

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 4/34

(11) 공개번호 특1999-0077226
(43) 공개일자 1999년10월25일

(21) 출원번호	10-1998-0705368	(87) 국제공개번호	WO 1997/26283
(22) 출원일자	1998년07월14일	(87) 국제공개일자	1997년07월24일
번역문제출일자	1998년07월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/15898		
(86) 국제출원출원일자	1996년10월03일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 브라질 캐나다 일본 대한민국 멕 시코		
(30) 우선권주장	8/586,262 1996년01월16일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캠페니 그레이스 스티븐 에스. 미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030		
(72) 발명자	드럼라이트 레이 이. 미국 미시간주 48640 미들랜드 이스트 올손 로드785 터부르에겐 로버트 에이치. 미국 미시간주 48657 샌포드 노스 베리티 로드 4514 프리디 두안 비. 미국 미시간주 48642 미들랜드 트래비스 코오트 3207 코스터 로버트 에이. 미국 미시간주 48640 미들랜드 윌리 레인 50		
(74) 대리인	이병호		

심사청구 : 없음

(54) 유리 라디칼 중합방법

요약

본 발명은 유리 라디칼 중합반응을 수행할 수 있는 단량체를 유리 라디칼 중합반응을 개시하기에 충분한 온도에서 디라디칼 개시제(여기서, 당해 디라디칼 개시제는 폐환되어 디라디칼을 형성하는 C-C 불포화 부위를 포함한다)와 접촉시킴을 포함하는, 유리 라디칼 중합반응을 진행할 수 있는 단량체의 중합방법에 관한 것이다.

명세서

본 발명은 유리 라디칼 중합방법에 관한 것이다.

비닐 단량체의 유리 라디칼 중합반응은 전형적으로 과산화물 또는 아조 화합물을 사용하여 개시한다[참조: Adv. Polym. Sci., 111, 63 (1994) by D.B. Priddy]. 과산화물은 위험한 물질로 공지되어 있고 통상적으로 점액화제(phlegmatizer)로 공지되어 있는 불활성 화합물을 사용하여 더 안전하게 취급하기 위해 희석시킨다[참조: 프리디(Priddy) 등의 미국 특허 제5,347,055호]. 불행하게도, 이러한 점액화제는 최종적인 중합체 생성물을 오염시킬 수 있다. 아조 개시제는 매우 비효율적이고 생성된 중합체에 잠재적으로 독성 잔기를 남긴다.

디라디칼 개시제는 고분자량 비닐 중합체를 수득하기 위하여 유리 라디칼 중합반응에서 이전부터 사용되어 왔다[참조: Collect Czech. Chem. Commun. 38:1343 by Borsig et al.]. 보르지그(Borsig) 등에 따라, 동일한 단량체 전환율에서 모노라디칼 개시제를 사용하는 방법과 비교하면 디라디칼 개시제를 사용하는 중합방법으로 고분자량 폴리메틸메타크릴레이트를 수득한다. 그러나, 보고된 중합속도는 디라디칼 개시제를 사용하는 중합반응에서보다 느리다.

디라디칼 개시제로서 사이클릭 피나콜 에테르를 사용하는 기타 유리 라디칼 중합방법은 크리벨로(Crivello) 등의 미국 특허 제4,675,426호에 기재되어 있다. 그러나, 이러한 개시제는 또한 모노라디칼 개시제와 비교하면 낮은 중합 속도가 낮다.

디라디칼 개시제는 또한 공여체-수용체 치환된 사이클로프로펜으로부터 형성된다[참조: Polym. Bull 25:537 and Macromol. 24:2485, by Hall et al.]. 그러나, 이러한 개시제를 사용하여 제조한 폴리스티렌은 디라디칼의 자가중결 반응에 기여할 수 있는 저분자량 부분을 포함하는 이형 분자량 분포를 갖는다.

과산화물은 또한 디라디칼 또는 다관능가 개시제로서 사용되어 왔다. 그러나, 다관능가 과산화물 개시제에서 과산화물 관능 그룹이 증가할수록 효율이 감소함을 발견하였다[참조: Advances in Polymer Science, Vol.111 'Recent Advances in Styrene Polymerization', by D.B. Priddy, pages 105-108].

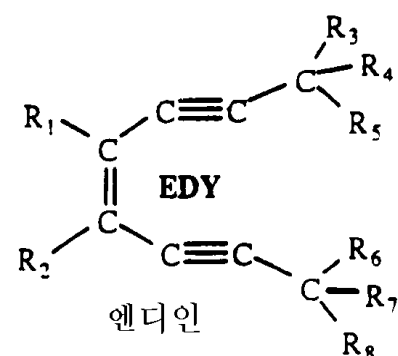
따라서, 더 안전하게 취급하기 위하여 희석시킬 필요가 없는 디라디칼 개시제를 사용하는 방법을 수득하는 것이 바람직하고 효율이 높고 중합속도가 빠른 유리 라디칼 중합반응을 개시하는 것이 바람직하다.

본 발명은 유리 라디칼 중합반응을 개시하기에 충분한 온도에서 유리 라디칼 중합반응을 수행할 수 있는 단량체를 디라디칼과 접촉시킴을 포함하는, 유리 라디칼 중합반응을 수행할 수 있는 단량체의 중합방법으로써, 당해 디라디칼 개시제는 유리 라디칼 중합반응 조건하에서 폐환되어 디라디칼을 형성하는 C-C 불포화 부위를 포함한다.

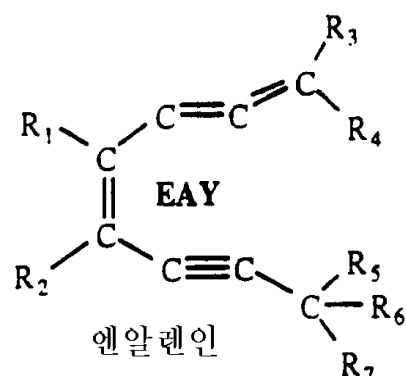
본 발명의 유리 라디칼 중합방법은 더 안전하게 취급하기 위하여 희석시킬 필요가 없고 효율이 높고 중합속도가 빠른 유리 라디칼 중합반응을 개시하는 디라디칼 개시제를 사용한다.

본 발명의 방법에 유용한 디라디칼 개시제는, 개시제가 충분한 온도로 가열되면 개시제가 폐환되어 디라디칼을 형성하는 다수의 C-C 불포화 부위를 포함하는 화합물이다. 이러한 디라디칼 개시제의 예는 엔디인, 엔인 알렌, 엔디알렌, 엔인쿠물렌, 엔알렌쿠물렌, 사이클릭 디인 및 기타의 이러한 불포화 화합물을 포함하지만 이로써 한정되지는 않는다. 엔디인 화합물은 하나 이상의 이중 C-C 결합과 둘 이상의 삼중 C-C 결합을 포함한다. 엔인 알렌 화합물은 하나 이상의 이중 C-C 결합 및 하나 이상의 삼중 C-C 결합 및 하나 이상의 알렌 그룹을 포함한다(여기서, 두 개의 이중 C-C 결합은 서로 인접한다). 엔디알렌 화합물은 하나 이상의 이중 C-C 결합과 둘 이상의 알렌 그룹을 포함한다. 엔인쿠물렌 화합물은 하나 이상의 이중 C-C 결합, 하나 이상의 삼중 C-C 결합 및, 세 개 이상의 인접한 이중 결합의 쇠인 하나 이상의 쿠물렌 쇠를 포함한다[참조: Grant & Hackh's Chemical Dictionary 5th Edition, 1987]. 엔알렌쿠물렌 화합물은 하나 이상의 이중 C-C 결합, 하나 이상의 알렌 그룹 및 하나 이상의 쿠물렌 쇠를 포함한다. 사이클릭 디인 화합물은 한 구조내에 둘 이상의 삼중 C-C 결합을 포함한다. 충분한 온도로 가열하는 경우 폐환되어 디라디칼을 형성하도록 하는 C-C 불포화의 자리가 위치하는 한 이러한 화합물은 또한 불포화 부위, 전자 구인성 그룹(electron withdrawing group), 알킬 그룹, 관능 그룹 또는 한 구조물의 기타 부위를 포함할 수 있다. 통상적인 디라디칼 개시제는 다음 화학식으로 예시한다:

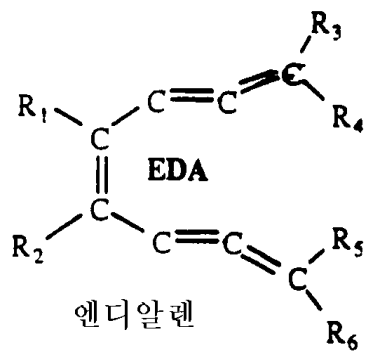
화학식 I



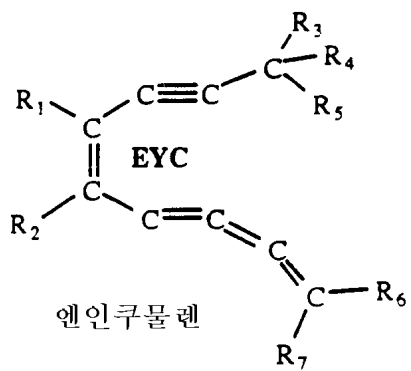
화학식 II



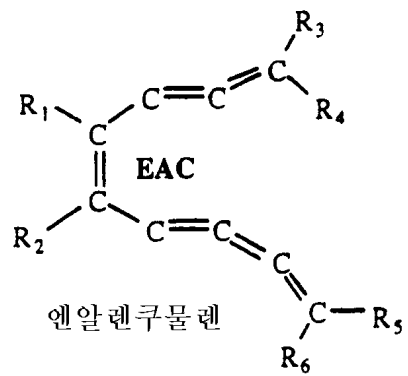
화학식 III



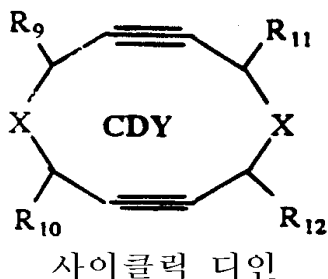
화학식 IV



화학식 V



화학식 VI



상기 화학식 I, II, III, IV, V 및 VI에서,

R₁ 내지 R₁₂는 독립적으로 H, 알킬, 알콕시, 티오알킬, 설포알콕시, 카보알콕시, 카보아미드알킬 또는 디라디칼의 폐환 및 형성을 방지하지 않는 기타 치환체이고,

X는 O, S, N, 알킬아민, 황 함유 그룹 또는 인 함유 그룹이고,

임의로 R₁ 및 R₂는 결합되어 아릴렌 또는 알킬렌 환을 형성할 수 있고,

특정한 두 개 이상의 R₁₋₈ 그룹은 서로 결합되어 알킬렌 환을 형성하고,

특정한 두 개의 R₉ 내지 R₁₂ 그룹은 함께 결합되어 알킬렌 환을 형성할 수 있다. 통상적으로 그룹 내에 포함된 특정한 알킬 그룹 또는 알킬 색는 1 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다.

엔디인은 할로알칸과 아세틸렌과의 팔라듐 매개된 커플링을 포함하는 당해 기술분야에 공지된 다수의 방법으로 제조할 수 있다[참조: Tetrahedron Lett. 1975, 4467, by Sonogashira et al., Synthesis 1980, 627 by Takahashi et al., Synthesis 1986, p.659, by Duchene et al., Tetrahedron Review 1977, 33, 2615, by Trost and J. Org. Synth. with Palladium Compounds, Monograph, Spinger-Verlag: NY 1980, by Tsuji].

엔인 알렌은 말단 알킨을 브로모붕산화시킨 다음, 말단 알킨 및 알렌으로부터 유도된 유기염화아연과 연속적인 Pd(0)-촉매화된 커플링 반응을 수행함으로써 제조할 수 있다[참조: Tetrahedron Lett. 1994, 35, 1829, by Wang et al.].

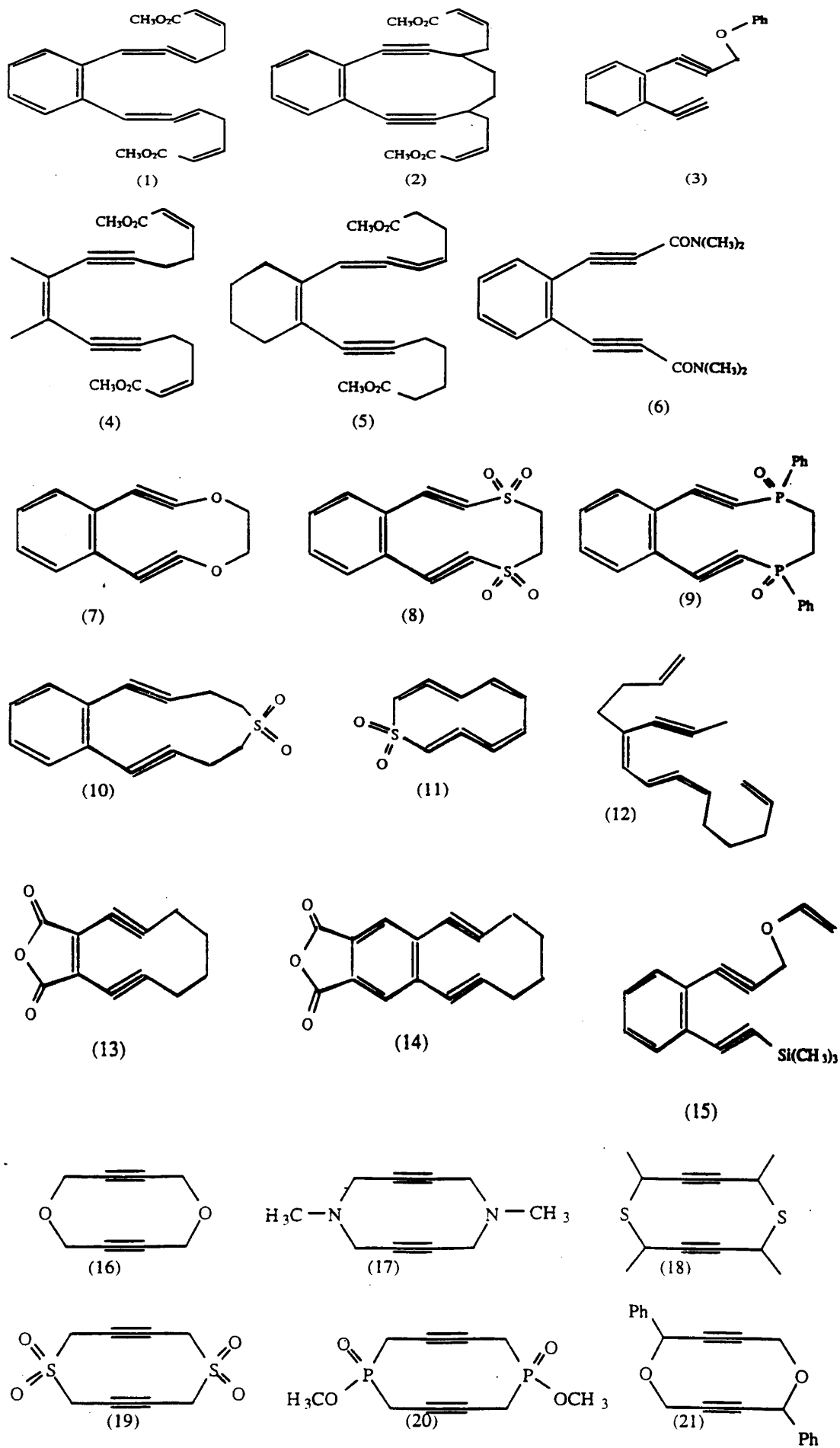
엔디알렌 화합물은 1,2-디할로겐 치환된 사이클로알켄을 1,1-디페닐-2-프로핀-1-올과 Pd 촉매화 축합시켜 엔디인디올을 형성시키고, 이를 SOX₂ 화합물과 접촉시켜 프로파길 재배열(propargyl rearrangement)을 진행시킴으로써 제조할 수 있다[참조: 'A New Synthetic Route to 1,2-Dihydrocyclobutaarenes' Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, No. 17, by Toda et al.].

엔인쿠물렌 화합물은 말단 프로파르길릭 실란과 공액화된 에니닐 알데하이드와의 축합반응으로부터 수득된 4-(트리메틸실릴)-2-부틴-1-올로부터의 하이드록시트리메틸실란의 1,4 제거에 의하여 제조될 수 있다[참조: Tetrahedron Letters, 1995, 36, 3785, by Wang et al.].

엔알렌쿠물렌은 3급 아민(예: 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]운데크-7-엔)을 사용하여 문헌에 기재된 바와 같이 엔인 알렌설폰을 처리함으로써 제조할 수 있다[참조: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 1406, by Toshima et al. and J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 4822, by Toshima et al.].

사이클릭 디인은 브롬화된 알킨을 사용하여 아민을 폐환축합시켜 제조할 수 있다[참조: Tetrahedron Letters (1991), 32(25), 2887-90 by Gleiter et al.].

본 발명의 방법에서 고려되는 화합물의 구체적인 예는 다음 화학식의 화합물을 포함하지만 이로써 한정되지는 않는다:



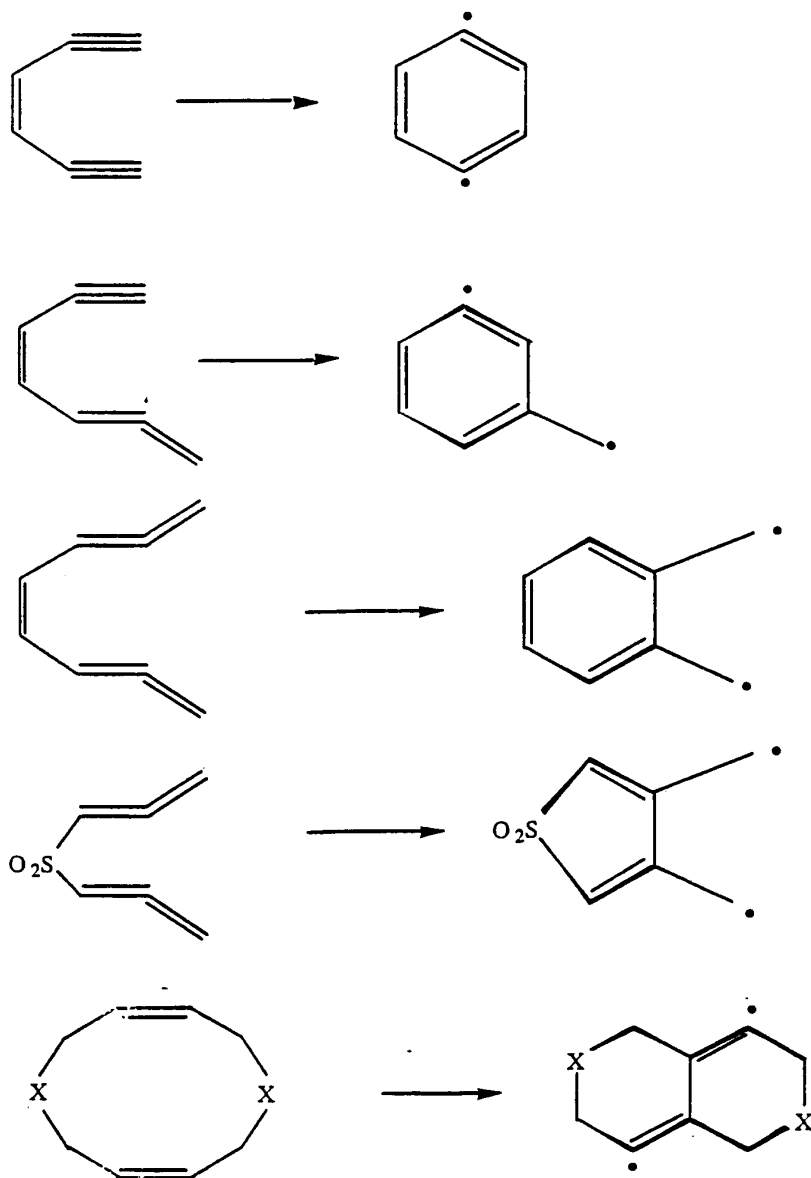
본 발명의 방법에 유용한 단량체는 유리 라디칼 중합반응을 수행할 수 있는 어떠한 단량체도 포함한다[참

조: 'Radical Polymerization', Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, pg. 708-865]. 이러한 단량체는 비닐 방향족 단량체(예: 스티렌), 디엔 단량체(예: 부타디엔, 클로로프렌, 이소프렌 및 p-디비닐-벤젠), 아크릴레이트 단량체(예: 부틸아크릴레이트 및 메틸아크릴레이트), 메타크릴레이트 단량체(예: 메틸메타크릴레이트, β -하이드록시에틸메타크릴레이트, β -디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트), 및 아크릴산, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 테트라-플루오로에틸렌, 트리플루오로-클로로에틸렌, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 메타크릴산, 메타크릴로니트릴, 아세트산비닐, 염화비닐, 불화비닐, N-비닐피롤리돈, N-비닐이미다졸, 염화비닐리덴, 불화비닐리덴 및 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드를 포함하는 기타 불포화 단량체를 포함하지만 이로써 한정되지는 않는다. 상기한 단량체와 함께 공중합 가능한 단량체는 본 발명의 중합방법에 존재할 수도 있다. 게다가, 중합은 미리 용해된 엘라스토머의 존재하에 수행되어, 충격 변형되고 그래프된(grafted) 고무 함유 중합체를 제조한다. 바람직하게는, 단량체는 메틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 또는 스티렌이다.

디라디칼 개시제는 통상적으로 단량체에 용해되고 디라디칼이 형성되는 온도로 가열한다. 개시제가 상이하면 라디칼 형성 온도 상이하기 때문에, 당해 온도는 디라디칼 개시제의 구조에 좌우된다. 통상적으로, 이러한 온도는 50 내지 150°C일 것이다.

중합은 개시제가 폐환반응시켜 디라디칼을 형성하는 온도에서 발생할 것이다. 디라디칼의 형성반응은 다수의 문헌에 기재되어 있다[참조: 특히, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, pg. 660 by Jones and Bergman, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, pg. 9369 by Myers et al., J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1994, 33, pg. 1757 by Toda et al., and J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1994, 33, pg. 2470 by Gleiter et al., and J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1991, 30, pg. 1387 by Nicolaou et al.]. 가열하면 폐환되어 디라디칼(및 이의 공명 구조)을 형성함을 나타내는 다수의 반응식을 아래에 나타내었다:

반응식 1



상기 반응식 1에서,

X는 화학식 16 내지 21에 예시된 바와 같이 연결 그룹을 나타낸다.

디라디칼은 하나 이상의 단량체의 존재하에 중합반응을 개시하는데, 여기서 연쇄 성장반응은 디라디칼 내의 라디칼 부위 둘 다에서 발생한다.

본 발명의 중합방법을 최적화시키기 위하여, 디라디칼 개시제는 중합되는 단량체에 따라 선택되어야 한다. 네가티브 'e'값을 갖는 단량체, 예를 들면, 비닐 방향족 단량체는 바람직하게는 친전자성 디라디칼 개시제에 의하여 개시된다[참조: J. Polym. Sci. 2, pg. 101(1947) by T. Alfrey and C.C. Price]. 친전자성 디라디칼 개시제는 우선적으로 전자가 풍부한 이중 결합에 끌리는 개시제로 정의되고, 화학식 1, 2, 4 내지 6, 8, 9, 11, 13, 14, 19 및 20에 예시되어 있다. 포지티브 'e'값을 갖는 단량체, 예를 들면, 아크릴레이트는 친핵성 라디칼에 의해 가장 잘 개시된다. 친핵성 디라디칼 개시제는 우선적으로 전자가 부족한 이중 결합에 끌리는 개시제로 정의되고, 화학식 3, 7, 10, 12, 15 내지 18 및 21에 예시되어 있다.

화학식 1 내지 VI에 기재된 디라디칼 개시제(여기서, R_{1-12} 는 전자 구인성 그룹이 아니다)는 친핵성인 경향이 있다. 그러나, 이러한 화합물들이 전자 구인성 그룹(예: 시아노, 카복실, 니트로, 설폭시 등)을 포함하는 경우, 형성된 라디칼은 친전자성이 될 수 있다.

라디칼 부위에 대한 전자 구인성 그룹의 위치는 친전자성 또는 친핵성을 결정하는데 중요하다. 라디칼 부위와 함께 공액화되어 위치한 전자 구인성 그룹은 화학식 8에 나타낸 바와 같이 친전자성 개시제가 되는 경향이 있다. 그러나, 전자 구인성 그룹이 라디칼 부위로부터 분리되는 경우, 개시제는 화학식 10과 같이 친핵성이 되는 경향이 있다. 친핵성 및 친전자성이란 용어는 당해 기술분야에 익히 공지되어 있고, 당해 기술 분야의 숙련자들은 개시제가 친전자성이 될 경향이 있는지 또는 친핵성이 될 경향이 있는지를 확인할 수 있어야 한다.

본 발명의 방법에 사용된 디라디칼 개시제의 양은 중합 온도와 함께 선택된 양이, 중합이 허용될 수 있는 속도로 진행되고 바람직한 중량평균분자량(Mw) 중합체를 수득하도록 하는 한 중요하지 않다. 일반적으로, 개시제 지지의 양이 증가할수록 반응 속도는 더 빨라지고 중량평균분자량은 감소한다. 통상적으로 10 내지 2,000ppm, 바람직하게는 100 내지 1,000ppm, 가장 바람직하게는 200 내지 600ppm이다.

본 발명의 방법에 사용된 디라디칼 개시제는 또한 기타 디라디칼 개시제와 함께 결합할 수 있거나 유리 라디칼 중합방법에 사용된 기타 개시제(예: 과산화물 또는 아조 화합물)와 함께 결합할 수 있다. 기타 개시제는 디라디칼 개시제와 함께 동시에 첨가될 수 있거나 중합반응 중의 어느 단계에서도 첨가할 수 있다. 중합반응은 제1단계로서 통상적인 개시제(예: 과산화물 또는 아조 개시제)를 사용한 다음 본 발명의 방법에서와 같이 디라디칼 개시제를 첨가함으로써 개시할 수 있다. 기타 개시제로는 3급-부틸퍼옥시벤조에이트, 3급-부틸퍼옥시아세테이트, 디-3급-부틸퍼옥사이드, 디벤조일퍼옥사이드, 딜라우로일퍼옥사이드, 1,1-비스-3급-부틸 퍼옥시아이클로헥산, 1,1-비스-3급-부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸-사이클로헥산 및 디쿠밀퍼옥사이드를 포함하지만 이로써 한정되지는 않는다. 이러한 유형의 개시제의 통상적인 양은 상기한 디라디칼 개시제에 첨가한 단량체의 양을 기준으로 하여 10ppm 내지 2000ppm이다.

이외에, 기타 첨가제는 산화방지제, 가소제, 난연제 및 연쇄이동제(chain transfer agent) 등을 포함하는 본 발명의 방법에 존재할 수도 있다.

중합 방법의 특별한 조건은 중합이 허용될 수 있는 속도로 발생하는 한 중요하지 않다. 적합한 중합 조건은 당해 기술분야에 익히 공지되어 있으며, 미국 특허 제5,191,040호, 제5,087,738호 및 제4,275,182호에 기재되어 있다. 유리 라디칼 중합방법은 벌크, 용액, 에멀전 또는 현탁액 방법일 수 있다. 바람직하게는 본 발명의 방법은 연속 벌크 또는 용액 중합방법이다.

중합에 필요한 시간은 개시제 농도, 목적하는 전환률(%) 및 반응 온도를 포함하는 다수의 인자에 좌우된다. 통상적으로 중합반응은 0.5 내지 8시간, 바람직하게는 1 내지 6시간, 가장 바람직하게는 1 내지 5시간 동안 수행한다.

다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 제공한다. 당해 실시예를 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아니며 본 발명을 이들 실시예로 한정하는 것으로 해석하여서는 안된다. 양은 중량%이다.

5,6,11,12-테트라데하이드로-7,8,9,10-테트라하이드로벤조사이클로데센(Cas RN 35335-05-8)은 문헌[참조: 'Arene 1,4-diradical formation from o-dialkynylarenes', Tetrahedron Letters, Vol. 33, No. 23, pp. 3277-3280, (1992) by Semmelhack et al.]에 기재된 방법으로 합성한다.

실시예 1

5,6,11,12-테트라데하이드로-7,8,9,10-테트라하이드로벤조사이클로데센을 500ppm의 농도로 N-부틸아크릴레이트에 용해시킨다. 당해 용액 2mol을 측정용 3/16"×3/8" 유리 앰플(ampoule) 속에 둔다. 앰플을 동결-해동 기술(freeze-thaw technique)을 사용하여 진공하에 밀봉하고 가스를 제거한 다음 앰플을 140℃에서 15분 동안 가열한다. 이후에, 앰플을 개방하여 단량체의 중합체로의 전환을 중량 분석법을 사용하여 측정한다. 전환률은 72%로 측정되었다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한 중량평균분자량(Mw)은 762,000이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유리 라디칼 중합반응을 수행할 수 있는 단량체를 유리 라디칼 중합반응을 개시하기에 충분한 온도에서 디라디칼 개시제(여기서, 당해 디라디칼 개시제는 폐쇄되어 디라디칼을 형성하는 C-C 불포화 부위를 포함한다)와 접촉시킴을 포함하는, 유리 라디칼 중합반응을 수행할 수 있는 단량체의 중합방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 디라디칼 개시제가 엔디인, 엔인 알렌, 엔디알렌, 엔인쿠물렌, 엔알렌쿠물렌 및 사이클

릭 디인으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단량체가 스티렌, 부타디엔, 클로로프렌, 이소프렌, p-디비닐벤젠, 부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, β -하이드록시에틸메타크릴레이트, β -디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 아크릴산, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로클로로에틸렌, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 메타크릴산, 메타크릴로니트릴, 아세트산비닐, 염화비닐, 불화비닐, N-비닐피롤리디논, N-비닐이미다졸, 염화비닐리덴, 불화비닐리덴 및 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

유리 라디칼 중합반응을 수행할 수 있는 단량체를 유리 라디칼 중합반응이 발생하는 온도에서 엔디인, 엔인 알렌, 엔인쿠물렌, 엔알렌쿠물렌 및 사이클릭 디인을 포함하는 그룹으로부터 선택된 디라디칼 개시제와 접촉시킴을 포함하는, 유리 라디칼 중합반응을 수행할 수 있는 단량체의 중합방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 단량체가 스티렌, 부타디엔, 클로로프렌, 이소프렌, p-디비닐벤젠, 부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, β -하이드록시에틸메타크릴레이트, β -디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 아크릴산, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로클로로에틸렌, 이타콘산, 푸마르산, 말레산, 메타크릴산, 메타크릴로니트릴, 아세트산비닐, 염화비닐, 불화비닐, N-비닐피롤리디논, N-비닐이미다졸, 염화비닐리덴, 불화비닐리덴 및 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제3항 또는 제5항에 있어서, 단량체가 스티렌인 방법.

청구항 7

제3항 또는 제5항에 있어서, 단량체가 메틸 메타크릴레이트 또는 n-부틸아크릴레이트인 방법.

청구항 8

제3항 또는 제5항에 있어서, 두 개 이상의 단량체가 중합되는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 두 개 이상의 단량체가 스티렌과 부타디엔인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제5항에 있어서, 단량체가 네가티브 'e'값을 갖고 개시제가 친전자성인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제5항에 있어서, 단량체가 포지티브 'e'값을 갖고 개시제가 친핵성인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제5항에 있어서, 온도가 50 내지 150℃인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제5항에 있어서, 디라디칼 개시제가, 단량체의 양을 기준으로 하여, 10 내지 2000ppm의 양으로 존재하는 방법.