6.75 g)에 용해시키고, 고무 격벽으로 덮었다. 5분 동안 질소를 상기 용액을 통과시켰고, 그 후에 2 시간 동안 60°C의 오일배쓰에 담궜다. 일렉트로스프레이 매스 스펙트로미터(Electrospray Mass Spectrometry)에 따르면, 중합도 $n=5$ 이었다.

[0207] 실시예 3b: 실시예 3a의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0208] 실시예 3a의 폴리(아크릴산)(0.585 g의 용액, 0.304 g, 0.508 mmol의 마크로-RAFT 제제 함유), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(73 mg, 0.26 mmol), 소듐 하이드록사이드(83.4 mg, 2.09 mmol), 및 물(80.3 g)을 등근 바닥 플라스크에 첨가한 다음에, 그 플라스크를 고무 격벽으로 밀봉하였다. 상기 용액을 자기적으로 교반하고, 베를 질소(bubbled nitrogen) 스트림으로 15분 동안 탈산소화시켰다. 상기 플라스크를 60°C에서 오일배쓰에 담그고, 부틸 아크릴레이트를 첨가하기 시작하였다. 상기 첨가는 초기에 0.10 g 첨가하고, 이어서 2 시간 동안 1.00 g/h로 연속 공급하고, 이어서 추가의 3 시간 동안 5.97 g/h로 첨가하여 총 20.0 g(0.156 mol)을 첨가하였다. 단량체 공급을 중단한 후에 상기 반응물을 다른 한 시간 동안 반응이 진행되도록 하여 중합이 더 큰 전환에 도달하도록 하였다. 분자량(폴리스티렌 표준), 고체, 입자 크기(CHDF) 데이터가 아래의 표에 제공되어 있다.

반응 시간 (분)	고체 함량	\bar{M}_n (GPC)	\bar{M}_w (GPC)	수평균 입자 직경/nm (다분산도 지수)
30	0.79%	-	-	-
60	0.70%	-	-	-
90	1.27%	2632	3334	-
120	2.05%	5382	6063	-
150	3.03%	7713	8936	-
180	3.80%	10251	12326	43.1 (1.14)
210	4.38%	14202	16673	45.3 (1.22)
240	6.54%	20223	24740	50.6 (1.10)
270	8.10%	24216	31289	54.2 (1.10)
300	10.04%	29079	39240	56.9 (1.10)
330	11.56%	38212	53340	59.8 (1.10)
360	13.33%	46770	69817	60.3 (1.11)

[0209]

[0210] 실시예 3c: 실시예 3a의 설명에 따라 제조한 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제와, 개시제로서 포타슘 퍼설페이트를 이용한 폴리(부틸 아크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0211]

실시예 3a에서 설명한 과정에 따라 제조한 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제의 용액(0.601 g의 용액, 0.316 g, 0.528 mmol의 마크로-RAFT 제제 함유), 포타슘 퍼설페이트(73 mg, 0.27 mmol), 소듐 하이드록사이드(83 mg, 2.1 mmol) 및 물(80.8 g)을 등근 바닥 플라스크에 넣고, 그 플라스크를 고무 격벽으로 밀봉하였다. 상기 용액을 휘저어 섞어 상기 RAFT 제제를 분산시키고, 베를 질소 스트림으로 탈산소화하면서 자기적으로 교반하였다. 상기 플라스크를 60°C의 오일배쓰에 담그고, 부틸 아크릴레이트를 첨가하기 시작하였다. 0.10 g의 초기 첨가에 이어, 2 시간 동안 1.00 g/h로, 다음에 추가의 3시간 동안 5.97 g/h로 연속 공급하여 총 20.0 g(156 mmol)을 첨가하였다. 단량체 공급이 끝난 후에 다른 한 시간 동안 가열을 계속하여 전환을 최대화하였다.

[0212]

실시예 3d: 실시예 3의 2-{{(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}프로판산(15, $R^3=C_4H_9$)을 이용한, 중합도가 각각 $n=5$, $n=20$ 인 폴리(아크릴산)-블록-폴리(부틸 아크릴레이트) 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0213]

디옥산(15 g) 중의 2-{{(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}프로판산(15, $R^3=C_4H_9$)(1.13 g, 4.7 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(0.13 g, 0.47 mmol) 및 아크릴산(1.72 g, 23.8 mmol)의 용액을 50 mL 등근 바닥 플라스크에서 제조하였다. 이 용액을 자기적으로 교반하고, 5분 동안 질소를 살포한 다음에, 3 시간 동안 60°C에서 가열하였다. 이 기간의 말미에서, 부틸 아크릴레이트(12.04 g, 93.91 mmol)를 상기 플라스크에 첨가하고, 추가의 20 시간 동안 80°C에서 가열을 계속하였다. 그 결과 얻어지는 공중합체 용액은 52.5%의 고체를 함유하고 있었다.

[0214]

실시예 3e: 실시예 3d의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 미니에멀젼 중합에 의한 폴리(부틸 아크릴레이트)의 제조.

[0215]

실시예 3d의 폴리(아크릴산)-블록-폴리(부틸 아크릴레이트) 마크로-RAFT 제제 용액(7.60 g의 용액, 3.99 g, 1.2 mmol의 마크로-RAFT 제제 함유)을 100 mL 비커에서 부틸 아크릴레이트(24.5 g, 191 mmol) 및 물(46 g)과 혼합하고, 자기적으로 격렬히 교반하였다. 다음에, 이 혼합물에 소듐 하이드록사이드(0.25 g, 6.2 mmol)를 첨가하여, 백색 에멀젼을 형성하였다. 1 시간 동안 교반한 후에, 그 에멀젼을 30% 진폭에서, Vibra-Cell Ultrasonic Processor(Sonics and Materials, Inc.) 표준 탐침을 사용하여 7분 동안 초음파 처리하여, 백색 미니에멀젼을 얻었다. 이 미니에멀젼을 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(28 mg, 0.10 mmol)를 함유하는 100 mL 등근 바닥 플라스크로 옮겼다. 그 플라스크를 고무제 격벽으로 밀봉하고, 미니에멀젼을 자기적으로 교반하고 10분 동안 질소를 살포한 다음에, 3 시간 동안 오일배쓰에서 60°C에서 가열하였다. 가열 기간의 말미에서, 라텍스는 36% 고체를 함유하였고, 평균 입자 크기는 88 nm(HPPS)이었다.

[0216]

실시예 3f: 실시예 3의 2-{{(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}프로판산(15, $R^3=C_4H_9$)을 이용한, 중합도가 각각 $n=5$, $n=20$ 인 폴리(아크릴산)-블록-폴리스티렌 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0217]

2-{{(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}프로판산(15, $R^3=C_4H_9$)(0.666 g, 2.8 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜

탄산)(80 mg, 0.28 mmol) 및 아크릴산(1.02 g, 14.2 mmol)을 25 mL 등근 바닥 플라스크에서 디옥산(7.5 g)에 용해시켰다. 이 용액을 자기적으로 교반하고, 5분 동안 질소를 살포한 다음에, 3 시간 동안 60°C에서 가열하였다. 이 기간의 말미에, 상기 플라스크에 스티렌(5.9 g, 57 mmol)을 첨가하고, 추가의 20 시간 동안 80°C에서 가열을 계속하였다. 그 결과 얻어지는 공중합체 용액은 45% 고체를 함유하였다.

[0218] **실시예 3g: 실시예 3f의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 미니에멀젼 중합에 의한 폴리스티렌 라텍스의 제조.**

실시예 3h의 폴리(아크릴산)-블록-폴리스티렌 마크로-RAFT 제제 용액(4.7 g의 용액, 2.1 g, 0.86 mmol의 마크로-RAFT 제제를 함유)을 100 mL 비커에서 스티렌(5.04 g, 48 mmol) 및 물(45.5 g)과 혼합하고, 자기적으로 격렬하게 교반하였다. 이 혼합물에 소듐 하이드록사이드(0.17 g, 4.3 mmol)를 첨가하여 백색 에멀젼을 형성하였다. 1 시간 동안 교반한 후에, 상기 에멀젼을, 30% 진폭에서 Vibra-Cell Ultrasonic Processor (Sonics and Materials, Inc.) 표준 탐침을 사용하여 10분 동안 초음파 처리하여, 백색 미니에멀젼을 얻었다. 이 미니에멀젼을 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(15 mg, 0.052 mmol)를 함유하고 있는 50 mL 등근 바닥 플라스크로 옮기고, 그 플라스크를 고무제 격벽으로 밀봉하고, 용액을 10분 동안 질소를 살포하고, 자기적으로 교반한 다음에 3 시간 동안 60°C의 오일배쓰에서 가열하였다. 중합체 분자량 분포는 전환 함수로서 겔 투과 크로파토그래피(GPC, Waters HR4, HR3, HR2 칼럼, 테트라하이드로퓨란중의 5% 아세트산 용리액, 폴리스티렌 표준, 굴절 지수 검출 및 Polymer Laboratories Cirrus™ 소프트웨어를 갖춘 Shimadzu)에 의해 정하였다. 중합체의 다분산도가 항상 1.2 미만이면서 평균 분자량은 거의 직선적으로 증가하였는데, 이는 반응 중에 스티렌 중합이 마크로-RAFT 제제의 조절 하에 있다는 것을 나타낸다. 반응 기간의 말미에, 고체 함량은 12%이었고, 평균 입자 크기는 98 nm이었다.

[0220] **실시예 3h: 실시예 3f의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 미니에멀젼 중합에 의하여, 불포화 폴리에스테르와 공중합된 스티렌으로부터 라텍스의 제조.**

본 발명에서 사용된 불포화 폴리에스테르는 무수 말레산, 무수 프탈산 및 프로필렌 글리콜로부터 제조된 독점 재료(Dulux Australia)이고, 스티렌 중 66% 용액으로서 공급된다.

실시예 3f의 폴리(아크릴산)-블록-폴리스티렌 마크로-RAFT 제제 용액(4.77 g의 용액, 2.15 g, 0.86 mmol의 마크로-RAFT 제제 함유)을 100 mL 비커에서, 스티렌(5.4 g, 52 mmol), 불포화 폴리에스테르 수지(4.6 g, 스티렌 중의 66% 반응성 폴리에스테르) 및 물(40 g)과 혼합하고, 격렬하게 자기적으로 교반하였다. 이 혼합물에 소듐 하이드록사이드(0.18 g, 4.5 mmol)를 추가하여 백색 에멀젼을 형성하였다. 1 시간의 교반 후에, 상기 에멀젼을, 30% 진폭에서, Vibra-Cell Ultrasonic Processor (Sonics and Materials, Inc.) 표준 탐침을 사용하여 10분 동안 초음파 처리하여, 백색 미니에멀젼을 얻었다. 이 미니에멀젼을 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(20 mg, 0.070 mmol)를 함유하는 50 mL 등근 바닥 플라스크로 옮겼다. 그 플라스크를 고무제 격벽으로 밀봉하고, 10분 동안 질소를 상기 용액을 통해 통과시키면서 자기적으로 교반하였다. 다음에, 상기 플라스크를 3 시간 동안 60°C의 오일배쓰에 담궜다. 이 기간의 말미에서, 가열을 중지하고 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(12 mg, 0.043 mmol)의 다른 분액을 상기 플라스크에 첨가하였다. 그 용액을 추가의 5 분 동안 질소를 살포하였고, 온도를 70°C로 상승시켰으며, 추가의 3 시간 동안 가열을 재개하였다. 최종 라텍스는 23% 고체이었고, 평균 입자 크기는 137 nm(HPPS)이었다.

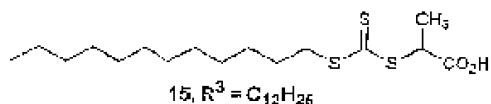
[0223] **실시예 3i: 실시예 3a의 설명에 따라 제조된 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제를 이용한 폴리(부틸 아크릴레이트)-블록-폴리스티렌 코어-쉘 에멀젼 폴리머의 제조.**

실시예 3a에서 설명한 과정에 따라 제조한 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제의 용액(0.639 g의 용액, 0.350 g, 0.59 mmol의 마크로 RAFT 제제 함유), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(0.081 g, 0.29 mmol) 및 소듐 하이드록사이드(0.094 g, 2.4 mmol)를 100 mL 등근 바닥 플라스크에서 물(80 g)에 용해시켰다. 그 플라스크를 고무제 격벽으로 밀봉하고, 상기 용액을 자기적으로 교반하고, 10분 동안 질소를 살포한 다음에, 60°C로 가열하였다. 다음에, 탈산소화된 부틸 아크릴레이트(10 g, 78 mmol)를 다음과 같이 세 단계로 3.5 시간에 걸쳐 시린지 펌프에 의해 첨가하였다. 초기에 0.1 g을 투여한 다음에, 2 시간에 걸쳐 2.0 g을 투여하고, 최종적으로 1.5 시간에 걸쳐 7.9 g을 투여하였다. 부틸 아크릴레이트 첨가를 종료한 후에 추가의 1 시간 동안 가열을 계속하였다. 이 기간의 말미에, 상기 반응물에 탈산소화된 스티렌(10 g, 96 mmol)을 첨가하였고, 온도를 75°C로 상승시켰으며, 추가의 20 시간 동안 가열을 계속하였다. 그 결과 얻어지는 라텍스는 21% 고체를 가졌으며 TEM 및 HPPS에 의해 측정된 평균 입자 크기는 50 nm이었다. 라텍스 입자의 코어-쉘 본성이 전자 현미경에 나타났다.

[0225] **실시예 3j: 실시예 3d의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 미니에멀젼 중합 및 후속되는 부틸 아크릴레이트의 느린 첨가에 관련되는 2단계 방법에 의한 폴리(부틸 아크릴레이트) 라텍스의 제조.**

[0226] 실시예 3d의 폴리(아크릴산)-블록-폴리(부틸 아크릴레이트) 마크로-RAFT 제제 용액(1.98 g의 용액; 1.04 g, 0.31 mmol의 마크로-RAFT 제제를 함유함), 부틸 아크릴레이트(5.67 g, 44.2 mmol), 물(50 g) 및 소듐 하이드록사이드(67 mg, 1.7 mmol)를 100 mL 비이커에서 혼합시키고, 1 시간 동안 격렬하게 자기적으로 교반하였다. 생성된 에멀젼을 30% 진폭에서 Vibra-Cell Ultrasonic Processor (Sonics and Materials, Inc.) 표준 탐침을 이용하여 2분간 초음파처리 하였다. 생성된 미니에멀젼을 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산) (63 mg, 0.22 mmol)을 함유하는 100 mL 등근바닥 플라스크로 옮겼다. 플라스크를 고무 격벽으로 밀봉하고, 자석을 이용하여 교반하고 10 분간 질소를 살포하고, 70°C의 오일배쓰에서 가열했다. 1시간 경과 후, 부틸 아크릴레이트(35.4 g, 276 mmol, 질소 살포에 의하여 탈산소화됨)를 시린지 펌프를 이용하여 2시간에 걸쳐 반응물에 첨가하였다. 부틸 아크릴레이트 첨가가 끝나고 1시간 더 가열하였다. 최종 라텍스는 고체 함량이 41%이고, 평균 입자 크기는 132nm(HPPS)이었다.

[0227] 실시예 4: 2-{[도데실설파닐]카르보노티오일]설파닐}프로판산(15, $R^3=C_{12}H_{25}$)의 합성.



[0228]

[0229] 도데칸티올(2.59 g, 12.5 mmol), 아세톤(40 mL), 및 테트라프로필암모늄 브로마이드(0.27 g, 0.10 mmol)을 물(5 mL)중의 소듐 하이드록사이드(0.50 g, 12.5 mmol) 용액에 첨가한다. 생성된 용액을 얼음배쓰에서 냉각하고, 카본 디설파이드(0.75 mL, 0.95 g, 12.5 mmol)로 처리하였다. 20분 후, 2-브로모프로판 산(1.91 g, 12.5 mmol)을 첨가하고, 그 혼합물을 12시간동안 주변 온도에서 교반하였다. 상기 용액을 1/4의 부피가 되도록 증발시키고, 2M 염산(50 mL)으로 천천히 산성화시킨 후, 물(150 mL)로 희석시켰다. 생성된 고체를 모아서, 에테르/경질유로부터 재결정화하여 노란색 결정(3.33 g, 76%)으로서 표제 화합물(15, $R^3=C_{12}H_{25}$)을 얻었다.

[0230] 실시예 4a: 실시예 4의 2-{[도데실설파닐]카르보노티오일]설파닐}프로판산(15, $R^3=C_{12}H_{25}$)을 이용한, 중합도 $n=5$ 인 폴리(아크릴 산) 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0231] 2-{[도데실설파닐]카르보노티오일]설파닐}프로판산(15, $R^3=C_{12}H_{25}$) (1.00 g, 2.86 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산) (82 mg, 0.29 mmol) 및 아크릴산(1.03 g, 14.3 mmol)을 등근바닥 플라스크에서 디옥산(4.0 g)에 용해시키고, 고무 격벽을 써웠다. 질소를 5분간 이 용액에 통과시킨 후 60°C의 오일배쓰에 2시간 동안 담근다. 1H nmr 스펙트로스코피 및 일렉트로스프레이 매스 스펙트로미트리(Electrospray Mass Spectrometry)로 중합도 $n=5$ 를 확인했다.

[0232] 실시예 4b: 실시예 4a의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0233] 실시예 4a의 폴리(아크릴 산)(1.07g의 용액, 0.36 g, 0.51 mmol의 마크로-RAFT 제제를 함유), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(73 mg, 0.26 mmol), 소듐 하이드록사이드(104 mg, 2.6 mmol) 및 물(80.0 g)을 등근바닥 플라스크에 첨가하고, 고무 격벽으로 밀봉하였다. 상기 용액을 자석 교반하고, 버블 질소 스트림으로 탈산소화시켰다. 플라스크를 60°C의 오일배쓰에 담그고, 부틸 아크릴레이트를 첨가하기 시작하였다. 상기 첨가는 0.10 g을 초기 첨가하고, 이어서 1.00g/h로 2시간 동안 계속 공급하고, 5.97g/h로 3시간 동안 더 공급하여 총 20.0 g(0.156 mol)을 첨가하였다. 중합이 높은 전환율에 도달하도록 단량체 공급이 중단된 후 한 시간 동안 반응을 진행시켰다. 생성된 라텍스는 19.1%의 고체를 포함하고, 라텍스 중합체는 $\bar{M}_n=57800$ 이고 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.79$ (폴리스티렌 표준)를 가졌다.

[0234] 실시예 4c: 실시예 4의 2-{[도데실설파닐]카르보노티오일]설파닐}프로판산(15, $R^3=C_{12}H_{25}$)에서 직접 폴리(부틸 아크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0235] 2-{[도데실설파닐]카르보노티오일]설파닐}프로판산(15, $R^3=C_{12}H_{25}$)(182 mg, 0.520 mmol) 및 수성 25% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액(223 mg, 0.614 mmol)을 등근 바닥 플라스크내의 물에 첨가하고, 그 혼합물을 혼들어 RAFT 시약을 용해시켰다. 이어서, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(76 mg, 0.27 mmol)을 첨가하고, 플라스크를 고무 격벽으로 덮고, 혼들었다. 상기 용액을 자기 교반하고, 버블 질소 스트림으로 15분간 탈산소화 시켰다.

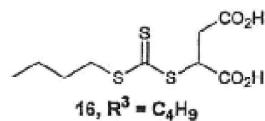
플라스크를 60°C 오일배쓰에 담그고, 부틸 아크릴레이트 첨가를 시작하였다. 초기 첨가(0.10 g)에 이어 1.00g/h로 2시간 동안, 그리고 이어서 5.97g/h로 3시간 동안 연속 공급하여 총 20.0 g(0.156 mol)을 첨가하였다. 중합이 높은 전환율을 달성하도록 단량체 공급의 중단 후 한 시간 동안 반응을 더 진행시켰다. 고체, 분자량(폴리스티렌 표준) 및 입자 크기(CHDF) 자료가 하기 표에 주어져 있다.

[0236]

반응 시간 (분)	고체 함량	\overline{M}_n (GPC)	\overline{M}_w (GPC)	수 평균 입자 지름/nm (다분산도 지수)
30	0.51%	344	379	-
60	0.58%	864	906	-
90	0.82%	1126	1193	-
120	1.39%	1987	2200	-
150	2.06%	3363	3643	-
180	2.81%	4790	5301	51.7(1.10)
210	3.95%	7181	8554	53.9(1.11)
240	7.69%	16876	23416	60.6(1.12)
270	12.93%	30679	59970	65.7(1.21)
300	18.22%	44845	103824	77.2(1.10)
330	20.74%	54378	121785	
360	21.87%	57295	141828	81.6(1.12)

[0237]

실시예 5: 2-{{(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산(16, $R^3=C_4H_9$)의 합성.



[0238]

[0239]

트리에틸아민(13.9 mL, 10.1 g, 100 mmol)을 에렌마이어(Erlenmeyer) 플라스크에서 테트라하이드로퓨란(20 mL)중의 부탄티올(9.00 g, 100 mmol)과 카본 디설파이드(12.6 g, 10.0 mL, 166 mmol)의 교반 용액에 주사기로 첨가하였다. 주변 온도에서 1시간 동안 반응물을 교반하고, 테트라하이드로퓨란(90 mL)중의 말레산(38.3 g, 330 mmol)의 교반 용액에 신속히 부었다. 에렌마이어 플라스크를 또한 말레산 용액에 첨가되는 더 많은 테트라하이드로퓨란(ca 총 10 mL)으로 세정하였다. 주변 온도에서 0.5 시간동안 반응물을 교반하고, 3M HCl(50 mL)을 함유하는 물(200 mL)에 봇고, 3:1(v/v) 에테르-디클로로메탄(250 mL)으로 추출하였다. 수성층을 일부 용해되지 않는 노란색 재료로부터 따라버리고, 이 재료를 추가의 3:1(v/v) 에테르-디클로로메탄(40 mL)으로 추출하였다. 두 유기 추출물을 결합시키고, 물(6x250 mL)로 세척하고, 상층이 더 이상 노란색이 아닐 때까지 0.5M 소듐 바이카보네이트 용액(7x50 mL)으로 추출하였다. 모아진 바이카보네이트 추출물을 디클로로메탄(2x70 mL)으로 세척하고, 전체 부피가 700 mL이 되도록 물로 희석하고, 강한 (자석) 교반 하에서 10M HCl로 산성화시켰다. 몇분 후 초기 유성 침전물을 응고되었다. 교반을 밤새 계속하였으며, 생성물을 여과에 의해 수집하고, 물로 완전히 씻은 후, 공기 건조하여 밝은 노란색의 미세 결정, 24.0 g, 85%로서 상기 표제 화합물(16, $R^3=C_4H_9$)을 얻었다.

[0240]

실시예 5a: 실시예 5의 2-{{(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산 (16, $R^3=C_4H_9$)을 이용한, 중합도 $n=5$ 의 폴리(아크릴산)마크로-RAFT 제제의 제조.

[0241]

작은 유리 바이알을 2-{{(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산(16, $R^3=C_4H_9$)(0.564 g, 2.00 mmol), 4,4'아조비스(4-시아노펜탄산)(32 mg, 0.01 mmol), 아크릴산(2.16 g, 30.0 mmol) 및 물(5.40 g)로 충전하였다. 작은 자석 교반 바를 넣고, 상기 바이알을 고무 격벽으로 막고, 교반하고, 15분간 질소를 살포하였다. 이어서 85°C에서 4시간동안 반응물을 교반하면서 가열한 후, 냉각하여 33% 고체를 함유하는 약간 점성이 있고 투명한 노란색 용액을 얻었다. 폴리(아크릴산)마크로-RAFT 제제의 분자량($\overline{M}_n = 1500$)은 1H nmr 스펙트럼으로부터 추정되었다.

[0242] 실시예 5b: 실시예 5a의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트-코-스티렌-코-아크릴산) 라텍스의 제조.

스테이지	재료	질량(g)	중량%	mmol
A	탈이온수	19.000	38.55	
	실시예 5a의 마크로-RAFT 제제의 용액	0.244	0.50	0.16
B	마크로-RAFT 제제 용액의 물 성분	0.488	0.99	
	4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(V-501)	0.025	0.05	0.08
C	탈이온수	5.000	10.14	
	25% 암모니아(13.4M)	0.163	0.33	2.4
D	부틸 아크릴레이트	3.060	6.21	23.9
	아크릴산	0.200	0.41	2.7
E	스티렌	2.820	5.72	27.1
	실시예 5a의 마크로-RAFT 제제의 용액	0.160	0.32	0.11
F	마크로-RAFT 제제 용액의 물 성분	0.320	0.65	
	탈이온수	3.000	6.09	
G	25% 암모니아(13.4M)	0.109	0.22	1.6
	부틸 아크릴레이트	7.650	15.52	59.8
H	스티렌	7.050	14.30	67.8
		49.289	100.00	

[0244] 자석 교반기 바와 스테이지 A를 포함하는 100mL의 동근바닥 플라스크를 고무 격벽으로 밀봉하고, 질소로 30분간 탈산소화 시킨 후, 평형이 되기 전 충분한 시간동안 85°C의 가열배쓰에 담궜다. 실시예 3a의 마크로-RAFT 용액을 포함하는 스테이지 B를 사전평형화된 반응 플라스크에 첨가하였다. 교반을 시작하고, 스테이지 C를 5분에 걸쳐 1 mL 분액으로 주사기로 첨가하였다. 0.5시간이 더 경과한 후, 스테이지 D(주사기를 통하여 20분 간격으로 0.5 mL 분액으로)와 스테이지 E(4시간에 걸쳐 깔데기로 적가)를 동시에 첨가하였다. 스테이지 E의 첨가가 종료된 후, 추가로 2시간동안 가열과 교반을 계속하였다. 생성된 라텍스는 39.0%의 고체이고, 라텍스 중합체는

$$\overline{M_w} / \overline{M_n} = 1.49, \quad \overline{M_n} = 66400(\text{폴리스티렌 표준})을 갖는다.$$

[0245] 실시예 5c: 실시예 5의 2-[(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐)숙신산 (16, $R^3=C_4H_9$)을 이용한 중합도 $n=15$ 인 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0246] 2-[(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐)숙신산(16, $R^3=C_4H_9$)(2.82 g, 10.0 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(0.28 g, 1.0 mmol), 아크릴산(10.8 g, 150 mmol) 및 물(41.8 g)을 자석 교반 막대를 포함하는 100mL의 동근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 고무 격벽으로 밀봉하고, 교반하고, 30분간 질소를 살포한 후, 가열하고 85°C에서 5시간동안 교반하였다. 생성된 노란색 용액은 24.6%의 고체를 가졌다. 폴리(아크릴산)마크로-

RAFT 제제의 분자량($\overline{M_n} = 1360$, 중합도 $n=15$ 에 대응) 및 반응하지 않은 단량체(<0.7%)를 1H nm 스펙트로스코피로 추정하였다.

[0247] 실시예 5d: 실시예 5c의 마크로-RAFT 시약을 이용한, 폴리(메틸 메타크릴레이트-코-스티렌-코-부틸 아크릴레이트-코-아크릴산) 라텍스의 제조.

스테이지	재료	질량(g)	mmols
A	탈이온수	211.45	
B	실시예 5c의 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제 (마크로-RAFT 제제에 있는 전체 산의 meq.)	10.85	1.96
			33.31
	4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(V-501)	0.254	0.81
	25% 암모니아(13.4M)	1.70	24.99mL

C	메틸 메타크릴레이트	22.754	227.31
	부틸 아크릴레이트	20.562	160.39
	스티렌	8.872	85.22
	아크릴산	2.050	28.43
	25% 암모니아(13.4M)	1.62	23.88mL
D	실시예 5c의 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제 (마크로-RAFT 제제에 있는 전체 산의 meq.)	6.95	1.26
	탈이온수		21.34
	25% 암모니아(13.4M)	30.450	
		1.09	16.00mL
E	메틸 메타크릴레이트	68.261	681.93
	부틸 아크릴레이트	61.686	481.17
	스티렌	26.616	255.67
F	탈이온수	10.500	
G	25% 암모니아(13.4M)	2.450	
H	삼차 부틸 페르벤조에이트(butyl perbenzoate)	0.165 드롭 (drop)	
I	소듐 에리토르베이트(sodium erythrobate)	0.240	
	DI수	7.200	
J	삼차 부틸 페르벤조에이트	0.165 드롭	
K	삼차 부틸 페르벤조에이트	0.165 드롭	
L	베발로이드 60	0.050 드롭	
M	액티사이드	1.000	
	탈이온수	2.900	
	합계	500.00	

[0249] 스테이지 A를 기계적 교반기 및 환류 응축기에 적합한 멀티-넥 탑을 갖는 500mL 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 질소로 30분간 탈산소화시키고, 평형이 되기전에 충분한 시간동안 80°C의 수조에 담궜다. 스테이지 B의 이동을 용이하게 하기 위하여 가열 개시 전에 주사기를 이용하여 분액(ca 5mL)을 제거하였다.

[0250] 스테이지 B를 작은 바이알에 구성하고, 바이알을 세정하기 위하여 스테이지 A의 분액을 이용하여 스테이지 A 플라스크에 첨가하였다.

[0251] 스테이지 C를 15분간 연동식 펌프를 통하여 첨가하였다. 플라스크의 구성물은 수분내에 흐려졌다.

[0252] 15분 후, 스테이지 D(1.5시간에 걸쳐)와 스테이지 E(3시간에 걸쳐)를 동시에 첨가하기 시작하였다. 단량체 공급라인을 스테이지 F로 세척하고, 이어서 스테이지 G를 첨가하였다. 반응물을 가열하고, 추가 30분동안 교반하였다.

[0253] 스테이지 H를 첨가하고, 스테이지 I를 45분에 걸쳐 공급하였다. 스테이지 J와 K를 15분의 간격으로 첨가하였다.

[0254] 상온에서 반응물을 냉각시키고, 스테이지 L과 M을 첨가하였다.

[0255] 생성된 라텍스는 40.1%의 고체를 포함하였다.

[0256] 실시예 5e: 실시예 5c의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(메틸 메타크릴레이트-코-부틸 아크릴레이트-코-트리플루오로에틸 메타크릴레이트-코-아크릴산) 라텍스의 제조.

스테이지	재료	질량(g)	MW	mmol
A	탈이온수	211.49		
B	실시예 5c의 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제 (마크로-RAFT 제제에 있는 전체 산의 meq.)	10.85	1362	1.96
	4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(V-501)			33.31
	25% 암모니아(13.4M)	0.254	312.5	0.81
		1.70	17	24.99 mL
C	부틸 아크릴레이트 [15-mer의 7x몰이 되도록 계산]	1.76	128.2	13.72
	TFEM [15-mer의 7x몰이 되도록 계산]	2.30	168	13.72

D	메틸 메타크릴레이트	31.004	100.1	309.74 g
	부틸 아크릴레이트	20.158	128.2	157.24 mL
	스티렌	0.000	104.1	0.00분
	아크릴산	2.050	72.1	28.43
	25% 암모니아(13.4M)	1.62	17	23.88
E	실시예 5c의 폴리(아크릴산) 마크로-RAFT 제제	6.95	1362	1.26
	(마크로-RAFT 제제에 있는 전체 산의 meq.)			21.34
	탈이온수	30.450		
	25% 암모니아(13.4M)	1.09	17	16.00
F	메틸 메타크릴레이트	93.013	100.1	929.21 mL
	부틸 아크릴레이트	60.474	128.2	471.72 분
G	탈이온수	10.500		
H	25% 암모니아(13.4M)	2.450		
I	삼차 부틸 폐르벤조에이트	0.165	6.3 드롭	
J	소듐 에리토르베이트	0.240		
	탈이온수	7.200		
K	삼차 부틸 폐르벤조에이트	0.165	6.3 드롭	
L	삼차 부틸 폐르벤조에이트	0.165	6.3 드롭	
M	베발로이드	0.050	1.9 드롭	
N	액티사이드	1.000		
	탈이온수	2.900		

[0258] 스테이지 A를 기계적 교반기 및 환류 응축기에 적합한 멀티-넥 탑을 갖는 500mL 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 30분 동안 질소로 탈산소화 시키고, 평형을 이루기에 충분한 시간동안 수조에 담궜다. 스테이지 B의 이동을 쉽게 하기 위하여 가열을 시작하기 전에 분액(ca 5mL)을 주사기로 제거하였다.

[0259] 스테이지 B를 작은 바이알에 구성하고, 바이알을 세정하기 위하여 스테이지 A의 분액을 이용하여 스테이지 A 플라스크에 첨가하였다.

[0260] 스테이지 C를 1분에 걸쳐 적가하고, 반응은 20분동안 이루어졌다.

[0261] 스테이지 D를 1시간에 걸쳐 연동식 펌프를 통하여 첨가하였다. 플라스크의 구성물은 수분 내에 흐려졌다.

[0262] 스테이지 E(1.5시간에 걸쳐)와 스테이지 F(3시간에 걸쳐)를 동시에 첨가하기 시작하였다. 단량체 공급 라인을 스테이지 G로 세척하고, 이어서 스테이지 H를 첨가하였다. 반응물을 30분동안 가열하고, 교반하였다.

[0263] 스테이지 I를 첨가하고, 스테이지 H를 45분에 걸쳐 공급하였다. 스테이지 K와 L를 15분 간격으로 첨가하였다.

[0264] 반응물을 상온으로 냉각시키고, 스테이지 M과 N을 첨가하였다.

[0265] 생성된 라텍스는 41.5%의 고체를 포함하였다.

[0266] 실시예 5f: 실시예 5e에서 제조된 RAFT 라텍스에 기초한 도료의 제조.

[0267]

스테이지	재료	증량부
A	탈이온수	3.65
	프로필렌 글리콜	1.60
	베발로이드 60	0.15
	아미노메틸 프로판올	0.14
	오로탄 731A	0.14
	테릭 460	0.70
B	트로녹스 CR-826	18.20
	오미카브 10	15.03
C	탈이온수	0.50
D	탈이온수	5.80

E	탈이온수	4.18
	로파크 울트라	8.33
	실시예 5d에서 얻은 라텍스	34.14
	베발로이드 60	0.02
	프록셀 GXL	0.08
	아미노 메틸 프로판올	0.09
F	프로필렌 글리콜	2.00
	나트로솔 플러스 330	0.30
G	택사놀	2.38
	코아솔	0.80
	베발로이드 60	0.31
H	아크리솔 RM-202NPR	0.28

[0268] 스테이지 A의 성분들을 적절한 크기의 용기에서 교반하면서 순서대로 첨가하였다. 스테이지 B의 성분들을 첨가하고, 20분간 고속으로 분산시켰다. 분산액 용기를 세척하기 위하여 스테이지 C와 D를 이용하면서, 합쳐진 스테이지 A와 B를 별도의 용기에 첨가하였다. 스테이지 E의 성분들을 미리 혼합하고, 교반하면서 혼합된 A-D에 첨가하고, 그 배합물을 20분간 더 교반하였다. 스테이지 G를 미리 혼합하고, 펜실(pencil) 스트림으로 첨가하였다. 스테이지 H로 도료를 최종적으로 조절하였다.

[0269] 실험용 도료는 고체의 무게가 51.5%, 고체의 부피는 37.7%이고, 안료의 부피 농도는 50.5%였다.

[0270] 비교를 위하여 시판되는 상업적으로 탁월한 품질의 인테리어 수성 흰색 도료와 함께 단일 밀봉 페널에 상기 도료를 나란히 가하였다. 비교가능한 필름 구조를 얻기 위하여 와이어 드로다운 바로 도료를 가하였다. 50°C에서 1시간 동안 도료를 전조시키고, 통상의 일상적 열룩을 두 필름에 가하고, 통상의 가정용 스프레이 클리너로 제거하기 전에 1시간 동안 방치하였다. 열룩은 친수성 타입, 예를 들면, 커피, 레드 와인, 수성 마커 및 더욱 소수성의 특징을 갖는 크레용, 오일 파스텔, 립스틱 및 그리스 등에서 선택되었다. 필름의 표면에 남아있는 열룩의 찌꺼기의 제거 정도를 기초로 기록하였다: 5=최고(완전히 제거된 경우), 0=최약(전혀 제거안됨).

[0271]

열룩	시판되는 대조군	실시예 5e
커피	3	3
레드 와인	2	3
수성 마커	5	5
크레용	1	3
오일 파스텔	5	5
립스틱	1	4
그리스	5	5

[0272] 마크로-RAFT 안정화제의 일부로 첨가된 불소첨가된 단량체를 함유하는 실시예 5e의 라텍스에 기초한 실시예 5f의 도료는 시판되는 대조군인 도료보다 열룩 내성면에서 우월함을 보여준다.

[0273] 실시예 5g: 실시예 5의 2-{{(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산 (16, $R^3=C_4H_9$)를 이용한, 중합도 $n=15$ 인 폴리(2-하이드록시에틸 아크릴레이트)마크로-RAFT 제제의 제조.

[0274] 50 mL 둥근바닥 플라스크에 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(0.16 g, 0.50 mmol), 2-{{(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산(16, $R^3=C_4H_9$)(1.41 g, 5.00 mmol), 2-하이드록시에틸 아크릴레이트(8.70 g, 75.0 mmol) 및 물(15.8 g)을 채웠다. 플라스크를 고무 격벽으로 덮고, 내용물을 질소로 30분간 탈산소화 하면서 자석을 이용하여 교반하였다. 플라스크를 85°C의 배쓰에 담그고, 4시간 동안 교반한 후, 물(15.0 g)을 더 추가하였다. 생성된 용액은 24.6%의 고체를 포함하였다. 1H nmr는 중합도가 $n=15$ 임을 나타냈으며, 반응하지 않은 약 1% 2-하이드록시에틸 아크릴레이트를 보여주었다.

[0275] 실시예 5h: 실시예 5g의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트-코-아크

릴산)라텍스의 제조

[0276]

스테이지	재료	질량(g)	중량(%)	mMoles
A	실시예 5g에서 얻은 폴리HEA 마크로-RAFT 제제	0.404	0.93	0.20
	마크로-RAFT 제제 용액의 물 성분	1.213	2.79	
	4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(V-501)	0.032	0.07	0.10
B	탈이온수	25.000	57.41	
C	부틸 아크릴레이트	1.920	4.41	15.00
	메틸 메타크릴레이트	1.920	4.41	19.20
D	부틸 아크릴레이트	6.400	14.70	50.00
	아크릴산	0.259	0.60	3.60
	메틸 메타크릴레이트	6.400	14.70	64.00
식 전체		43.549	100.00	

[0277]

자석 교반기 막대를 포함하는 3-목 둥근 바닥 플라스크에 스테이지 A 와 B를 채우고 질소로 0.5시간 동안 탈산소화 시킨 후, 85°C 배쓰에 담그고, 약 1.5시간에 걸쳐 Hirschberg 깔데기를 통하여 스테이지 C를 첨가하고 이어서 스테이지 D(사전에 탈산소화됨)를 약 4시간에 걸쳐 첨가하면서 교반하였다. 냉각 후, 작은 양의 응집물을 제거하여(60 μm 필터) 29.4% 고체의 안정된 라텍스를 얻었다.

[0278]

실시예 5i: 실시예 5의 2-{[(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산 (16, $\text{R}^3=\text{C}_4\text{H}_9$)을 이용한, 중합도 $n=10$ 을 가지며 2-하이드록시에틸 아크릴레이트와 메톡시PEG-7 메타크릴레이트의 공중합체에 기초한 마크로-RAFT의 제조.

[0279]

사토머(Sartomer) CD-550은 ^1H nmr로 측정할 때 평균 중합도가 $n=7$ 인 메톡시폴리(에틸렌 글리콜)의 메타크릴레이트 에스테르이다.

[0280]

50 mL 둥근바닥 플라스크를 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(0.16 g, 0.50 mmol), 2-{[(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산(16, $\text{R}^3=\text{C}_4\text{H}_9$)(1.41 g, 5.00 mmol), 2-하이드록시에틸 아크릴레이트(2.90 g, 25.0 mmol), 사토머 CD-550(10.2 g, 25.0 mmol) 및 물(22.0 g)로 채웠다. 플라스크를 고무 격벽으로 막고, 내용물을 질소를 이용하여 30분간 탈산소화 시키면서 자석을 이용하여 교반하였다. 이어서, 플라스크를 60°C 배쓰에 담그고, 4시간 동안 교반한 후, 물(22.0 g)을 더 첨가하였다. 생성된 용액은 24.4%가 고체이다. ^1H nmr은 반응되지 않은 2-하이드록시에틸 아크릴레이트가 3%이고, CD-550은 검출되지 않음을 보여주었다.

[0281]

실시예 5j: 실시예 5i의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트-코-아크릴산) 라텍스의 제조.

[0282]

스테이지	재료	질량	중량(%)	mMoles
A	실시예 5i의 올리(HEA-co-CD-550) 마크로-RAFT 제제	0.566	1.28	0.20
	마크로-RAFT 제제 용액의 물 성분	1.698	3.83	
	4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(V-501)	0.127	0.29	0.40
B	탈이온수	25.000	56.45	
C	부틸 아크릴레이트	1.920	4.34	15.00
	메틸 아크릴레이트	1.920	4.34	19.20
D	부틸 아크릴레이트	6.400	14.45	50.00
	아크릴산	0.259	0.59	3.60
	메틸 메타크릴레이트	6.400	14.45	64.00
식 전체		44.290	100.00	

[0283] 자석 교반기 바를 함유하는 3-목 등근바닥 플라스크에 스테이지 A와 B를 채우고, 질소로 0.5시간 동안 탈산소화시킨 후, 60°C 배쓰에 담그고, 약 1.5시간 동안 시린지 펌프를 통하여 (사전에 탈산소화된) 스테이지 C와 약 4시간 동안 (사전에 탈산소화된) 스테이지 D를 첨가하면서 교반하였다. 냉각 후, 작은 양의 응집물을 제거하여(60 μm 필터) 26.1% 고체의 안정된 라텍스를 얻었다.

[0284] 실시예 5k: 실시예 5의 2-[(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산 (16, $\text{R}^3=\text{C}_4\text{H}_9$)을 이용한, 전체적인 중합도 $n=10$ 을 가지며 2-하이드록시에틸 아크릴레이트와 메톡시PEG-11 메타크릴레이트의 공중합체에 기초한 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0285] 사토미 CD-552는 ^1H nmr로 측정할 때 평균 중합도가 $n=11$ 인 메톡시폴리(에틸렌 글리콜)의 메타크릴레이트 에스테르이다.

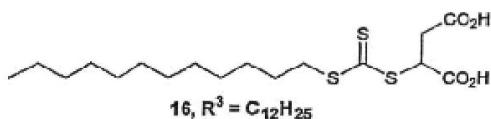
[0286] 50 mL 등근바닥 플라스크를 4.4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(0.16 g, 0.50 mmol), 2-[(부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산(16, $\text{R}^3=\text{C}_4\text{H}_9$)(1.41 g, 5.00 mmol), 2-하이드록시에틸 아크릴레이트(2.90 g, 25.0 mmol), 사토미 CD-552(14.6 g, 25.0 mmol) 및 물(29.0 g)로 채웠다. 플라스크를 고무 격벽으로 막고, 내용물을 질소를 이용하여 30분간 탈산소화시키면서 자석을 이용하여 교반하였다. 이어서, 플라스크를 85°C 배쓰에 담그고, 4시간 동안 교반한 후, 물(28.0 g)을 더 첨가하였다. 생성된 용액은 24.9%가 고체였다. ^1H nmr은 반응되지 않은 2-하이드록시에틸 아크릴레이트가 2%이고, CD-552는 검출되지 않음을 보여주었다.

[0287] 실시예 51: 실시예 5k의 마크로-RAFT 제제를 이용한, 폴리(부틸 아크릴레이트-코-메틸 메타크릴레이트-코-아크릴산) 라텍스의 제조.

스테이지	재료	질량(g)	중량(%)	mMoles
A	실시예 5k의 올리(HEA-co-CD-552) 마크로-RAFT 제제	0.742	1.65	0.20
	마크로-RAFT 제제 용액의 물 성분	2.226	4.95	
	4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(V-501)	0.127	0.28	0.40
B	탈이온수	25.000	55.56	
C	부틸 아크릴레이트	1.920	4.27	15.00
	메틸 메타크릴레이트	1.920	4.27	19.20
D	부틸 아크릴레이트	6.400	14.22	50.00
	아크릴산	0.259	0.58	3.60
	메틸 메타크릴레이트	6.400	14.22	64.00
식 전체		44.994	100.00	

[0289] 자석 교반기 바를 포함하는 3-목 등근 바닥 플라스크에 스테이지 A와 B를 채우고, 질소로 0.5시간 동안 탈산소화시킨 후, 70°C 배쓰에 담그고, 약 1.5시간 동안 시린지 펌프를 통하여 (사전에 탈산소화된) 스테이지 C와 약 4시간 동안 (사전에 탈산소화된) 스테이지 D를 첨가하면서 교반하였다. 냉각 후, 작은 양의 응집물을 제거하여(60 μm 필터) 23.4%가 고체인 안정된 라텍스를 얻었다.

[0290] 실시예 6: 2-[(도데실설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산(16, $\text{R}^3=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)의 합성



[0291]

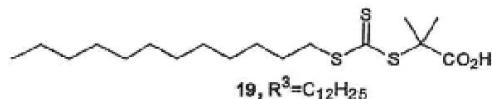
[0292] 트리에틸아민(13.0 mL, 9.4 g, 93 mmol)을 에렌마이어 플라스크내의 테트라하이드로퓨란(25 mL)중의 도데칸티올(20.2 g, 100 mmol)과 카본 디설파이드(12.6 g, 10.0 mL, 166 mmol)의 교반 용액에 주사기로 첨가한다. 주변 온도에서 1시간 동안 반응물을 교반하고, 테트라하이드로퓨란(90 mL)중의 말레산(38.3 g, 330 mmol) 교반 용액에 신속히 붓는다. 에렌마이어 플라스크를 또한 말레산 용액에 첨가되는 더 많은 테트라하이드로퓨란(약 총 10 mL)으로 세정한다. 주변 온도에서 0.5시간동안 반응물을 교반하고 3M HC1(50 mL)을 포함하는 물(200 mL)에

붓고, 3:1(v/v) 에테르-디클로로메탄(250 mL)으로 추출한다. 수성층을 일부 용해되지 않는 노란색 재료로부터 따라 버리고, 3:1(v/v) 에테르-디클로로메탄(40 mL)으로 추출하였다. 두 유기 추출물을 결합시키고, 물(4x250 mL)로 세척하고, 증발시켰다. 조 생성물을 에탄올(150 mL)에 용해시키고, 격렬하게 (자석을 이용하여) 교반하면서 물(1200 mL)에 천천히 첨가하였다. 교반을 밤새 계속하고, 생성물을 여과로 수거하고, 물로 완전히 씻은 후, 공기 건조하고, 소량의 에탄올을 포함하는 헥산으로부터 재결정화하여 노란 파우더, 30.2 g, 77%로서 상기 표제 화합물(16, $R^3=C_4H_9$)을 얻었다.

[0293] 실시예 6a: 유일한 안정화제로서 실시예 6의 변형되지 않은 2-{{(도데실설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산(16, $R^3=C_{12}H_{25}$)을 이용한 폴리(부틸 아크릴레이트)라텍스의 제조.

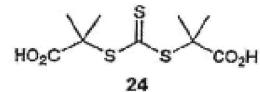
[0294] 2-{{(도데실설파닐)카르보노티오일]설파닐}숙신산(0.206 g, 0.522 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(73 mg, 0.26 mmol), 소듐 하이드록사이드(42 mg, 1.06 mmol) 및 물(80.5 g)을 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 고무 격벽으로 밀봉하였다. 상기 용액을 저어서 RAFT 제제를 분산시키고, 버블 질소 스트림으로 플라스크의 내용물을 탈산소화 시키면서 자석을 이용하여 교반하였다. 플라스크를 60°C의 오일배쓰에 담그고, 부틸 아크릴레이트의 첨가를 시작하였다. 상기 첨가는 초기 0.10 g의 첨가 후, 1.00g/h로 2시간 동안, 그리고 5.97g/h로 3시간 동안 연속 공급하여 전체 첨가량이 20.0 g(0.156 mmol)이 되도록 하였다. 중합이 높은 전환율에 도달하도록 하기 위하여 단량체의 공급이 중단된 후에도 한 시간 더 반응을 진행시켰다.

[0295] 실시예 7: 2-{{(도데실설파닐)카르보노티오일]설파닐}-2-메틸프로판산(19, $R^3=C_{12}H_{25}$)의 합성.



[0296] [0297] 아세톤(30 mL)중의 도데칸티올(12 mL, 50 mmol) 및 테트라프로필암모늄 브로마이드(0.54 g, 2.0 mmol)의 교반 용액을 50% 소듐 하이드록사이드 용액(4.2 g, 53 mmol)으로 처리하고, 아세톤(10 mL)중의 카본 디설파이드(2.4 mL, 50 mmol) 용액을 천천히 첨가하였다. 상기 고체가 대부분 용해되는 시간인 20분 동안 상기 혼합물을 교반하였다. 이어서, 클로로포름(6.0 mL, 25 mmol)을 첨가하고, 이어서 50% 소듐 하이드록사이드 용액(20 mL)과 고체 소듐 하이드록사이드(2.5 g, 62.5 mmol)를 첨가하였다. 플라스크를 수조에 두어서 열의 발생을 조절하였다. 2시간 경과 후, 상기 혼합물을 아세톤(50 mL)으로 희석하고 여과하였다. 모아진 고체를 아세톤(2x25 mL)으로 세척하였다. 합쳐진 여과액과 세척액을 감압하에서 거의 건조되도록 증발시킨 후, 물(200 mL)로 희석하고, 농축 염산으로 pH<1로 산성화시켰다. 침전물을 모으고, 물(2x30 mL)로 세척하고, 건조시켰다. 생성된 고체를 50:50 에테르/경질 유(200 mL)에 용해시키고, 거의 건조하도록 증발시켰다. 경질 유(50 mL)를 첨가하고, 생성된 용액을 4°C에서 밤새 보관하여 생성물을 결정화하였다. 노란색 결정(5.31 g, 29%)으로서 원하는 트리티오카보네이트(19, $R^3=C_{12}H_{25}$)를 얻었다.

[0298] 실시예 8: 2,2'-(티옥소메틸렌)디(설파닐)비스(2-메틸프로판산)(24)의 합성.



[0299] [0300] 이 화합물은 Lai, J. T.; Filla, D.: Shea, R. Macromolecules 2002, 35, 6754의 과정에 따라 제조되었고, 미세한 노란색 분말로 얻어졌다.

[0301] 실시예 8a: 실시예 8의 2,2'-(티옥소메틸렌)디(설파닐)비스(2-메틸프로판산)(24)을 이용한, 두개의 친수성의 말단을 갖고 중합도가 $n=10$ 인 폴리(아크릴산)마크로-RAFT 제제의 제조.

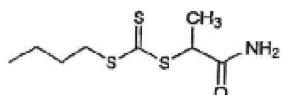
[0302] 2,2'-(티옥소메틸렌)디(설파닐)비스(2-메틸프로판산)(22)(0.150 g, 0.532 mmol), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(30 mg, 0.11 mmol), 아크릴산(0.388 g, 5.38 mmol), 소듐 하이드록사이드(42.5 mg, 1.06 mmol), 물(2.00

g) 및 디옥산(1.00 g)을 10mL 등근바닥 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 고무 격벽으로 밀봉하고, 내용물이 용해되도록 저어 주었다. 생성된 용액에 5분 동안 질소를 통과시켜 탈산소화시켰다. 이어서, 플라스크를 60°C 오일배쓰에 담그고, 중합을 2시간 동안 진행시켰다.

[0303] 실시예 8b: 실시예 8a의 마크로-RAFT 제제를 이용한 폴리(부틸 아크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0304] 실시예 8a의 폴리(아크릴산) 용액(1.76 g의 용액, 0.262 g, 0.262 mmol의 마크로-RAFT 제제를 함유), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산)(71 mg, 0.25 mmol), 소듐 하이드록사이드(83 mg, 2.1 mmol) 및 물(80.3 g)을 등근바닥 플라스크에 넣고, 고무 격벽으로 밀봉하였다. 상기 용액을 저어서 RAFT 제제를 분산시킨 후, 자석을 이용하여 교반하고, 버블 질소 스트림으로 탈산소화 시켰다. 상기 플라스크를 60°C의 오일배쓰에 담그고 부틸 아크릴레이트의 첨가를 시작하였다. 처음에 0.10 g 첨가 후, 1.00g/h로 2시간 동안, 그리고 5.97g/h로 3시간 동안 연속 공급하여 전체 첨가량이 20.0 g(0.156 mmol)이 되도록 하였다. 단량체의 첨가가 종료된 후, 추가로 한 시간 더 가열하였다.

[0305] 실시예 9: 2-아미노-1-메틸-2-옥소에틸 부틸 트리티오카보네이트(25, $R^3=C_4H_9$)의 합성.



25, $R^3=C_4H_9$

[0306] 아세톤(230 mL), 테트라프로필암모늄 브로마이드(1.86 g, 6.67 mmol) 및 부탄티올(9.3 mL, 7.8 g, 8.8 mmol)을 물(12 mL)중의 소듐 하이드록사이드(3.5 g, 88 mmol) 용액에 첨가하고, 상기 혼합물을 20분 동안 밀봉된 플라스크에서 교반하였다. 카본 디설파이드(5.7 mL, 7.2 g, 95 mmol)를 첨가하고, 용액을 20분간 더 교반하였다. 2-브로모프로피온아미드(13.3 g, 87.5 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 14시간동안 두었다. 2M 염산(50 mL)으로 반응물을 산성화시키고, 감압하에서의 증발에 의하여 부피를 약 100 mL로 감소시켰다. 잔류물을 물(400 mL)로 희석하고, 에틸 아세테이트(400 mL)로 추출하였다. 유기층을 물(100 mL) 및 포화 소듐 클로라이드(100 mL)로 세척하고, 소듐 설페이트로 건조하고, 감압하에서 건조하도록 증발시켰다. 잔류물을 에테르(200 mL)와 경질 유(150 mL)에 용해시키고, 실리카 젤로 3/4이 채워진 10cm 지름의 Buchner 칼데기를 통과시켰다. 여과액을 약 1/2의 부피로 농축시켜, 노란색 결정의 크롭(crop)으로 상기 표제 화합물을 얻었다. 실리카 젤을 에틸 아세테이트로 씻고, 이어서 결정의 제 1 크롭에서 얻은 모액과 결합하였다. 생성된 용액을 감압 하에서 증발시켜 건조시키고, 에테르/경질 유를 이용한 크로마토그래피에 의하여 부분적으로 정제하였다. 에테르/경질 유로부터의 재결정화에 의해 트리티오카보네이트(3.76 g, 18%)의 제 2 크롭을 얻었다. 에테르/경질 유(17.5 g, 84%)로부터 합쳐진 크롭을 재결정화하여 분석학적으로 순수한 샘플을 얻었다.

[0308] 실시예 9a: 실시예 9의 2-아미노-1-메틸-2-옥소에틸 부틸 트리티오카보네이트(25, $R^3=C_4H_9$)를 이용한, 중합도 $n \approx 15$ 인 폴리아크릴아미드 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0309] 2-아미노-1-메틸-2-옥소에틸 부틸 트리티오카보네이트(25, $R^3=C_4H_9$)(0.556 g, 2.34 mol), 2,2'-아조비스{2-메틸- N -[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드}(97 mg, 0.024 mmol), 아크릴아미드(2.50 g, 35.2 mmol), 디옥산(15.2 g) 및 물(5.01 g)을 10mL 등근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 등근 바닥 플라스크를 고무 격벽으로 막고, RAFT 제제를 용해시키기 위하여 저어주고, 생성된 용액을 5분 동안 질소 기포를 통과시켜서 탈산소화시켰다. 중합이 일어나도록 플라스크를 다시 60°C의 오일배쓰에 2시간 동안 담근 후, 추가로 2시간 동안 85°C에 담궜다.

[0310] 실시예 9b: 실시예 9a의 폴리아크릴아미드 마크로-RAFT 제제를 이용한, 비이온적으로 안정화된 폴리(부틸 아크릴레이트)의 제조.

[0311] 실시예 9a의 폴리아크릴아미드 마크로-RAFT 제제 용액(4.40 g의 용액, 마크로 RAFT 제제를 0.524 mmol 함유), 2,2'-아조비스{2-메틸- N -[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드}(0.105 g, 0.257 mmol), 소듐 클로라이드(0.153 g, 2.62 mmol) 및 물(80.0 g)을 등근 바닥 플라스크에 첨가하고, 고무 격벽으로 밀봉하였다. 상기 용액을 저어서 RAFT 제제를 분산시킨 후, 플라스크의 내용물들을 버블 질소 스트림으로 탈산소화시키면서 자석을 이용하여 교반하였다. 플라스크를 75°C의 오일배쓰에 담그고, 부틸 아크릴레이트 첨가를 초기

0.10 g으로 시작하여, 이어서 1.00g/h로 2시간, 5.97g/h로 3시간 동안 연속 공급하여, 전체 첨가량이 20.0 g(0.156 mol)이 되도록 하였다. 중합이 높은 전환율에 도달하도록 하기 위하여 단량체의 공급이 종료된 후 1시간 동안 계속하여 가열하였다.

[0312] 실시예 9c: 실시예 9의 2-아미노-1-메틸-2-옥소에틸 부틸 트리티오카보네이트(25, $R^3=C_4H_9$)를 이용한, 중합도가 각각 $n=25$ 및 $n=13$ 인 폴리(아크릴아미드)-블록-폴리스티렌 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0313] 50 mL 등근 바닥 플라스크에 있는 디옥산(10 g)과 물(3.1 g)중의 2-아미노-1-메틸-2-옥소에틸 부틸 트리티오카보네이트(0.233 g, 0.983 mmol), 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드}(0.042 g, 0.102 mmol) 및 아크릴아미드(1.87 g, 25.1 mmol)의 용액을 자석을 이용하여 교반하고, 5분간 질소를 살포하였다. 이어서 플라스크를 80°C에서 1.5시간 동안 가열하였다. 가열 후, 스티렌(2.02 g, 19.4 mmol)을 플라스크에 첨가하고, 80°C에서 20시간 동안 더 가열하였다. 생성된 공중합체 용액은 19.7%의 고체를 가졌다.

[0314] 실시예 9d: 실시예 9c의 폴리(스티렌-코-디비닐벤젠) 혼탁 중합체의 제조.

[0315] 초음파배쓰를 이용하여 250mL 병에 있는 스티렌(41.3 g, 0.40 mol) 및 디비닐벤젠(0.58 g, 4.5 mmol)에 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(0.48 g, 2.9 mmol)을 용해시켰다. 투명 용액이 얻어지면, 실시예 9c에서 얻은 디블록 공중합체 용액(1.7 g의 용액; 0.33 g, 0.098 mmol의 마크로-RAFT 제제를 함유) 및 물(157 g)을 첨가하고, 상기 혼합물을 10분에 걸쳐 간헐적으로 강하게 흔들었다. 얻어진 조분산액을 5분동안 15,000psi에서 작동하는 Avestin Emulsiflex C50 호모게나이저를 통하여 재순환시켰다. 생성된 애밀전을 250 mL 등근 바닥 플라스크로 이동시키고, 5분간 질소를 살포하고, 138rpm에서 오버헤드 교반기로 교반하고, 수조에서 70°C로 가열하였다. 반응은 21시간 동안 상기 교반 속도와 온도에서 그리고 질소 블랭킷 하에서 계속되었다. (광학현미경으로 측정하면) 실질적으로 1 내지 10 μ m의 범위에 있는 입자 크기를 갖는 입자의 분산액이 얻어졌다.

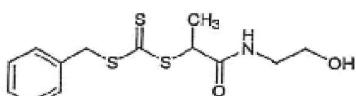
[0316] 실시예 9e: 실시예 9의 2-아미노-1-메틸-2-옥소에틸 부틸 트리티오카보네이트(25, $R^3=C_4H_9$)를 이용한, 중합도 $n=5$ 를 갖는 폴리(N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트) 마크로-RAFT 제제의 제조.

[0317] 2-아미노-1-메틸-2-옥소에틸 부틸 트리티오카보네이트(25, $R^3=C_4H_9$)(0.288 g, 1.21 mmol), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디하이드로클로라이드(34 mg, 0.13 mmol), N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)(0.956 g, 6.09 mmol), 디옥산(2.25 g) 및 물(2.24 g)을 10 mL 등근바닥 플라스크에 첨가하였다. 플라스크를 고무격벽으로 씌우고, 저어서 RAFT 제제를 용해시키고, 상기 용액을 5분 동안 질소 기포를 통과시켜 탈산화시켰다. 이어서, 플라스크를 2.5시간 동안 60°C의 오일배쓰에 담궈서 중합 반응을 진행시켰다.

[0318] 실시예 9f: 실시예 9e의 폴리DMAEMA 마크로-RAFT 제제를 이용한, 양이온적으로 안정화된 폴리(부틸 아크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0319] 실시예 9e에서 얻은 폴리DMAEMA 마크로-RAFT 제제 용액(2.47 g의 용액, 마크로-RAFT 제제를 0.52 mmol 함유), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디하이드로클로라이드(71 mg, 0.26 mmol), 32% 염산(0.210 g, 1.84 mmol) 및 물(80.1 g)을 등근 바닥 플라스크에 넣고, 고무 격벽으로 밀봉한 후, 저어서 RAFT 제제를 분산시켰다. 이어서, 버블 질소 스트림으로 탈산소화시키면서, 생성된 용액을 자석을 이용하여 교반시켰다. 플라스크를 60°C의 오일배쓰에 담그고, 부틸 아크릴레이트를 첨가하기 시작하였다. 초기에 0.10 g 첨가한 후, 이어서, 1.00g/h로 2시간, 5.97g/h로 3시간 더 연속하여 공급하여 총 20.0 g(0.156 mol)을 첨가하였다. 중합이 높은 전환율에 도달하도록 하기 위하여 단량체의 공급이 종료된 후에도 1시간 동안 가열을 계속하였다.

[0320] 실시예 10: 벤질 2-[(2-하이드록시에틸)아미노]-1-메틸-2-옥소에틸 트리티오카보네이트의 합성.



[0321] 물(5 mL)중의 소듐 하이드록사이드(1 g, 25 mmol) 용액을 아세톤(70 mL)에 첨가하고, 이어서 교반하면서 테트라프로필암모늄 브로마이드(0.53 g, 20 mmol)를 첨가한 후, 벤질 메르캅탄(3.11 g, 25 mmol, 2.94 mL)을 첨가하였다. 20분 후, 카본 디설파이드(2.12 g, 27.5 mmol, 1.76 mL)를 적가하자, 연노란색으로 착색되었다. 생성된 용액을 15분 동안 추가로 교반한 후, 2-브로모프로판산(3.83 g, 25 mmol, 2.26 mL)을 적가하고, 전체 용액을 17

시간 동안 교반하였다. 흐린 노란색 혼합물을 얻을 때까지 아세톤 및 과량의 카본 디설파이드를 고도의 진공상태에서 제거하였다. 이것을 물(100 mL)로 희석하고, 2M HCl로 산성화시켰다. 생성된 노란색 오일을 에테르내로 추출시키고, 모은 추출물을 건조(Na_2SO_4)시키고, 용매를 고도의 진공하에서 제거하였다. 잔류한 점성 액체를 증류(80°C/0.13Pa, Kugelrohr)하여 반응하지 않은 2-브로모프로판산을 제거하여, 방치시 고형화하는 점성 오일로서 2-[벤질설파닐]카르보노티오일설파닐프로판산(3.71 g, 54%)을 얻었다. 이 화합물(13.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란(40 mL)에 용해시키고, 고체인 1,1'-카보닐디이미다졸(2.64 g, 16.3 mmol) 일부씩으로 처리한 후, CO_2 의 방출이 중지될 때까지 전체를 30분간 상온에서 교반하였다. 이어서 생성된 용액을 -50°C로 냉각시키고, 에탄올아민(1.00 g, 16.3 mmol, 0.98 mL)을 적가하였다. 반응한 혼합물을 상온으로 가온하면서 밤새 교반하였다. 테트라하이드로퓨란을 고도의 진공하에서 제거하고, 이종의 잔류물을 에틸 아세테이트(80 mL)에서 용해시키고, 물(2x40mL)로 씻었다. 유기층을 건조(Na_2SO_4)시키고, 고도의 진공에서 증발시켜 오렌지색 액체를 얻어 이를 실리카 (에틸 아세테이트) 상에서 플래시 크로마토그래피를 하였다. 생성물은 노란색 오일(0.91 g, 21%)이었다. 헥산/에테르로 분쇄하여 미세하고 연한 노란색 분말(0.69 g)의 상기 표제 화합물을 얻었다.

[0323] 실시예 11: 3-[(tert-부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐프로판산의 합성



[0324]

[0325] 물(5 mL)중의 소듐 하이드록사이드(1.0 g, 25 mmol) 용액을 아세톤(70 mL)에 첨가하고, 이어서 교반하면서 테트라프로필암모늄 브로마이드(0.53 g, 20 mmol) 및 이어서 tert-부틸 메르캅탄(2.26 g, 25 mmol, 2.82 mL)을 교반하면서 첨가하여 흰색의 침전물을 형성시켰다. 20분 후, 카본 디설파이드(2.12 g, 27.5 mmol, 1.67 mL)를 적가하여, 침전물이 천천히 없어지도록 하고 오렌지색 용액을 형성시켰다. 생성된 용액을 40분 동안 추가로 교반한 후, 2-브로모프로판산(3.83 g, 25 mmol, 2.26 mL)를 적가하고, 전체를 18시간 동안 교반하였다. 아세톤 및 과량의 카본 디설파이드를 고도의 진공하에서 제거하여 오렌지색 오일을 얻었다. 이것을 물(100 mL)로 희석하여, pH 4의 수용액을 얻었다. 이것을 에테르로 추출하고, 합쳐진 추출물을 건조(Na_2SO_4)시키고, 용매를 고도의 진공에서 제거하였다. 잔류 잔존물인 점성의 오렌지색 오일을 액체 질소에서 동결시키고, 고체 덩어리가 발생하도록 20시간 동안 냉동상태로 보관한다. 상기 고체를 2시간 동안 교반하면서, 헥산을 이용하여 분쇄하고, 이어서 여과하고, 더 많은 헥산으로 세척한다. 노란색 고체(2.06 g, 35%)로서 상기 표제 화합물을 얻었다.

[0326] 실시예 11a: 실시예 11의 3-[(tert-부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐프로판산에서 직접 폴리(부틸 아크릴레이트) 라텍스의 제조.

[0327] 3-[(tert-부틸설파닐)카르보노티오일]설파닐프로판산 (0.123 g, 0.517 mmol), 트리에틸암모늄 하이드록사이드 (0.187 g, 0.512 mmol)의 25% 수용액 및 물(80.5 g)을 100 mL 둥근바닥 플라스크에 넣고, 5시간 동안 초음파 배쓰에서 초음파 처리하여, RAFT 제제를 용해시켰다. 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산) (83 mg, 0.30 mmol)을 플라스크에 넣고 고무 격벽으로 밀봉한 후, 개시제를 분산시키기 위하여 젓아주었다. 생성된 용액을 5분 동안 버블 질소 스트림으로 탈산소화 시키면서, 자석을 이용하여 교반하였다. 플라스크를 60°C 오일배쓰에 담그고, 부틸 아크릴레이트의 첨가를 시작하였다. 처음에 0.10 g 첨가한 후, 1.00g/h로 2시간, 이어서, 5.97g/h로 3시간 동안 계속하여 공급하여 전체 첨가량을 20.0 g(0.156 mol)로 하였다. 중합이 높은 전환율에 도달하도록 하기 위하여 단량체의 공급이 종료된 후 1시간동안 가열을 계속하였다.

[0328] 본 명세서의 종래 기술에 대한 기재는 상기 종래 기술이 오스트레일리아에서 공지 기술의 일부를 형성한다는 것을 인정하거나, 제안하는 것은 아니다.

[0329] 본 명세서 및 특허청구범위에 있어서, 문맥에서 특별히 다르게 요구하지 않는다면, "포함한다", "포함하는" 등의 의미는 기재된 정수, 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹들을 포함하는 것을 의미하며, 다른 정수나 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹을 제외하는 것을 의미하는 것은 아니다.

[0330] 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 여기에 서술된 발명은 본 명세서에서 특별히 한정된 것 외에 다양한 변형 및 수정이 가능하다는 것을 인식할 것이다. 본 발명은 본 발명의 범위 및 사상에 포함되는 그러한 모든 변형 및 수정을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 또한 본 발명의 명세서에서 개별적으로, 또는 총괄적으로 언급되거나 지적된 모든 단계들, 특징들, 조성물 및 화합물들을 포함하고, 두개 이상의 상기 단계들 및 특징들 각각 및 모든 조합들을 포함한다.