



등록특허 10-2225788



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월11일
(11) 등록번호 10-2225788
(24) 등록일자 2021년03월04일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C08L 33/06 (2006.01) *C08F 220/20* (2006.01)
C08F 230/06 (2006.01) *C08L 33/14* (2006.01)
C08L 43/00 (2006.01) *C10M 145/14* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 33/06 (2013.01)
C08F 220/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7023442
- (22) 출원일자(국제) 2015년01월26일
심사청구일자 2019년12월20일
- (85) 번역문제출일자 2016년08월25일
- (65) 공개번호 10-2016-0130759
- (43) 공개일자 2016년11월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/051517
- (87) 국제공개번호 WO 2015/110642
국제공개일자 2015년07월30일
- (30) 우선권주장
1450654 2014년01월27일 프랑스(FR)
- (56) 선행기술조사문현
US4401797 A
JP06065588 A
KR1020110105877 A
KR100152653 B1

- (73) 특허권자
토탈 마케팅 서비스
프랑스 애프-92800 뿐또 꾸르 미셀레 24
에꼴 슈뻬리어르 드 피지꼬 애 드 쉬미 엉뉘스트
리엘르 드 라 빌 드 빠리
프랑스공화국, 애프-75005 빠리, 르 보글랭 10
쌍트르 나쉬오날 드 라 르쉐르스 쉬앙티피꼬
프랑스, 애프-75794 파리 세테 16, 르 미셀-양주,
3
- (72) 발명자
옹웬, 티 항 아
프랑스 애프-94270 르 크램린 비세트, 22 애비뉴
드 풍텐블로
니콜라이, 르노
프랑스 애프-91370 베리에 르 뷔송, 22 루 드 비
앵
데베즈, 리즈
프랑스 애프-92340 부어-라-렌, 1 스퀘어 장-바티
스트 콜베르
- (74) 대리인
특허법인세립

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 나수연

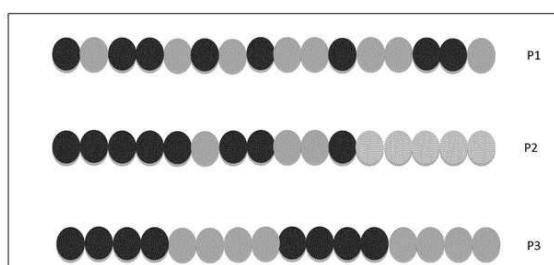
- (54) 발명의 명칭 **열결합 및 교환가능 코폴리머, 이를 포함하는 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 디올 작용기(diol functions)에 의해 기능화된 적어도 하나의 모노머의 공중합에서 기인한 적어도 하나의 코폴리머 A1 및 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 포함하는 적어도 하나의 화합물 A2를 혼합하여 얻은 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 사용된 화합물 A1 및 A2의 비율에 따라 매우 다양한 리올로지 특성(rheological properties)을 가진다.

본 발명의 분야는 결합 및 교환가능한 폴리머 분야이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 230/06 (2013.01)

C08L 33/14 (2013.01)

C08L 43/00 (2013.01)

C10M 145/14 (2013.01)

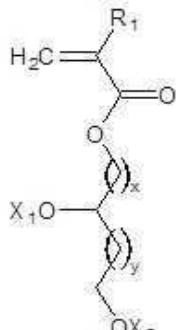
명세서

청구범위

청구항 1

공중합에서 얻은 통계 코폴리머(statistical copolymer) A1: 및 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기를 포함하는 화합물 A2:의 혼합물에서 얻은 조성물로서, 상기 통계 코폴리머 A1은

- 적어도 하나의 화학식 (I)의 제1 모노머 M1: 및



(I)

- 적어도 하나의 화학식 (II)의 제2 모노머 M2:의 공중합에서 얻으며,

상기 화학식 (I)에서,

- R_1 은 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고;

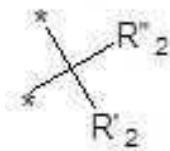
- x 는 2 내지 18의 정수이며;

- y 는 0 또는 1의 정수이고;

- X_1 및 X_2 는, 서로 동일하거나 다르고, 수소, 테트라하이드로파라닐(tetrahydropyranyl), 메틸옥시메틸(methyloxymethyl), ter-부틸(ter-buty1), 벤질(benzyl), 트리메틸실릴(trimethylsilyl) 및 t-부틸 디메틸실릴(t-butyl dimethylsilyl)로 형성된 그룹에서 선택되며;

또는 상기 화학식 (I)에서,

- X_1 및 X_2 는 산소 원자와 다음의 화학식의 브리지(bridge)를 형성하며;



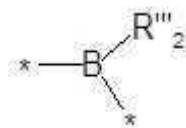
상기 브리지에서

- 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고,

- R'_2 및 R''_2 는, 서로 동일하거나 다르고, 수소 및 C_1-C_{11} 알킬로 형성된 그룹에서 선택되며;

또는 상기 화학식 (I)에서,

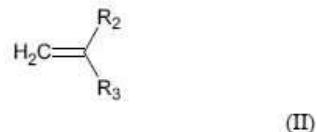
- X_1 및 X_2 는 산소 원자와 다음의 보로닉 에스테르를 형성하며;



상기 보로닉 에스테르에서,

- 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고,
- R''_2 는 C_6-C_{18} 아릴, C_7-C_{18} 아랄킬(aralkyl) 및 C_2-C_{18} 알킬로 형성된 그룹에서 선택되며;

적어도 하나의 화학식 (II)의 제 2 모노머 M2에서,



- R_2 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고,
- R_3 는 C_6-C_{18} 아릴, R'_3 로 치환된 C_6-C_{18} 아릴, $-C(O)-O-R'_3$, $-O-R'_3$, $-S-R'_3$ 및 $-C(O)-N(H)-R'_3$ 기로 형성된 그룹에서 선택되며, 상기 R'_3 는 C_1-C_{30} 알킬기인, 조성물.

청구항 2

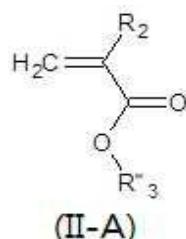
제1항에 있어서,

상기 통계 코폴리머 A1은 적어도 하나의 모노머 M1 및 다른 R_3 기를 가지는 적어도 두 개의 모노머 M2의 공중합에 의해 얻는, 조성물.

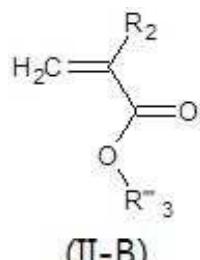
청구항 3

제2항에 있어서,

상기 모노머 M2 중 하나는 하기 화학식 (II-A)로 표현되며:



상기 모노머 M2 중 다른 하나는 하기 화학식 (II-B)로 표현되고:



상기 화학식 (II-A)에서,

- R_2 은 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고,

- R''_3 은 C_1-C_{14} 알킬기이며,

상기 화학식 (II-B)에서,

- R_2 은 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고,

- R'''_3 은 $C_{15}-C_{30}$ 알킬기인, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 통계 코폴리머 A1의 결사슬의 평균 길이는 8 내지 20개의 탄소 원자인, 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 통계 코폴리머 A1는 1 내지 30%의 상기 코폴리머에서의 화학식 (I)의 모노머 M1의 몰 퍼센트(molar percentage)를 가지는, 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 통계 코폴리머 A1의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)는 100 내지 2000인, 조성물.

청구항 7

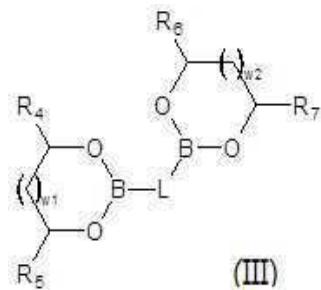
제1항에 있어서,

상기 통계 코폴리머 A1의 다분산지수(polydispersity index; PDI)는 1.05 내지 3.75인, 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화합물 A2는 화학식 (III)의 화합물이며:



- w_1 및 w_2 는, 서로 동일하거나 다르고, 0 및 1에서 선택된 정수이고;

- R_4 , R_5 , R_6 및 R_7 는, 서로 동일하거나 다르고, 수소 및 1 내지 24개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소-함유 기로 이루어진 그룹에서 선택되며;

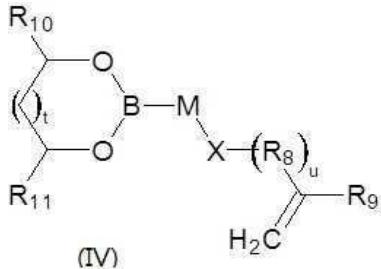
- L 은 2가 결합기(divalent bond group)이며 C_6-C_{18} 아릴렌(arylene), C_6-C_{18} 아랄킬렌(aralkylene) 및 C_2-C_{24} 탄화수소-함유 사슬로 이루어진 그룹에서 선택된, 조성물.

청구항 9

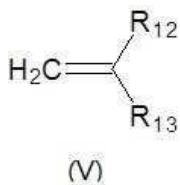
제1항에 있어서,

상기 화합물 A2는

■ 적어도 하나의 화학식 (IV)의 모노머 M3: 및



■ 적어도 하나의 화학식 (V)의 제2 모노머 M4:의 공중합에 의해 얻은 통계 코폴리머이며,



상기 화학식 (IV)에서,

- t는 0 또는 1의 정수이고;
- u는 0 또는 1의 정수이며;
- M 및 R₈는 2가 결합기(divalent bond group)이며, 서로 동일하거나 다르고, C₆-C₁₈ 아릴렌(arylene), C₇-C₂₄ 아랄킬렌(aralkylene) 및 C₂-C₂₄ 알킬렌(alkylene)로 이루어진 그룹에서 선택되고,
- X는 -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-N(H)-, -N(H)-C(O)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- 및 -O-로 이루어진 그룹에서 선택된 작용기이며, 상기 R'₄는 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소-함유 사슬이고;
- R₉는 -H, -CH₃ 및 -CH₂-CH₃으로 형성된 그룹에서 선택되고;

- R₁₀ 및 R₁₁은, 서로 동일하거나 다르고, 수소 및 1 내지 24개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소-함유 기에서 선택되며;

상기 화학식 (V)에서,

- R₁₂는 -H, -CH₃ 및 -CH₂-CH₃으로 형성된 그룹에서 선택되고,
- R₁₃는 C₆-C₁₈ 아릴, R'₁₃로 치환된 C₆-C₁₈ 아릴, -C(O)-O-R'₁₃, -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ 및 -C(O)-N(H)-R'₁₃ 기로 이루어진 그룹에서 선택되며, 상기 R'₁₃는 C₁-C₂₅ 알킬기인, 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학식 (IV)의 모노머의 상기 R₁₀, M, X 및 (R₈)_u의 순서로 형성된 사슬의 전체 탄소 원자의 수는 8 내지 38개이며, 상기 u는 0 또는 1인, 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 코폴리머 A2의 결사슬의 평균 길이는 8 이상의 탄소 원자인, 조성물.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 코폴리머 A2는 0.25 내지 20%의 상기 코폴리머에서의 화학식 (IV)의 모노머의 몰 퍼센트(molar percentage)를 가지는, 조성물.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 코폴리머 A2의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)는 50 내지 1500인, 조성물.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 코폴리머 A2의 다분산지수(polydispersity index; PDI)는 1.04 내지 3.54인, 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 코폴리머 A1의 함량은 조성물의 전체 중량에 대하여 0.1중량% 내지 50중량%인, 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 화합물 A2의 함량은 조성물의 전체 중량에 대하여 0.1중량% 내지 50중량%인, 조성물.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 코폴리머 A1 및 상기 화합물 A2의 중량비(비율 A1/A2)는 0.005 내지 200인, 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 조성물은 폴리머, 착색제, 염료, 필러, 가소제, 섬유, 산화방지제, 윤활첨가제, 상용화제(compatibilizing agents), 소포제(anti-foaming agents), 분산제(dispersant additives), 접착 촉진제(adhesion promoter) 및 안정화제(stabilizing agent)로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 더 포함하는, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디올 작용기(diol functions)에 의해 기능화된 적어도 하나의 모노머의 공중합에서 기인한 적어도 하나의 코폴리머 A1 및 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 포함하는 적어도 하나의 화합물 A2를 혼합하여 얻은 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 사용된 화합물 A1 및 A2의 비율에 따라 매우 다양한 리올로지 특성(rheological properties)을 가진다.

[0002] 본 발명의 분야는 결합 및 교환가능한 폴리머 분야이다.

배경 기술

[0003] 고분자 폴리머(high molecular weight polymer)는 오일 산업, 제지산업, 수처리, 광업, 화장품 산업, 직물업 및 일반적으로 농축 용액(thickened solution)을 이용하는 모든 산업 기술 등과 같은 많은 분야에서 용액의 점도를 증가시키는데 널리 이용된다.

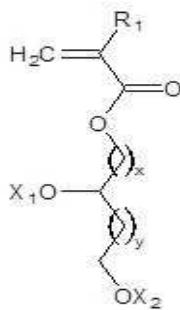
- [0004] 현재, 이런 고분자 폴리머는 더 작은 사이즈의 동일한 폴리머에 비하여 낮은 영구 전단 강도(permanent shear strength)를 가지는 단점을 가진다. 이러한 고분자 폴리머의 전단 제약(shearing constraints)으로 인하여 거대 분자 사슬 분열(macromolecular chain cleavage)이 일어난다. 따라서 분해된 폴리머는 더 이상 농밀화 성질(thickening properties)을 가지지 않고, 이를 포함하는 용액의 점도도 비가역적으로 떨어진다. 이런 영구 전단 강도(permanent shear strength)의 손실에 의하여 고분자 폴리머에 기반을 둔 용액의 성질도 저해된다.
- [0005] 본 출원인은 종래 기술의 화합물에 비하여 전단 하(under shearing)에서 더 안정적인 새로운 첨가제를 제조하는 것을 목적으로 하였다.
- [0006] 이런 목적은 열가역적(thermoreversible) 방식으로 결합하고 교환가능한 새로운 첨가제 덕분에 성취된다. 본 발명의 결합되고 (잠재적으로(potentially) 교차되고) 교환가능한 코폴리머는 전단 응력(shear stress)에서 더 안정적인 장점이 있다. 이런 특징은 디올 작용기(diol functions)를 함유하는 가지는 통계 코폴리머(statistical copolymer) 및 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)을 포함하는 화합물의, 특정한 두 화합물을 함께 사용하여 얻어진다.
- [0007] 보로닉 에스테르 작용기를 포함하는 적어도 하나의 모노머의 폴리머에 대해 문헌 WO2013147795에 공지되어 있다. 이러한 폴리머는 전자 장치, 특히 유연한 사용자 인터페이스(user interface)를 얻기 원하는 장치의 제조에서 이용된다. 또한, 이러한 폴리머는 합성 중간체(synthesis intermediate)로서 이용된다. 이 폴리머는 발광 그룹(luminescent groups), 전자-전달 그룹(electron-transporter groups) 등과 결합하여 폴리머를 기능화시킨다. Suzuki coupling 등과 같은 봉소 원자(boron atom)를 포함하는, 표준 유기 화학 반응에 의해 폴리머와 이들 그룹과 결합이 이루어진다. 그러나 이러한 폴리머의 다른 용도나 다른 화합물과의 결합은 고안할 수 없었다.
- [0008] 선택적으로 보로닉 에스테르에 의해 보호되는, 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate; MMA) 모노머 및 글리세릴 메타크릴레이트(glyceryl methacrylate) 모노머의 공중합에 의한 코폴리머(즉, BBA-GMA(butyl boronic acid adduct의 glyceryl methacrylate))에 대해 문헌 US 4,401,797에 공지되어 있다. 이 코폴리머는 물의 존재 하에 하이드로겔(hydrogel)을 형성하고 콘택트렌즈의 생성에 이용된다. 그러나 윤활 조성물 분야에서 이 코폴리머의 다른 용도나, 교환가능한 화학 결합을 통한 다른 화합물과의 결합도 고안할 수 없었다.
- [0009] 문헌 EP0570073에 윤활 조성물에 첨가되어 윤활 조성물의 점도 지수를 향상시키는 첨가제가 개시된다. 이 첨가제는 1-(methacryloyloxy)-4,4,6-trimethyl-dioxaborinane 및 선형($C_{12}-C_{18}$) 알킬의 메타크릴레이트의 중합에 의해 얻은 코폴리머이다. 이 첨가제는 R이 알킬기 또는 아릴기인 화학식 $B(OR)_3$ 로 표현될 수 있는 보레이트 화합물(borate compound) 계에 속한다. 이 첨가제는 R이 알킬기 또는 아릴기인 화학식 $R-B(OR)_2$ 로 표현될 수 있는 보로네이트 화합물(boronate compounds) 계에는 속하지 않는다. 이 첨가제는 교환가능한 화학 결합을 통해 다른 화합물과 결합할 수 없다.
- [0010] 본 출원인은 또한 종래 기술의 폴리머에 비하여 폴리머를 포함하는 용액의 점도를 향상시킬 수 있는 새로운 폴리머의 합성을 목적으로 한다. 특히, 이 목적은 폴리머가 용액, 특히 소수성 용액(hydrophobic solution)에 첨가될 때, 종래 기술의 용액 및 폴리머-유형 리올로지 첨가제(polymer-type rheological additive) 거동에 비하여 온도 변화에 대해 반대인, 거동을 가지는 새로운 리올로지 첨가제(rheological additives)를 제공하는 것이다.
- [0011] 이 목적은 겔을 형성할 수 있도록, 열가역적(thermoreversible) 방식으로 결합되고 교환가능한 화합 결합을 할 수 있는 새로운 리올로지 첨가제 덕분에 이루어진다. 본 발명의 첨가제는 온도가 증가할 때 이런 첨가제를 포함하는 용액의 점도가 증가하는 장점이 있다.
- [0012] 먼저, 본 출원인은 Sigma-Aldrich®에서 판매되는 solketal methacrylate와 같은 상용 화합물로부터 디올 작용기를 함유하는 코폴리머의 합성을 시도하였다.
- [0013] 그러나 이 모노머를 사용함에 있어 다음과 같은 몇 가지 단점이 있다:
- [0014] - 비싼 구매 비용;
- [0015] - solketal methacrylate 및 (solketal 작용기의 디프로텍션에 의해 얻은) 2,3-dihydroxypropyl methacrylate 유닛의 극성이 비극성 매체에서의 코폴리머의 용해도를 제한한다;
- [0016] - 펜던트 디올 작용기(pendant diol function)가 코폴리머에 접근하기 어렵게 한다;

- [0017] - 코폴리머의 성질에 따라, 일단 중합된 모노머의 디프로텍션(deprotection)이 어렵고 및/또는 젤을 형성할 수 있다.
- [0018] 따라서 본 출원인은 또한 상술한 단점을 극복하기 위해 디올 작용기를 함유하는 새로운 통계 코폴리머(statistical copolymer)를 합성하는 것을 목적으로 하였다.
- [0019] 이 목적은 이하에서 기술하는, 화학식 (I)의 적어도 하나의 모노머 M1을 포함하는 새로운 폴리디올 통계 코폴리머(polydiol statistical copolymers) A1 덕분에 이루어진다.
- [0020] 본 발명의 폴리디올 통계 코폴리머 A1은 다음과 같은 장점이 있다:
- 접근가능성이 크기 때문에 일단 중합된 보호된 디올 작용기의 디프로텍션(deprotection)이 더 간단하다;
 - 그들은 비극성 매체에서 더 용이하게 용해된다;
 - 이들 폴리머는 조정가능, 즉 폴리머가 외부 자극에 반응하여 성질이 변할 수 있다;
 - 이들 폴리머는 특히 비극성 매체에서, 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 가지는 화합물과 열가역적 방식으로, 결합하고 교환가능하다.
- [0025] 두 번째로, 본 출원인은 Sigma-Aldrich®사가 판매하는 4-비닐페닐보로닉산(4-vinylphenylboronic acid)와 같은 상용 화합물로부터 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 가지는 화합물의 합성을 시도하였다.
- [0026] 그러나 이 화합물의 사용에는 몇 가지 단점이 있다:
- [0027] - 소수성 매체(hydrophobic medium)에서 이러한 모노머의 중합은 원하는 용도와 호환되지 않는 젤을 형성하게 된다:
- 산 4-비닐페닐보로닉 작용기(acid 4-vinylphenylboronic functions)를 포함하는 코폴리머는 소수성 매체(hydrophobic medium)에서 온도-안정적이지 않고 젤을 형성하게 된다.
- [0029] 따라서 본 출원인은 또한 상술한 단점을 극복하는 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 가지는 새로운 화합물을 합성하는 목적을 설정하였다.
- [0030] 이 목적은 하기에서 설명할 것처럼, 화학식 (III)의 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 가지는, 또는 화학식 (IV)의 적어도 하나의 모노머 M3를 포함하는 새로운 화합물 덕분에 성취된다.
- [0031] 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 가지는 본 발명의 화합물은 다음의 장점이 있다:
- [0032] - 합성이 간단하고 저렴하며;
- [0033] - 화합물이 소수성 매체(hydrophobic medium), 특히 무극성 소수성 매체(apolar hydrophobic medium)에서 용해되고;
- [0034] - 중합 동안 화합물이 젤을 형성하지 않으며;
- [0035] - 화합물이 소수성 매체에서 온도 안정적이고 젤을 형성하지 않는다.

발명의 내용

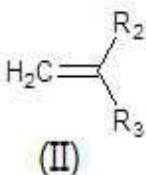
- [0036] 따라서 본 발명은 적어도
- [0037] ○ 다음의 공중합에서 얻은 통계 코폴리머(statistical copolymer) A1: 및
- [0038] ○ 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 포함하는 화합물 A2의 혼합물에서 얻은 조성물로서,
- [0039] 여기서, 통계 코폴리머 A1은

[0040] ■ 화학식 (I)의 적어도 하나의 제1 모노머 M1: 및



[0041] (I)

[0042] ■ 화학식 (II)의 적어도 하나의 제2 모노머 M2:의 공중합에서 얻으며;



[0043]

[0044] 상기 화학식 (I)에서,

[0045] - R1은 -H, -CH3 및 -CH2-CH3으로 형성된 그룹에서 선택되며;

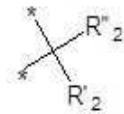
[0046] - x는 2 내지 18의 정수이고;

[0047] - y는 0 또는 1의 정수이며;

[0048] - X1 및 X2는 수소, 테트라하이드로피라닐(tetrahydropyranol), 메틸옥시메틸(methyloxymethyl), ter-부틸(ter-butyl), 벤질(benzyl), 트리메틸실릴(trimethylsilyl) 및 t-부틸 디메틸실릴(t-butyl dimethylsilyl)로 형성된 그룹에서 선택되고, 서로 같거나 다르며;

[0049] 또는

[0050] - X1 및 X2는 산소 원자와 다음의 화학식의 브리지(bridge)를 형성하고,



[0051]

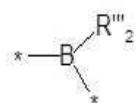
[0052] 여기서,

[0053] - 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고,

[0054] - R'2 및 R''2는 수소 및 a C1-C11 알킬, 바람직하게 메틸로 이루어진 그룹에서 선택되며, 서로 동일하거나 다르고;

[0055] 또는

[0056] - X1 및 X2는 산소 원자와 다음의 보로닉 에스테르를 형성하며,



[0057]

[0058] 여기서,

- [0059] - 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고,

[0060] - R''_1 은 C_6-C_{18} 아릴, a C_7-C_{18} 아랄킬(aralkyl) 및 C_2-C_{18} 알킬, 바람직하게 a C_6-C_{18} 아릴으로 형성된 그룹에서 선택되며;

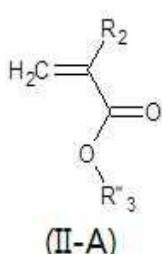
[0061] 화학식 (II)에서,

[0062] - R_2 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고,

[0063] - R_3 은 C_6-C_{18} 아릴, R'_3 로 치환된 C_6-C_{18} 아릴, $-C(O)-O-R'_3$, $-O-R'_3$, $-S-R'_3$ 및 $-C(O)-N(H)-R'_3$ 로 형성된 그룹에서 선택되며, R'_3 은 C_1-C_{30} 알킬기를 가진다.

[0064] 변형례에서, 통계 코폴리머(statistical copolymer) A1은 다른 R_3 기를 가지는 적어도 두 개의 모노머 M2와 적어도 하나의 모노머 M1의 공중합에서 얻는다.

[0065] 바람직하게 모노머 M2 중 하나는 화학식 (II-A)으로 나타내면:



[0066]

여기서,

[0068]

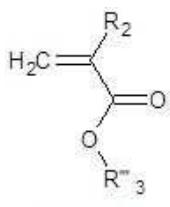
- R_2 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0069]

- R''_{31} 는 C_1-C_{14} 알킬기이며;

[0070]

다를 모노머 M_2 는 화학식 (I-I-B)로 나타내고:



500513

• 313 •

598-783

53/57

바람직하게, 상술한 통계 코폴리머(statistical copolymer) A1은 단독으로 또는 조합하여, 다음의 하나 이상의 토글을 고려해.

5925.63

- 코폴리머의 결사슬의 평균 길이(average length)는 8 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게 9 내지 15개의 탄소 원자입니다.

500333

- 상기 코폴리머에서 화학식 (I)의 모노머 M1의 몰 퍼센트(molar percentage)는 1 내지 30%, 바람직하게 5 내지 25%로 제작된다.

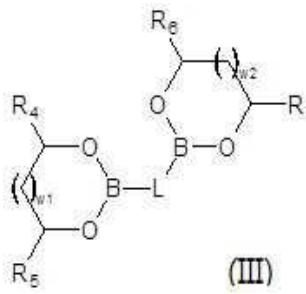
500781

- 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)는 100 내지 2000, 바람직하게 150 내지 1000이며;

[0079]

● 다운균지수(polydispersity Index, PDI)는 1.05 대시 3.73, 마침지하게 1.10 대시 3.45이나.

[0080] 변형례에서, 화합물 A2는 화학식(III)의 화합물이다:



[0081] 여기서,

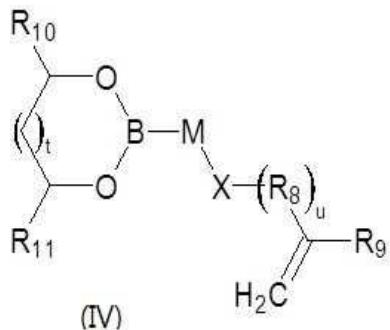
[0083] - w_1 및 w_2 는 0 및 1에서 선택된 정수이며, 서로 동일하거나 다르고;

[0084] - R_4 , R_5 , R_6 및 R_7 , 수소 및 1 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게 6 내지 14개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소-함유 기로 형성된 그룹에서 선택되며, 서로 동일하거나 다르고;

[0085] - L 은 2가 결합기(divalent bond group)이고 C_6-C_{18} 아릴, C_6-C_{18} 아랄킬(aralkyl) 및 C_2-C_{24} 탄화수소-함유 사슬로 형성된 그룹에서 선택된다.

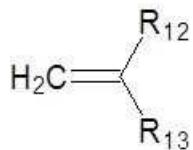
[0086] 다른 변형례에서, 화합물 A2는

[0087] ■ 적어도 하나의 화학식 (IV)의 모노머 M3: 및



[0088]

[0089] ■ 적어도 하나의 화학식 (V)의 제2 모노머 M4;의 공중합에서 얻은 통계 코폴리머(statistical copolymer)이다:



(V)

[0090]

[0091] 화학식 (IV)에서,

[0092] - t 는 0 또는 1의 정수이고;

[0093] - u 는 0 또는 1의 정수이며;

[0094] - M 및 R_8 는 2가 결합기(divalent bond group)로, 서로 동일하거나 다르고, selected from the group formed by C_6-C_{18} 아릴, C_6-C_{24} 아랄킬(aralkyl) 및 C_2-C_{24} 알킬로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 C_6-C_{18} 아릴이며,

[0095] - X 는 $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-$, $-S-$, $-N(H)-$, $-N(R'_4)-$ 및 $-O-$ 로 형성된 그룹에서 선택된 작용기이고, R'_4 는 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소-함유 사슬이고;

- [0096] - R_9 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고;
- [0097] - R_{10} 및 R_{11} 는 서로 동일하거나 다르며, 수소 및 1 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게 6 내지 14개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소-함유 기로 형성된 기에서 선택되며;
- [0098] 화학식 (V)에서,
- [0099] - R_{12} 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고,
- [0100] - R_{13} 는 C_6-C_{18} 아릴, R'_{13} , $-C(O)-O-R'_{13}$; $-O-R'_{13}$, $-S-R'_{13}$ 및 $-C(O)-N(H)-R'_{13}$ 기로 치환되는 C_6-C_{18} 아릴로 형성된 그룹에서 선택되며, R'_{13} 는 C_1-C_{25} 알킬기이다.
- [0101] 바람직하게, 상술한 조성물은 별도로 또는 조합하여, 다음의 하나 이상의 특징을 가진다:
- 화학식 (IV)의 모노머에서, u 가 0 또는 1인, R_{10} , M , X 및 $(R_8)_u$ 기 순서로 형성된 사슬의 탄소 원자의 총수는 8 내지 38개, 바람직하게 10 내지 26개이며;
 - 코폴리머의 결사슬 A2의 평균 길이는 8개 이상의 탄소 원자, 바람직하게 11 내지 16개의 탄소 원자이고;
 - 상기 코폴리머에서, 코폴리머 A2의 화학식 (IV)의 모노머의 몰 퍼센트(molar percentage)는 0.25 내지 20%, 바람직하게 1 내지 10%이며;
 - 코폴리머 A2의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)는 50 내지 1500, 바람직하게 80 내지 800이고;
 - 코폴리머 A2의 다분산지수(polydispersity index; PDI)는 1.04 내지 3.54; 바람직하게 1.10 내지 3.10이며;
 - 조성물의 전체 중량에 대하여, 조성물에서 코폴리머 A1의 함량은 0.1중량% 내지 50중량%이고;
 - 조성물의 전체 중량에 대하여, 조성물에서 화합물 A2의 함량은 0.1중량% 내지 50중량%이며;
 - 코폴리머 A1 및 화합물 A2의 중량비(ratio A1/A2)는 0.005 내지 200, 바람직하게 0.05 내지 20, 더 바람직하게 0.1 내지 10이고;
 - 조성물은 폴리머, 착색제, 염료, 필러, 가소제, 섬유, 산화방지제, 윤활첨가제, 상용화제(compatibilizing agents), 소포제(anti-foaming agents), 분산제(dispersant additives), 접착 촉진제(adhesion promoter) 및 안정화제(stabilizing agent)로 형성된 그룹에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 더 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0111] 도 1은 통계 코폴리머(statistical copolymer)(P1), 그라디언트 코폴리머(gradient copolymer)(P2) 및 블록 코폴리머(block copolymer)(P3)를 개략적으로 도시한 것이다; 각 원은 모노머 유닛을 나타낸다. 모노머 사이의 화학적 구조의 차이는 다른 색(연회색/흑색)으로 나타낸다.

도 2는 코브 코폴리머(comb copolymer)를 개략적으로 도시한다.

도 3은 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran; THF)에서 본 발명에 따른 조성물의 가교(cross-linking)를 개략적으로 도시한다.

도 4는 온도의 함수에 따른 본 발명의 조성물의 거동을 개략적으로 도시한다. 디올 작용기(diol functions)(작용기 A)를 가지는 통계 코폴리머(2)는 에스테르 교환반응(transesterification reaction)을 통해 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)(작용기 B)를 가지는 통계 코폴리머(1)와 열가역적(thermoreversible) 방식으로 결합할 수 있다. 에스테르 교환반응(transesterification reaction) 동안 교환되는 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)(작용기 B)의 유기 그룹은 흑색 초승달 모양에 의해 기호화된 디올이다. 보로닉 에스테르 유형의 화합 반응(3)은 디올 화합물이 해리되어 형성된다.

도 5는 10°C 내지 110°C의 다른 온도에 대한, 그룹 III 기유에서의 10중량%의 폴리디올 통계 코폴리머(polydiol statistical copolymer) A1-1 및 0.77중량%의 디보로닉 에스테르 화합물(diboronic ester compound) A2-1 용액의 전단율(shear rate) (s^{-1} , x-축)의 함수에 따른 점도 (Pa.s, y-축)의 변화를 도시한다.

도 6a는 조성물 A, B-1, C-1 및 D-1의 온도의 함수(°C, x-축)에 따른 상대점도(단위 없음. y-축)의 변화를 나타낸다.

도 6b는 조성물 A, B-2, C-2 및 D-2의 온도의 함수(°C, x-축)에 따른 상대점도(단위 없음. y-축)의 변화를 나타낸다.

도 6c는 조성물 A, B-3 및 C-3의 온도의 함수(°C, x-축)에 따른 상대점도(단위 없음. y-축)의 변화를 나타낸다.

도 6d는 조성물 A, B-4, C-4 및 D-4의 온도의 함수(°C, x-축)에 따른 상대점도(단위 없음. y-축)의 변화를 나타낸다.

도 7은 온도 10°C 내지 110°C에서, 조성물 E의 전단율(shear rate) (s-1, x-축)의 함수에 따른 점도 (Pa.s, y-축)의 변화를 나타낸다.

도 8은 조성물 A, B, C, D 및 E의 온도의 함수(°C, x-축)에 따른 상대점도(단위 없음. y-축)의 변화를 나타낸다.

도 9는 디올의 존재시 두 폴리디올 통계 폴리머(polydiol statistical polymer)(A1-1 및 A1-2) 및 두 보로닉 에스테르 폴리머(boronic ester statistical polymer) (A2-1 및 A2-2) 사이의 보로닉 에스테르 결합의 교환반응을 개략적으로 도시한다.

도 10은 조성물 F 및 G의 온도의 함수(°C, x-축)에 따른 상대점도(단위 없음. y-축)의 변화를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0112] 본 발명은 열가역적(thermoreversible) 방식으로 결합하고 교환가능한 화합물의 조성물에 관한 것으로, 상기 조성물은 적어도 다음을 혼합하여 얻는다:

[0113] - 하기에서 설명하거나 특히 하기에서 설명할 프로세스 중 하나에 의해 얻을 수 있는 폴리디올 통계 코폴리머(polydiol statistical copolymer) A1; 및

[0114] - 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 포함하는 화합물 A2.

○ 폴리디올 통계 코폴리머(Polydiol statistical copolymer) A1

[0116] 본 발명에 따른 폴리디올 통계 코폴리머(polydiol statistical copolymer) (A1)는 디올 작용기(diol functions)를 가지는 적어도 하나의 제1 모노머 M1 및 모노머 M1과 다른 화학 구조를 가지는 적어도 하나의 제2 모노머 M2의 공중합에 의해 얻는다.

[0117] 용어 "코폴리머(copolymer)"는 화학 구조가 다른 적어도 두 개의 유닛의 몇 개의 반복 유닛 (또는 모노머 유닛)으로 구성된 시퀀스를 가지는 올리고머, 선형 거대분자 또는 분기형 거대분자를 의미한다.

[0118] 용어 "모노머 유닛(monomer unit)" 또는 "모노머(monomer)"는 자기 자신 또는 동일한 유형의 다른 분자와 결합하여 올리고머 또는 거대분자로 변할 수 있는 분자를 의미한다. 모노머는 올리고머 또는 거대분자를 형성할 수 있는 가장 작은 구성 유닛을 지시한다.

[0119] 용어 "통계 코폴리머(statistical copolymer)"는 모노머 유닛의 순차적인 분포(sequential distribution)가 공지된 통계법칙(statistical laws)을 따르는 올리고머 또는 거대분자를 의미한다. 예를 들면, 모노머 유닛이 마르코프 분포(Markovian distribution)에 의해 구성될 때 코폴리머가 통계적이라고 한다. 개략적인 통계 폴리머(statistical polymer; P1)가 도 1에 도시된다. 모노머 유닛의 폴리머 사슬에서의 분포는 모노머의 중합가능한 작용기(polymerizable functions)의 반응도(reactivity) 및 모노머의 상대농도에 따른다. 본 발명의 폴리디올 통계 코폴리머는 블록 코폴리머(block copolymer) 및 그라디언트 코폴리머(gradient copolymer)와 구별된다. 용어 "블록(block)"은 인접한 부분과 구별될 수 있도록 하는 구성의 적어도 하나의 특징을 가지는 동일 또는 다른 모노머 유닛을 포함하는 코폴리머의 일부이다. 개략적인 블록 코폴리머(block copolymer)(P3)가 도 1에 도시되어 있다. 그라디언트 코폴리머(gradient copolymer)는 조성물의 다른 구조의 적어도 두 개의 모노머 유닛이 폴리머 사슬을 따라 점진적으로(in gradual fashion) 변하여 폴리머의 한 말단은 하나의 모노머 유닛이 많고 다른 말단은 다른 코모노머가 많은 코폴리머를 지시한다. 개략적인 그라디언트 폴리머(P2)가 도 1에 도시되어 있다.

[0120] 용어 "공중합"은 올리고머 또는 코폴리머로 전환될 수 있는 다른 화학 구조의 적어도 두 개의 모노머 유닛을 혼

합시키는 과정을 의미한다.

[0121] 본 명세서의 나머지에서, "B"는 봉소 원자(boron atom)를 나타낸다.

[0122] 용어 " C_i-C_j 알킬(alkyl)"은 i 개 내지 j 개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분기형 탄화수소-함유 사슬을 의미한다. 예를 들면, 용어 " C_1-C_{10} 알킬"은 1개 내지 10개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분기형 탄화수소-함유 사슬을 의미한다.

[0123] 용어 " C_6-C_{18} 아릴(aryl)"은 6개 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는 방향족 탄화수소 함유 화합물(aromatic hydrocarbon-containing compound)에서 유래한 작용기를 의미한다. 이 작용기는 모노사이클릭(monocyclic) 또는 폴리사이클릭(polycyclic)일 수 있다. 예로써, C_6-C_{18} 아릴은 페닐(phenyl), 나프탈렌(naphthalene), 안트라센(anthracene), 페난트렌(phenanthrene) 및 테트라센(tetracene)일 수 있다.

[0124] 용어 " C_2-C_{10} 알케닐(alkenyl)"은 2개 내지 10개의 탄소 원자를 포함하고, 적어도 하나의 불포화, 바람직하게 탄소-탄소 이중결합(carbon-carbon double bond)을 포함하는, 선형 또는 분기형 탄화수소-함유 사슬을 의미한다.

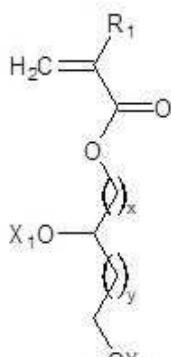
[0125] 용어 " C_7-C_{18} 아랄킬(aralkyl)"은 적어도 하나의 선형 또는 분기형 알킬 사슬로 치환되고, 방향족 링 및 치환체의 탄소 원자의 전체 수가 7 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 방향족 탄화수소-함유 화합물, 바람직하게 모노사이클릭 화합물을 의미한다. 예로써, C_7-C_{18} 아랄킬(aralkyl)은 벤질(benzyl), 톨릴(tolyl) 및 크실릴(xylyl)로 형성된 그룹에서 선택될 수 있다.

[0126] 용어 " R'_3 기로 치환된 C_6-C_{18} 아릴기(C_6-C_{18} aryl group substituted by an R'_3 group)"는 방향족 링의 적어도 하나의 탄소 원자가 R'_3 기로 치환된, 6개 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는, 방향족 탄화수소-함유 화합물, 바람직하게 모노사이클릭 화합물을 의미한다.

[0127] 용어 "Hal" 또는 "할로겐(halogen)"은 염소(chlorine), 브롬(bromine), 불소(fluorine) 및 요오드(iodine)로 형성된 그룹에서 선택된 할로겐 원자를 의미한다.

● 모노머 M1

[0129] 본 발명의 폴리디올 통계 코폴리머(A1)의 제1 모노머 M1은 화학식 (I)로 표현된다:



(I)

[0130] 여기서,

[0132] - R_1 은 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게, $-H$ 및 $-CH_3$ 이며;

[0133] - x 는 2 내지 18의 정수; 바람직하게 3 내지 8의 정수이고; 더 바람직하게 x 는 4이며;

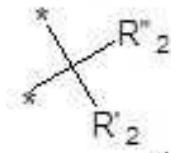
[0134] - y 는 0 또는 1의 정수; 바람직하게 y 는 0이고;

[0135] - X_1 및 X_2 는, 서로 동일하거나 다르며, 수소, 테트라하이드로파라닐(tetrahydropyranyl), 메틸옥시메틸(methyloxymethyl), ter-부틸(ter-butyl), 벤질(benzyl), 트리메틸실릴(trimethylsilyl) 및 t-부틸 디메틸실릴(t-butyl dimethylsilyl)로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0136]

또는

[0137]

- X_1 및 X_2 는 산소 원자와 다음의 화학식의 브리지(bridge)를 형성하며:

[0138]

여기서:

[0140]

- 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고,

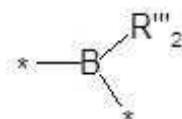
[0141]

- R'_2 및 R''_2 는 서로 동일하거나 다르며, 수소 및 C_1-C_{11} 알킬기로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0142]

또는

[0143]

- X_1 및 X_2 는 산소 원자와 다음의 보로닉 에스테르를 형성하며:

[0144]

여기서,

[0145]

- 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고,

[0146]

- R''_2 는 C_6-C_{18} 아릴, C_7-C_{18} 아랄킬(aralkyl) 및 C_2-C_{18} 알킬로 형성된 그룹에서 선택되며, 바람직하게 C_6-C_{18} 아릴, 더 바람직하게 페닐이다.

[0147]

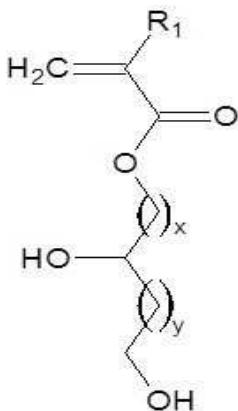
바람직하게, R'_2 및 R''_2 가 C_1-C_{11} 알킬기이면; 탄화수소-함유 사슬은 선형 사슬이다. 바람직하게, C_1-C_{11} 알킬기는 메틸, 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), n-부틸(n-butyl), n-페닐(n-pentyl), n-헥실(n-hexyl), n-헵틸(n-heptyl), n-옥틸(n-octyl), n-노닐(n-nonyl), n-데실(n-decyl) 및 n-운데실(n-undecyl)로 형성된 그룹에서 선택되며. 더 바람직하게, C_1-C_{11} 알킬은 메틸이다.

[0148]

바람직하게, R''_2 가 C_2-C_{18} 알킬기이면; 탄화수소-함유 사슬은 선형 사슬이다.

[0149]

화학식 (I)의 모노머 중에서, 바람직하게 화학식 (I-A)로 표현되는 모노머가 일부를 구성한다:



(I-A)

[0150]

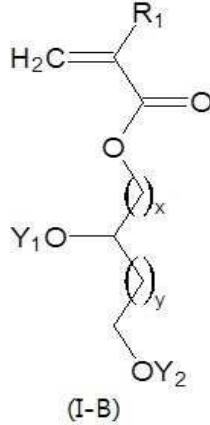
여기서,

[0153] - R_1 은 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 $-H$ 및 $-CH_3$ 이고;

[0154] - x 는 2 내지 18의 정수; 바람직하게 3 내지 8의 정수; 더 바람직하게 x 는 4이며;

[0155] - y 는 0 또는 1의 정수; 바람직하게 y 는 0이다.

[0156] 화학식 (I)의 모노머 중에서, 바람직하게 화학식 (I-B)로 표현되는 모노머가 일부를 구성한다:



[0157]

- R_1 은 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 $-H$ 및 $-CH_3$ 이며;

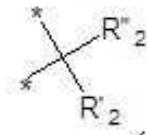
[0159] - x 는 2 내지 18의 정수; 바람직하게 3 내지 8의 정수, 더 바람직하게 x 는 4이고;

[0160] - y 는 0 또는 1의 정수; 바람직하게 y 는 0이며;

[0161] - Y_1 및 Y_2 는, 서로 동일하거나 다르고, 테트라하이드로피라닐(tetrahydropyran-1), 메틸옥시메틸(methyloxymethyl), 테르-부틸(ter-butyl), 벤질(benzyl), 트리메틸실릴(trimethylsilyl) 및 테르-부틸 디메틸실릴(t-butyl dimethylsilyl)로 형성된 그룹에서 선택되며;

[0162] 또는

[0163] - Y_1 및 Y_2 는 산소 원자와 다음의 화학식의 브리지(bridge)를 형성하며:



[0164]

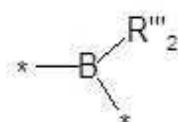
여기서,

[0165] - 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고,

[0167] - R'_2 및 R''_2 은 서로 동일하거나 다르고, 수소 및 a C_1-C_{11} 알킬기로 형성된 그룹으로부터 선택되며;

[0168] 또는

[0169] - Y_1 및 Y_2 는 산소 원자와 다음의 보로닉 에스테르를 형성하며:



[0170]

여기서,

[0172] - 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고,

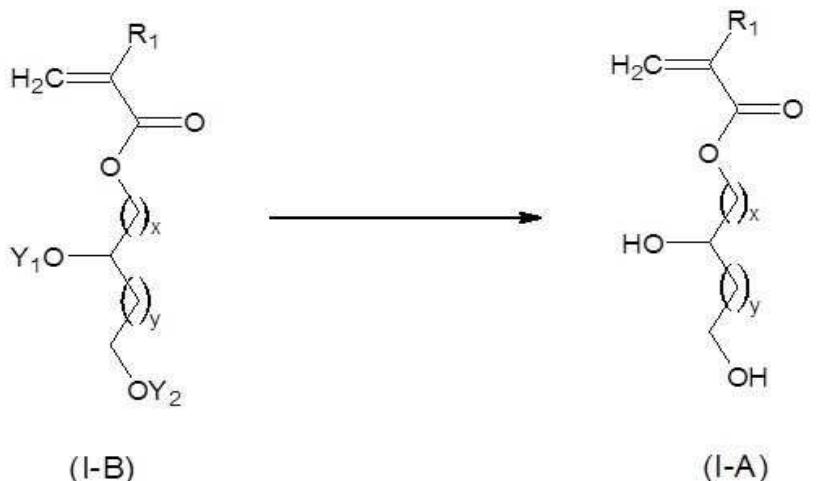
- [0173] $-R''_1$ 은 C_6-C_{18} 아릴, C_7-C_{18} 아랄킬(aralkyl) 및 C_2-C_{18} 알킬로 형성된 그룹에서 선택되며, 바람직하게 C_6-C_{18} 아릴, 더 바람직하게 페닐이다.

- [0174] 바람직하게, R'_2 및 R''_2 가 C_1-C_{11} 알킬기이면; 탄화수소-함유 사슬은 선형 사슬이다. 바람직하게, C_1-C_{11} 알킬기는 메틸, 에틸(ethyl), n-프로필(n-propyl), n-부틸(n-butyl), n-페닐(n-pentyl), n-헥실(n-hexyl), n-헵틸(n-heptyl), n-옥틸(n-octyl), n-노닐(n-nonyl), n-데실(n-decy1) 및 n-운데실(n-undecyl)로 형성된 그룹에서 선택된다. 더 바람직하게, C_1-C_{11} 알킬기는 메틸이다.

- [0175] 바람직하게, R^{n-2} 가 C_2-C_{18} 알킬기이면; 탄화수소-함유 사슬은 선형 사슬이다.

● 모노머 M1 열기

- [0177] 다음의 반응 도해 1에 따라 화학식 (I-B)의 모노머의 알코올 작용기를 디프로텍션(deprotection)시켜서 화학식 (I-A)의 모노머 M1을 얻는다:



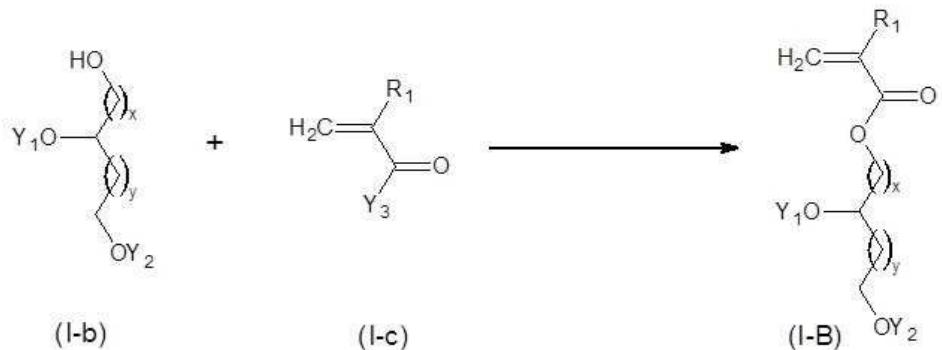
도해 1

- [0178]

- 여기서, R_1 , Y_1 , Y_2 , x 및 y 은 상술한 화학식 (I-B)에서 정의한 것과 같다.

- [0180] 화학식 (I-B)의 모노머의 디올 작용기의 디프로텍션(deprotection) 반응은 기술분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 숙련자는 디프로텍션(deprotection) 반응 조건을 보호기(protective group) Y_1 및 Y_2 의 특성의 기능에 따라 맞추는 방법을 알고 있다.

- [0181] 하기의 반응 도해 2에 따라 화학식 (I-b)의 알코올 화합물과 화학식 (I-c)의 화합물이 반응하여 화학식 (I-B)의 모노머 M1을 얻는다.



도해 2

- [0182]

- 여기서

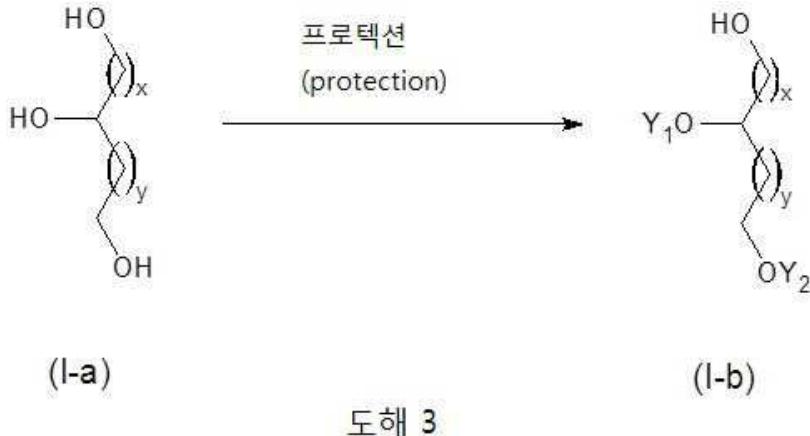
- [0184] - Y_3 는 할로겐 원자, 바람직하게 염소(chlorine), $-\text{OH}$ 및 $0-\text{C}(0)-\text{R}'_1$ 으로 형성된 그룹에서 선택되며, R'_1 은 $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ 및 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 $-\text{H}$ 및 $-\text{CH}_3$ 이고;

- [0185] – R_1 , Y_1 , Y_2 , x 및 y 은 화학식 (I-B)에서 주어진 것과 동일한 의미를 가진다.

- [0186] 이러한 커플링 반응도 기술분야의 숙련자에게 공지되어 있다.

- [0187] 화학식 (I-c)의 화합물은 Sigma-Aldrich® 및 Alfa Aesar®의 공급자에게서 상업적으로 이용 가능하다.

- [0188] 다음의 반응 도해 3에 따라 디올 작용기(diol functions)를 프로텍션(protection)하여 화학식 (I-a)의 대응하는 폴리올로부터 화학식 (I-b)의 알코올 화합물을 얻는다:



- [0189]

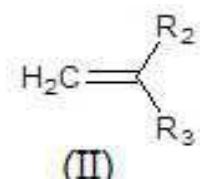
- [0190] 여기서, x , y , Y_1 및 Y_2 는 화학식 (I-B)에서 정의한 대로이다.

- [0191] 화학식 (I-a)의 화합물의 디올 작용기의 프로텍션(protection) 반응은 기술분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 숙련자는 사용된 보호기(protective group) Y_1 및 Y_2 의 특성의 기능에 따라 프로텍션(protection) 반응 조건을 맞는 방법을 알고 있다.

- [0192] 화학식 (I-a)의 폴리울은 Sigma-Aldrich® 및 Alfa Aesar®의 공급자로부터 상업적으로 이용가능하다.

● 모노머 M2

- [0194] 본 발명의 통계 코폴리머(statistical copolymer)의 제2 모노머는 화학식 (II)로 표현되며:



- [0195]

- [0196] 여기서

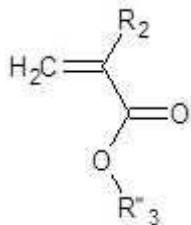
- [0197] $R_2\frac{1}{2}$ $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 $-H$ 및 $-CH_3$ 이며;

- [0198] - R_3 은 C_6-C_{18} 아릴기, R'_3 로 치환된 C_6-C_{18} 아릴기, $-C(O)-O-R'_3$, $-O-R'_3$, $-S-R'_3$ 및 $-C(O)-N(H)-R'_3$ 기로 형성된 그룹에서 선택되고, R'_3 은 C_1-C_{30} 알킬기이다.

- [0199] 바람직하게, R'_{33} 는 탄화수소-함유 사슬이 선형인 C_1-C_{30} 알킬기이다.

- [0200] 바람직하게, R_3 은 C_6-C_{18} 아릴기, 바람직하게 C_6 아릴 및 $-C(O)-O-R'_3$ 로 형성된 그룹에서 선택되고, R'_3 은 C_1-C_{30} 알킬기이다.

[0201] 화학식 (II)의 모노머 중에서, 화학식 (II-A)에 대응하는 모노머가 일부를 형성하며:



(II-A)

[0202]

여기서,

- R_2 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 $-H$ 및 $-CH_3$ 이며;

- R''_3 는 C_1-C_{14} 알킬기이다.

[0206]

용어 " C_1-C_{14} 알킬기"는 1개 내지 14개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분기형 탄화수소-함유 사슬을 의미한다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 선형이다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 4개 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다.

[0207]

화학식 (II)의 모노머 중에서, 화학식 (II-B)에 대응하는 모노머가 일부를 형성하고:

- R_2 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 $-H$ 및 $-CH_3$ 이며;

- R'''_3 는 $C_{15}-C_{30}$ 알킬기이다.

[0210]

용어 " $C_{15}-C_{30}$ 알킬기"는 15개 내지 30개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분기형 탄화수소-함유 사슬을 의미한다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬 선형이다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 16개 내지 24개의 탄소 원자를 포함한다.

[0211]

● 모노머 M2 얻기

[0212]

화학식 (II), (II-A) 및 (II-B)의 모노머는 기술분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 상기 모노머들은 Sigma-Aldrich® 및 TCI®사가 판매한다.

[0213]

● 바람직한 폴리디올 코폴리머

[0214]

일 실시예에서, 바람직한 통계 코폴리머(statistical copolymer)는 적어도:

[0215]

- 상술한 화학식 (I)의 제1 모노머 M1;

[0216]

- R_2 는 $-H$ 이고, R_3 는 C_6-C_{18} 아릴기이며; 바람직하게 R_3 는 페닐인, 상술한 화학식 (II)의 제2 모노머 M2의 공중합에 의해 얻는다.

[0217]

다른 실시예에서, 바람직한 통계 코폴리머(statistical copolymer)는 적어도:

[0218]

- 상술한 화학식 (I)의 제1 모노머 M1;

[0219]

- 상술한 화학식 (II-A)의 제2 모노머 M2; 및

[0220]

- 상술한 화학식 (II-B)의 제3 모노머 M2의 공중합에 의해 얻는다.

[0221]

이 다른 실시예에 따르면, 바람직한 통계 코폴리머(statistical copolymer)는 적어도:

[0222]

- 상술한 화학식 (I)의 제1 모노머 M1;

[0223]

- R_2 가 $-CH_3$ 이고 R''_3 가 C_4-C_{12} 알킬기, 바람직하게 선형 C_4-C_{12} 알킬인, 화학식 (II-A)의 제2 모노머 M2; 및

[0224]

- R_2 가 $-CH_3$ 이고 R'''_3 가 $C_{16}-C_{24}$ 알킬기, 바람직하게 선형 $C_{16}-C_{24}$ 알킬인 화학식 (II-B)의 제3 모노머 M2의 공중합에 의해 얻는다.

- [0225] 이 실시예에 따르면, 바람직한 통계 코폴리머(statistical copolymer)는 적어도:
- [0226] - 상술한 화학식 (I)의 제1 모노머 M1;
- [0227] - n-옥틸 메타크릴레이트(n-octyl methacrylate), n-데실 메타크릴레이트(n-decyl methacrylate) 및 n-도데실 메타크릴레이트(n-dodecyl methacrylate)로 형성된 그룹에서 선택된 제2 모노머 M2;
- [0228] - 팔미틸 메타크릴레이트(palmityl methacrylate), 스테아릴 메타크릴레이트(stearyl methacrylate), 아라키딜 메타크릴레이트(arachidyl methacrylate) 및 베헤닐 메타크릴레이트(behenyl methacrylate)로 형성된 그룹에서 선택된 제3 모노머의 공중합에 의해 얻는다.

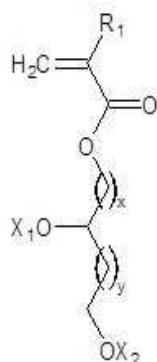
● 폴리디올 코폴리머를 얻는 과정

[0229] 기술분야의 숙련자는 그의 일반 지식을 활용하여 폴리디올 통계 코폴리머 A1을 합성할 수 있는 위치에 있다.

[0230] [0231] 공중합은 자유 라디칼을 생성하는 화합물에 의해 유기 용매의 용액 또는 별크 중합(bulk polymerization)에 의해 시작할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 코폴리머는 RAFT(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer)에 의해 제어된 라디칼 중합 방법 및 ARTP(Atom Transfer Radical Polymerization)에 의해 제어된 라디칼 공중합(radical polymerization), 특히 제어된 라디칼 공중합(controlled radical copolymerization)에 의해 얻는다. 또한, 본 발명의 코폴리머를 제조함에 있어 종래 라디칼 중합 및 텔로미화법(telomerization)을 이용할 수 있다(Moad, G.; Solomon, D. H., The Chemistry of Radical Polymerization. 두번째 ed.; Elsevier Ltd: 2006; p 639; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. Handbook of Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936).

[0232] 통계 코폴리머(statistical copolymer)의 제조방법은

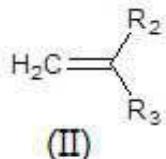
[0233] i) 화학식 (I)의 제1 모노머 M1:



(I)

[0234]

[0235] ii) 적어도 하나의 제2 모노머 M2의 화학식 (II): 및



(II)

[0236]

[0237] iii) 적어도 하나의 자유 라디칼 소스; 가 접촉하는 적어도 하나의 중합 단계 (a)를 포함하며:

[0238] 화학식 (I)에서,

[0239] - R1은 -H, -CH3 및 -CH2-CH3으로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0240] - x는 2 내지 18의 정수이며;

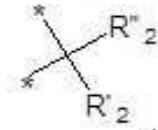
[0241] - y는 0 또는 1의 정수이고;

[0242] - X1 및 X2는, 서로 동일하거나 다르고, 수소, 테트라하이드로파라닐(tetrahydropyranyl), 메틸옥시메틸

(methyloxymethyl), ter-부틸(ter-butyl), 벤질(benzyl), 트리메틸실릴(trimethylsilyl) 및 t-부틸 디메틸실릴(t-butyl dimethylsilyl)로 형성된 그룹에서 선택되며;

[0243] 또는

- X_1 및 X_2 는 산소 원자와 다음의 화학식의 브리지(bridge)를 형성하며;



[0245]

[0246] 여기서,

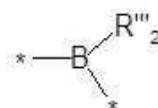
- 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고;

[0248]

- R'_2 및 R''_2 는, 서로 동일하거나 다르고, 수소 및 a C_1-C_{11} 알킬로 형성된 그룹에서 선택되며, 바람직하게 메틸이며;

[0249] 또는,

[0250] - X_1 및 X_2 는 산소 원자와 다음의 보로닉 에스테르를 형성하며;



[0251]

[0252] 여기서,

- 별(*)은 산소 원자와의 결합을 의미하고;

[0254]

- R'''_2 는 C_6-C_{18} 아릴, C_7-C_{18} 아랄킬(aralkyl) 및 C_2-C_{18} 알킬로 형성된 그룹에서 선택되며, 바람직하게 C_6-C_{18} 아릴이고;

[0255] 화학식 (II)에서,

[0256] - R_2 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0257]

- R_3 는 C_6-C_{18} 아릴, R'_3 로 치환된 C_6-C_{18} 아릴, $-C(O)-O-R'_3$, $-O-R'_3$, $-S-R'_3$ 및 $-C(O)-N(H)-R'_3$ 기로 형성된 그룹에서 선택되며, R'_3 는 C_1-C_{30} 알킬기이다.

[0258]

일 실시예에서, 방법은 iv) 적어도 하나의 사슬 전달제(chain-transfer agent)를 더 포함할 수 있다.

[0259]

용어 "자유 라디칼의 소스(source의 free radicals)"는 외부 셀(outer shell)에 짹을 이루지 않는 하나 이상의 전자를 가지는 화학종을 생성할 수 있는 화학 화합물을 의미한다. 기술분야의 숙련자는 그 자체로 그리고 중합 과정, 특히 제어된 라디칼 중합에 적합한 모든 자유 라디칼의 소스를 이용할 수 있다. 자유 라디칼의 소스 중에서, 다음이 바람직하다, 예로써: 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide), 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile)와 같은 디아조 화합물(diazo compounds), 퍼솔 페이트(persulphate) 또는 과산화수소(hydrogen peroxide)와 같은 퍼옥시네이트 화합물(peroxygenated compound), Fe^{2+} 의 산화와 같은 산화완원계(redox system), 퍼솔페이트/소듐-메타비솔파이드 혼합물(persulphates/sodium-metabisulphite mixtures), 또는 아스코르브산/과산화수소 혼합물(ascorbic acid/hydrogen peroxide mixtures) 또는 자외선, 베타선(beta radiation) 또는 감마선(gamma radiation) 등과 같은 이온화방사선(ionizing radiation)에 의해 또는 광화학적으로(photochemically)으로 분할될 수 있는 화합물.

[0260]

용어 "사슬 전달제(chain-transfer agent)"는 성장하는 동안 종 사이에서 가역적인(reversible) 전달 반응 (transfer reactions)에 의해 거대분자, 탄소-함유 라디칼(carbon-containing radical) 및 도먼트 종(dormant

species)에 의해 종결된 폴리머 사슬, 즉 전달제에 의해 종결된 폴리머 사슬의 균일 성장(homogeneous growth)을 보장하는 것을 목적으로 하는 화합물을 의미한다. 이 가역적 전달 과정을 통해 코폴리머의 분자량을 제어하여 제조할 수 있다. 바람직하게 본 발명의 방법에서, 사슬 전달제(chain-transfer agent)는 티오카보닐티오기(thiocarbonylthio group) $-S-C(=S)-$ 이다. 사슬 전달제의 예로써, 디티오에스테르(dithioester), 트리티오카보네이트(trithiocarbonate), 크산틴산염(xanthate) 및 디티오카바메이트(dithiocarbamate)를 들 수 있다. 바람직한 사슬전달제는 쿠밀 디티오벤조에이트(큐밀 디티오벤조에이트) 또는 2-시아노-2-프로필 벤조디티오에이트(2-cyano-2-propyl benzodithioate)이다.

[0261] 용어 "사슬 전달제(chain-transfer agent)"는 또한 모노머 분자를 추가하여 형성하는 동안 거대분자 사슬의 성장을 제한하고 새로운 사슬을 시작하는 것을 목적으로 하는 화합물의 의미하며, 이는 최종 분자량을 제한할 수 있게 하거나 심지어 최종 분자량을 제어할 수 있게 한다. 그런 유형의 사슬전달제는 텔로머화법(telomerization)에서 이용한다. 바람직한 사슬전달제는 시스테아민(cysteamine)이다.

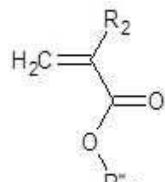
[0262] 폴리디올 통계 코폴리머(polydiol statistical copolymer)의 제조방법은 다음을 포함할 수 있다:

[0263] - 상술한 모노머 M1 및 M2는 X_1 및 X_2 가 수소와 다르게 선택되는, 적어도 하나의 중합 단계 (a)

[0264] - 적어도 하나의 단계 (a)의 말미에서 얻은 코폴리머의 디올 작용기의 디프로텍션(deprotection) 단계 (b) 그로 인하여 X_1 및 X_2 가 동일하며 수소 원자가 된다.

[0265] 일 실시예에서, 중합 단계 (a)는 적어도 하나의 모노머 M1이 다른 R_3 기를 가지는 적어도 두 개의 모노머 M2와 접촉하는 단계를 포함한다.

[0266] 이 실시예에서, 모노머 M2 중 하나는 화학식 (II-A)로 표현되며:



(II-A)

[0267]

여기서,

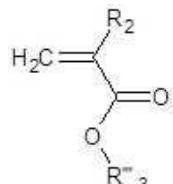
- R_2 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0270]

- R_3 는 C_1-C_{14} 알킬기이며;

[0271]

다른 모노머 M2는 화학식 (II-B)로 표현되고:



(II-B)

[0272]

여기서,

- R_2 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0275]

- R_3 는 $C_{15}-C_{30}$ 알킬기이다.

[0276]

화학식 (I), (I-A), (I-B), (II-A), (II-B)에 대하여 기술한 선호 및 정의는 상술한 방법에서도 적용된다.

[0277]

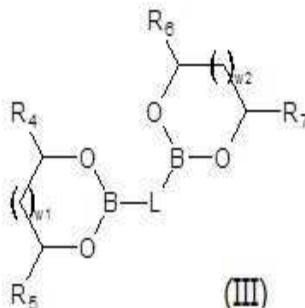
● 폴리디올 코폴리머 A1의 성질

- [0278] 폴리디올 통계 코폴리머 A1는 코브 코폴리머(comb copolymer)이다.
- [0279] 용어 "코브 코폴리머(comb copolymer)"는 주 사슬(소위 백본(backbone)) 및 결사슬(side chain)을 가지는 코폴리머를 의미한다. 결사슬은 주 사슬의 양측에 매달려 있다. 각 결사슬의 길이는 주 사슬의 길이보다 짧다. 도 2는 개략적으로 코브 폴리머를 도시한다.
- [0280] 코폴리머 A1은 중합가능한 작용기(polymerizable functions)의 백본(backbone), 특히 메타크릴레이트 작용기(methacrylate functions) 및 디올 작용기로 치환되거나 디올 작용기로 치환되지 않은 탄화수소-함유 결사슬의 혼합물의 백본을 가진다.
- [0281] 화학식 (I) 및 (II)의 모노머는 동일한 또는 실질적으로 동일한 반응도(reactivity)를 가지는 중합가능한 작용기(polymerizable functions)를 가지기 때문에, 디올 작용기(diol functions)를 가지는 모노머가 디올 작용기로 치환되지 않은 알킬 사슬의 모노머에 대하여 코폴리머의 백본을 따라 통계학적으로 분포된 코폴리머를 얻는다.
- [0282] 폴리디올 통계 코폴리머 A1은 온도, 압력, 전단율(shear rate)과 같은 외부 자극에 민감한 장점이 있다; 이 민감도(sensitivity)는 성질 변화에 의해 증명된다. 자극에 반응하여, 코폴리머 사슬의 공간 형태(spatial conformation)가 변형되고, 교환 반응(exchange reaction)뿐만 아니라 디올 작용기가 가교(cross-linking)를 생성할 수 있는 결합 반응(association reaction)에 더 접근하거나 덜 접근하게 된다. 코폴리머 A1은 열민감성(thermosensitive) 코폴리머이고, 즉 온도 변화에 민감하다.
- [0283] 유리하게, 폴리디올 통계 코폴리머 A1의 결사슬의 평균 길이는 8 내지 20개의 탄소 원자, 바람직하게 9 내지 15개의 탄소 원자이다. 용어 "결사슬의 평균 길이(average length of side chain)"은 코폴리머를 구성하는 각 모노머의 결사슬의 평균 길이를 의미한다. 기술분야의 숙련자는 폴리디올 통계 코폴리머를 구성하는 모노머의 유형 및 비율을 적당하게 선택하여 이 평균 길이를 얻는 방법을 알고 있다. 이러한 사슬의 평균 길이를 선택하여 코폴리머가 용해되는 어떤 온도에서든 소수성 매체에서 용해될 수 있는 폴리머를 얻을 수 있다. 그러므로 코폴리머 A1은 소수성 매체(hydrophobic medium)에서 섞인다. 용어 "소수성 매체(hydrophobic medium)"는 물에 대한 친화도가 없거나 매우 낮은 매체, 즉 물 또는 수용성 매체에서 섞이지 않는 매체를 의미한다.
- [0284] 유리하게, 폴리디올 통계 코폴리머 A1의 상기 코폴리머에서 화학식 (I)의 모노머 M1의 몰 퍼센트(molar percentage)는 1 내지 30%, 바람직하게 5 내지 25%, 더 바람직하게 9 내지 21%이다.
- [0285] 바람직한 실시예에서, 폴리디올 통계 코폴리머 A1의 상기 코폴리머에서 화학식 (I)의 모노머 M1의 몰 퍼센트(molar percentage)는 1 내지 30%, 바람직하게 5 내지 25%, 더 바람직하게 9 내지 21%이며, 화학식 (II-A)의 모노머 M2의 몰 퍼센트는 8 내지 92%이고 화학식 (II-B)의 모노머 M2의 몰 퍼센트는 0.1 내지 62%이다. 코폴리머에서의 모노머의 몰 퍼센트(molar percentage)는 코폴리머의 합성에 이용되는 모노머의 양을 조정하여 직접 얻는다.
- [0286] 바람직한 실시예에서, 폴리디올 통계 코폴리머 A1은 상기 코폴리머에서 1 내지 30%의 화학식 (I)의 모노머 M1의 몰 퍼센트, 8 내지 62%의 화학식 (II-A)의 모노머 M2의 몰 퍼센트, 8 내지 91%의 화학식 (II-B)의 모노머 M2의 몰 퍼센트를 가진다. 코폴리머에서의 모노머의 몰 퍼센트는 코폴리머의 합성에 이용되는 모노머의 양을 조정하여 직접 얻는다.
- [0287] 유리하게, 폴리디올 통계 코폴리머 A1의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)는 100 내지 2000, 바람직하게 150 내지 1000이다. 제어된 라디칼 중합 기술, 텔로머화법(telomerization) 기술을 이용하여, 또는 종래 라디칼 중합에 의해 본 발명의 코폴리머를 제조할 때에는 자유 라디칼의 소스 양을 조정하여 공지된 방식으로 중합도(degree of polymerization)를 제어한다.
- [0288] 유리하게, 폴리디올 통계 코폴리머 A1의 다분산지수(polydispersity index; PDI)는 1.05 내지 3.75; 바람직하게 1.10 내지 3.45이다. 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 다분산지수(polydispersity index)를 얻는다.
- [0289] 유리하게, 폴리디올 통계 코폴리머 A1의 수-평균 몰질량(number-average molar mass)는 10,000 내지 400,000g/mol, 바람직하게 25,000 내지 150,000g/mol이며, 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 수-평균 몰질량(number-average molar mass)을 얻는다.

[0290] 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)은 문서(Fontanille, M.; Gnanou, Y., Chimie et physico-chimie des polym?res. 두번째 ed.; Dunod: 2010; p 546)에 기술되어 있다.

[0291] ● 화합물 A2 디보로닉 에스테르

[0292] 본 발명의 조성물의 일 실시예에서, 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 포함하는 화합물 A2는 화학식 (III)으로 표현되며:



[0293]

여기서,

[0294] - w_1 및 w_2 는, 서로 동일하거나 다르고, 0 및 1에서 선택된 정수이고,

[0295] - R_4 , R_5 , R_6 및 R_7 는, 서로 동일하거나 다르고, 수소 및 1 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게 6 내지 14개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소-함유 기로 형성된 그룹에서 선택되고;

[0296] - L 은 2가 결합기(divalent bond group)이며, C_6-C_{18} 아릴, C_7-C_{24} 아랄킬(aralkyl) 및 C_2-C_{24} 탄화수소-함유 사슬로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 a C_6-C_{18} 아릴이다.

[0297] 용어 "1 내지 24개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소-함유 기(hydrocarbon-containing group having from 1 to 24 carbon atoms)"는 1 내지 24개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분기형 알킬기 또는 알케닐기(alkenyl group)이다. 바람직하게, 탄화수소-함유 기는 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게 6 내지 14개의 탄소 원자를 포함한다. 바람직하게, 탄화수소-함유 기는 선형 알킬이다.

[0298] 용어 " C_2-C_{24} 탄화수소-함유 사슬(C_2-C_{24} hydrocarbon-containing chain)"은 2 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는, 선형 또는 분기형 알킬 또는 선형 또는 분기형 알케닐기를 의미한다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 선형 알킬기이다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 6 내지 16개의 탄소 원자를 포함한다.

[0299] 본 발명의 일 실시예에서, 화합물 A2는 상기 화학식 (III)의 화합물이며,

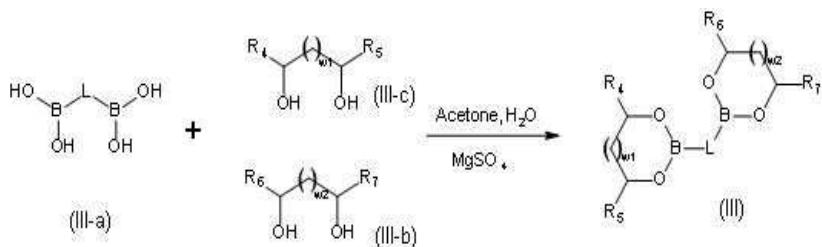
[0300] - w_1 및 w_2 는, 서로 동일하거나 다르고, 0 및 1에서 선택된 정수이며;

[0301] - R_4 및 R_5 은 동일하며 수소 원자이고;

[0302] - R_5 및 R_7 는 동일하고 1 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게 6 내지 16개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소-함유 기, 바람직하게 선형 알킬이며;

[0303] - L 은 2가 결합기(divalent bond group)로 C_6-C_{18} 아릴, 바람직하게 페닐(phenyl)이다.

[0304] 하기 반응 도해 4에 따라 화학식 (III-a)의 보로닉산(boronic acid) 및 화학식 (III-b) 및 (III-c)의 화합물의 디올 작용기(diol functions) 사이의 축합 반응(condensation reaction)에 의해 상술한 화학식 (III)의 보로닉 에스테르 화합물 A2를 얻는다:



도해 4

[0306]

여기서, w₁, w₂, L, R₄, R₅, R₆ 및 R₇은 상술한 바와 같다.

[0308]

화학식 (III-a)의 보로닉산(boronic acid) 및 화학식 (III-b) 및 (III-c)의 화합물의 디올 작용기(diol functions) 사이의 축합 반응(condensation reaction)에 의해, 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 가지는 화합물을 얻는다(화학식 (III)의 화합물). 이 단계는 기술분야의 숙련자에게 공지된 방법에 따라 수행된다.

[0309]

본 발명의 문맥 내에서, 화학식 (III-a)의 화합물이 물의 존재 하에, 아세톤과 같은 극성 용매에 용해된다. 물이 존재하여 화학식 (III-a)의 보로닉산의 분자 및 화학식 (III-a)의 보로닉산에서 얻은 보록신(boroxine) 사이의 화학 평형(chemical equilibria)이 변하게 된다. 주위 온도(ambient temperature)에서 보로닉산이 자발적으로 보록신(boroxine) 분자를 형성할 수 있다는 것이 공지되어 있다. 본 발명의 문맥 내에서 보록신 분자가 존재하는 것은 원하는 것이 아니다.

[0310]

황산마그네슘(황산마그네슘)과 같은 건조제(dehydration agent)의 존재 하에 축합 반응이 수행된다. 이 건조제로 인하여 화학식 (III-a)의 화합물 및 화학식 (III-b)의 화합물 사이, 그리고 화학식 (III-a)의 화합물 및 화학식 (III-c)의 화합물 사이의 축합 반응에 의해 해리되는 물 분자뿐만 아니라 처음에 도입된 물 분자를 없앨 수 있다.

[0311]

일 실시예에서, 화합물 (III-b) 및 화합물 (III-c)은 동일하다.

[0312]

기술분야의 숙련자는 화학식 (III)의 생성물을 얻기 위해 화학식 (III-b) 및/또는 (III-c)의 시약의 양 및 화학식 (III-a)의 시약의 양을 조정하는 방법을 알고 있다.

[0313]

● 화합물 A2 보로닉 에스테르 코폴리머

[0314]

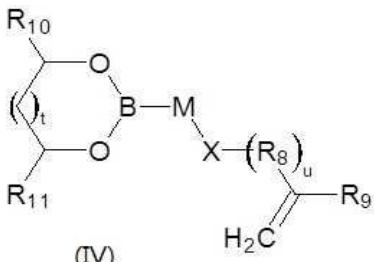
본 발명의 조성물의 다른 실시예에서, 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 포함하는 화합물 A2는 하기에서 기술하는 적어도 하나의 화학식 (IV)의 모노머 M3와 하기에서 기술하는 적어도 하나의 화학식 (V)의 모노머 M4를 공중합하여 얻은 보로닉 에스테르 통계 코폴리머(boronic ester statistical copolymer)이다.

[0315]

✓ 화학식 (IV)의 모노머 M3

[0316]

보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2의 모노머 M3는 화학식 (IV)으로 표현되며:



[0317]

여기서,

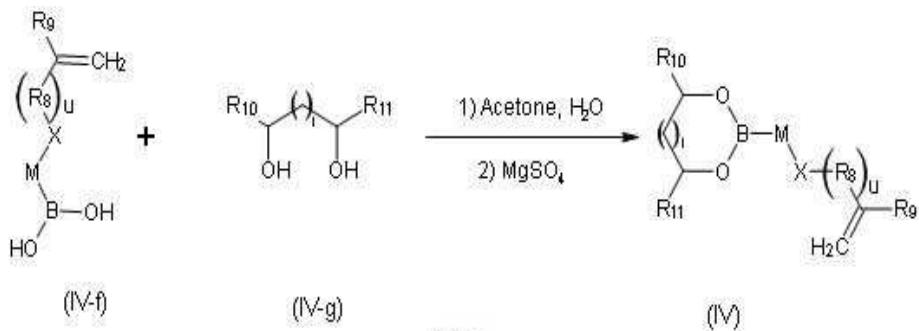
[0319]

- t는 0 또는 1의 정수이고;

[0320]

- u는 0 또는 1의 정수이며;

- [0321] - M 및 R₈는 2가 결합기(divalent bond group)로서, 서로 동일하거나 다르고, C₆-C₁₈ 아릴, C₇-C₂₄ 아랄킬(aralkyl) 및 C₂-C₂₄ 알킬로 형성된 그룹에서 선택되며, 바람직하게 C₆-C₁₈ 아릴이며;
- [0322] - X는 -O-C(0)-, -C(0)-O-, -C(0)-N(H)-, -N(H)-C(0)-, -S-, -N(H)-, -N(R'₄)- 및 -O-로 형성된 그룹에서 선택된 작용기이고, R'₄는 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소-함유 사슬이며;
- [0323] - R₉는 -H, -CH₃ 및 -CH₂-CH₃으로 형성된 그룹에서 선택되고; 바람직하게 -H 및 -CH₃이며;
- [0324] - R₁₀ 및 R₁₁는, 서로 동일하거나 다르고, 수소 및 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게 6 내지 12개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소-함유 사슬로 형성된 그룹에서 선택된다.
- [0325] 용어 "C₂-C₂₄ 알킬"은 2 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분기형 탄화수소-함유 사슬을 의미한다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 선형이다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 6 내지 16개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0326] 용어 "1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소-함유 사슬"은 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는, 선형 또는 분기형 알킬기 또는 선형 또는 분기형 알케닐기를 의미한다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 선형 알킬기이다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 1 내지 8개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0327] 용어 "1 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소-함유 사슬"은 1 내지 24개의 탄소 원자를 포함하는, 선형 또는 분기형 알킬기 또는 선형 또는 분기형 알케닐기를 의미한다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 선형 알킬기이다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게 6 내지 12개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0328] 본 발명의 일 실시예에서, 모노머 M3은 화학식 (IV)로 표현되며:
- [0329] - t는 0 또는 1의 정수이고;
- [0330] - u는 0 또는 1의 정수이며;
- [0331] - M 및 R₈은 2가 결합기(divalent bond group)로서, 서로 다르며, M은 C₆-C₁₈ 아릴, 바람직하게 페닐(phenyl)이고, R₈는 C₇-C₂₄ 아랄킬(aralkyl), 바람직하게 벤질(benzy1)이며;
- [0332] - X는 -O-C(0)-, -C(0)-O-, -C(0)-N(H)- 및 -O-로 형성된 그룹에서 선택된 작용기이며, 바람직하게, -C(0)-O- 또는 -O-C(0)-이고;
- [0333] - R₉는 -H, -CH₃로 형성된 그룹에서 선택되며, 바람직하게, -H이고;
- [0334] - R₁₀ 및 R₁₁는 다르며, R₁₀ 또는 R₁₁ 기 중 하나는 H이고 R₁₀ 또는 R₁₁ 기 중 다른 하나는 1 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게 6 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는, 탄화수소-함유 사슬, 바람직하게 선형 알킬기이다.
- [0335] ✓ 화학식 (IV)의 모노머 M3의 합성
- [0336] 다르게 기술하지 않는 하, 하기에 도시된 모든 도해에서, 변수 R₁₀, R₁₁, M, u, t, X, R₈, R'₄ 및 R₉은 상술한 화학식 (IV)에서 정의한 것과 같다.
- [0337] 하기 반응 도해 5에 따라서 화학식 (IV-f)의 보로닉산과 화학식 (IV-g)의 디올 화합물의 적어도 하나의 축합반응 단계를 포함하는 제조방법에서 화학식 (IV)의 모노머 M3를 얻는다:



도해 5

[0338]

화학식 (IV-f)의 화합물의 보로닉산 작용기와 화학식 (IV-g)의 화합물의 디올 작용기(diol functions)의 축합 반응에 의해, 화학식 (IV)의 보로닉 에스테르 화합물을 얻는다. 기술분야의 숙련자에게 공지된 방법에 따라 이 단계를 수행한다.

[0340]

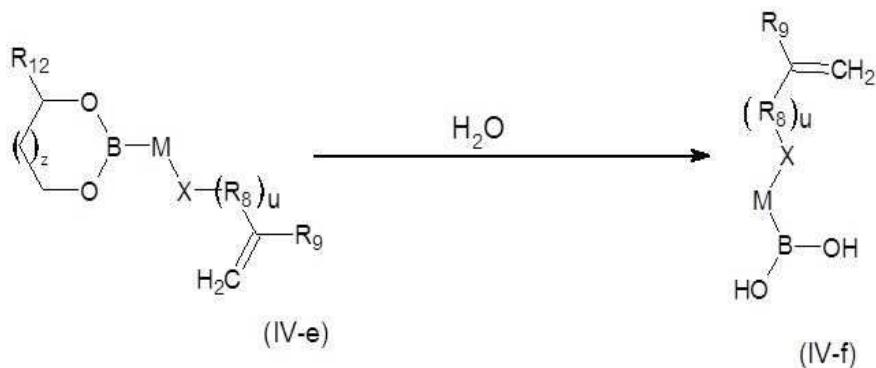
본 발명의 문맥 내에서, 화학식 (IV-f)의 화합물이 물의 존재 하에, 아세톤과 같은 극성 용매에 용해된다. 황산마그네슘(황산마그네슘)과 같은 건조제(dehydration agent)의 존재 하에 축합 반응이 수행된다.

[0341]

화학식 (IV-g)의 화합물은 Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® 및 TCI®로부터 상업적으로 이용할 수 있다.

[0342]

다음의 반응 도해 6에 따른 가수분해(hydrolysis)에 의해 화학식 (IV-e)의 화합물로부터 바로 화학식 (IV-f)의 화합물을 얻는다:



도해 6

[0343]

여기서

[0345]

- z 는 0 또는 1의 정수이고;

[0346]

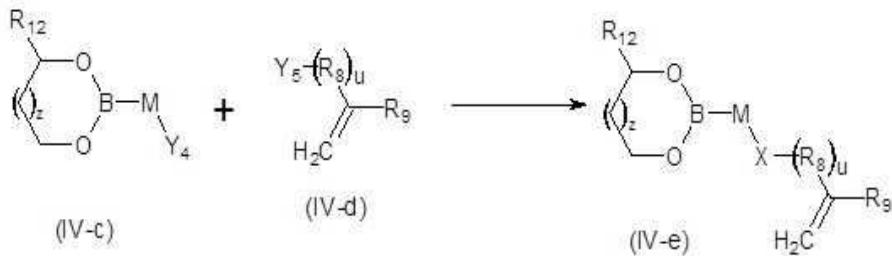
$- \text{R}_{1,2}$ 는 $- \text{H}$, $- \text{CH}_3$ 및 $- \text{CH}_2-\text{CH}_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고:

〔0347〕

이 V M R M R 는 삼각형에 점이 있고 각이 같다.

500 103

다음의 반응 도해 7에 따라서 화학식 (IV-c)의 화합물과 화학식 (IV-d)의 화합물의 반응에 의해 화학식 (IV-e)의 화합물을 얻는다.



도해 7

[0349]

여기서,

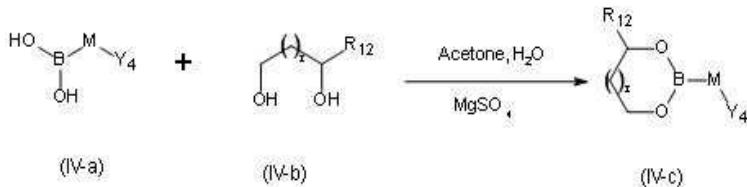
[0351] - z , u , R_{12} , M , R'_4 , R_9 및 R_8 은 상기에서 정의한 바와 같고;

[0352] 상기 도해에서:

[0353] · X 가 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 이면, Y_4 는 알코올 작용기 $-\text{OH}$ 또는 할로겐 원자, 바람직하게 염소(chlorine) 또는 브롬(bromine)이며 Y_5 는 카르복실산 작용기(a carboxylic acid function) $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 이고;[0354] · X 가 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 이면, Y_4 는 카르복실산 작용기 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 이고 Y_5 는 알코올 작용기 $-\text{OH}$ 또는 할로겐 원자 및 바람직하게 염소(chlorine) 또는 브롬(bromine)이며;[0355] · X 가 $-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-$ 이면, Y_4 는 카르복실산 작용기 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 또는 $\alpha-\text{C}(=\text{O})-\text{Hal}$ 작용기이고, Y_5 는 아민 작용기(amine function) NH_2 이며;[0356] · X 가 $-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-$ 이면, Y_4 는 아민 작용기 NH_2 이고 Y_5 는 카르복실산 작용기 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 또는 $\alpha-\text{C}(=\text{O})-\text{Hal}$ 작용기이며;[0357] · X 가 $-\text{S}-$ 이면, Y_4 는 할로겐 원자이고 Y_5 는 티올 작용기(thiol function) $-\text{SH}$ 또는 Y_4 는 티올 작용기 $-\text{SH}$ 이고 Y_5 는 할로겐 원자이며;[0358] · X 가 $-\text{N}(\text{H})-$ 이면, Y_4 는 할로겐 원자이고 Y_5 는 아민 작용기 $-\text{NH}_2$ 이고 또는 Y_4 는 아민 작용기 $-\text{NH}_2$ 이고 Y_5 는 할로겐 원자이며;[0359] · X 가 $-\text{N}(\text{R}'_4)-$ 이면, Y_4 는 할로겐 원자이고 Y_5 는 아민 작용기 $-\text{N}(\text{H})(\text{R}'_4)$ 또는 Y_4 는 아민 작용기 $-\text{N}(\text{H})(\text{R}'_4)$ 이고 Y_5 는 할로겐 원자이며;[0360] · X 가 $-\text{O}-$ 이면, Y_4 는 할로겐 원자이고 Y_5 는 알코올 작용기 $-\text{OH}$ 또는 Y_4 는 알코올 작용기 $-\text{OH}$ 이고 Y_5 는 할로겐 원자이다.[0361] 아민 작용기 및 카르복실산 작용기 사이의 이러한 에스테르화(esterification), 에테르화(etherification), 티오에테르화(thioetherification), 알킬화(alkylation) 또는 축합 반응(condensation reaction)은 기술분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 따라서 기술분야의 숙련자는 화학식 (IV-e)의 화합물을 얻기 위해 Y_1 및 Y_2 기의 화학 특성에 따른 반응 조건을 선택하는 방법을 알고 있다.

[0362] 화학식 (IV-d)의 화합물은 Sigma-Aldrich®, TCI® 및 Acros Organics® 사로부터 상업적으로 이용가능하다.

[0363] 다음의 반응 도해 8에 따라서 화학식 (IV-a)의 보로닉산과 적어도 하나의 화학식 (IV-b)의 디올 화합물 사이의 축합 반응에 의해 화학식 (IV-c)의 화합물을 얻을 수 있고:



도해 8

[0364]

여기서 M, Y₄, z 및 R₁₂는 상기에서 정의한 바와 같다,

[0366]

화학식 (IV-b)의 화합물 중에서, 하나는 R₁₂는 메틸이고 z=0인 화합물이 바람직하다.

[0367]

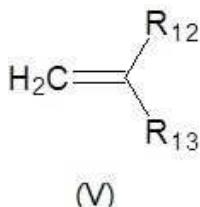
화학식 (IV-a)의 화합물 및 화학식 (IV-b)의 화합물은 Sigma-Aldrich®, Alfa Aesar® 및 TCI®사로부터 상업적으로 이용가능하다.

[0368]

✓ 화학식 (V)의 모노머 M4:

[0369]

보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2의 모노머 M4는 화학식 (V)으로 표현되며:



(V)

[0370]

여기서,

[0372]

- R₁₂는 -H, -CH₃ 및 -CH₂-CH₃으로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게-H 및 -CH₃이며;

[0373]

- R₁₃은 C₆-C₁₈ 아릴, R'₁₃기로 치환된 C₆-C₁₈ 아릴, -C(O)-O-R'₁₃; -O-R'₁₃, -S-R'₁₃ 및 -C(O)-N(H)-R'₁₃으로 형성된 그룹에서 선택되며, R'₁₃은 C₁-C₂₅ 알킬기이다.

[0374]

용어 "C₁-C₂₅ 알킬기"는 1 내지 25개의 탄소 원자를 포함하는 포화, 선형 또는 분기형 탄화수소-함유 사슬을 의미한다. 바람직하게, 탄화수소-함유 사슬은 선형이다.

[0375]

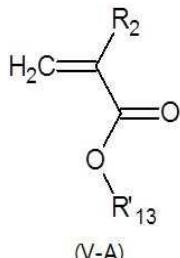
용어 "R₁₃ 기로 치환된 C₆-C₁₈ 아릴(C₆-C₁₈ aryl substituted by an R₁₃ group)" 기는 상기에서 정의한 바처럼 방향족 링의 적어도 하나의 탄소 원자가 C₁-C₂₅ 알킬기에 의해 치환된, 6 내지 18개의 탄소 원자를 포함하는 방향족 탄화수소-함유 화합물을 의미한다.

[0376]

바람직하게, R₁₃은 C₆-C₁₈ 아릴, 바람직하게 C₆ 아릴 및 -C(O)-O-R'₁₃로 형성된 그룹에서 선택되며, R'₁₃은 C₁-C₂₅ 알킬기이다.

[0377]

화학식 (V)의 모노머 중에서, 화학식 (V-A)에 대응하는 모노머가 바람직하게 일부를 형성하며:



(V-A)

[0378]

여기서,

[0380]

- R₂는 -H, -CH₃ 및 -CH₂-CH₃으로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게-H 및 -CH₃이고;

[0381] - R'_{13} 은 C_1-C_{25} 알킬기, 바람직하게 선형 C_1-C_{25} 알킬, 더 바람직하게 선형 C_6-C_{15} 알킬이다.

[0382] ✓ 모노머 M4 얻기:

[0383] 화학식 (V) 및 (V-A)의 모노머는 기술분야의 숙련자에게 공지되어 있다. 상기 모노머는 Sigma-Aldrich® 및 TCI ®사에 의해 판매된다.

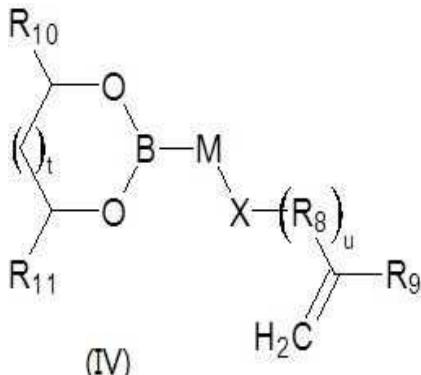
[0384] ✓ 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2의 합성

[0385] 기술분야의 숙련자는 그의 일반 지식을 활용하여 보로닉 에스테르 통계 코폴리머를 합성할 수 있는 위치에 있다. 벌크 중합 또는 자유 라디칼을 생성하는 화합물에 의한 유기 용액에서 공중합이 시작될 수 있다. 예를 들면, RAFT(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer)에 의한 제어된 라디칼 공중합 방법 및 ARTP(Atom Transfer Radical Polymerization)에 의한 제어된 라디칼 중합 방법과 같은 라디칼 공중합, 특히 제어된 라디칼 중합에 의해 보로닉 에스테르 통계 코폴리머를 얻는다. 본 발명의 코폴리머를 제조하는데 종래 라디칼 중합 및 텔로머화법(telomerization)도 이용될 수 있다(Moad, G.; Solomon, D. H., The Chemistry of Radical Polymerization, 두번째 ed.; Elsevier Ltd: 2006; p 639; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. H 및 book의 Radical Polymerization; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002; p 936).

[0386] 보로닉 에스테르 통계 코폴리머의 제조방법은 적어도 하나의 중합 단계 (a)를 포함하며:

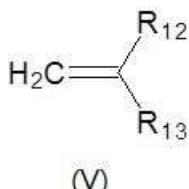
[0387] 상기 중합 단계 (a)는

[0388] i) 제1 화학식 (IV)의 모노머 M3:



[0389]

[0390] ii) 적어도 하나의 화학식 (V)의 제2 모노머 M4: 및



[0391]

[0392] iii) 적어도 하나의 자유 라디칼의 소스(source의 free radicals)이 접촉하며:

[0393] 상기 제1 화학식 (IV)의 모노머 M3에서,

[0394] - t는 0 또는 1의 정수이고;

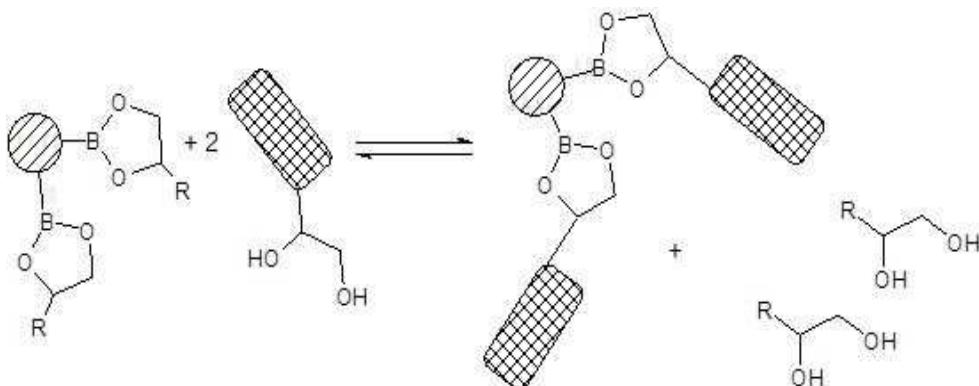
[0395] - u는 0 또는 1의 정수이며;

[0396] - M 및 R_8 는 2가 결합기(divalent bond group)로, 서로 동일하거나 다르고, C_6-C_{18} 아릴, C_7-C_{24} 아랄킬(aralkyl) 및 C_2-C_{24} 알킬로 형성된 그룹으로부터 선택되고, 바람직하게 C_6-C_{18} 아릴이며;

[0397] - X는 $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-N(H)-$, $-N(H)-C(O)-$, $-S-$, $-N(H)-$, $-N(R'_{14})-$ 및 $-O-$ 로 형성된 그룹에서 선택된 작용기이고, R'_{14} 는 1 내지 15개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소-함유 사슬이며;

- [0398] - R_9 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고; 바람직하게 $-H$ 이며;
- [0399] - R_{10} 및 R_{11} 은, 서로 동일하거나 다르고, 수소 및 1 내지 24개의 탄소 원자, 바람직하게 4 내지 18개의 탄소 원자, 바람직하게 6 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소-함유 사슬로 형성된 그룹에서 선택되며;
- [0400] 화학식 (V)의 제2 모노머 M4에서,
- [0401] - R_{12} 는 $-H$, $-CH_3$ 및 $-CH_2-CH_3$ 으로 형성된 그룹에서 선택되고, 바람직하게 $-H$ 또는 $-CH_3$ 이며;
- [0402] - R_{13} 은 C_6-C_{18} 아릴, R'_{13} 으로 치환된 C_6-C_{18} 아릴, $-C(O)-O-R'_{13}$; $-O-R'_{13}$, $-S-R'_{13}$ 및 $-C(O)-N(H)-R'_{13}$ 기로 형성된 그룹에서 선택되며, R'_{13} 은 C_1-C_{25} 알킬기이다.
- [0403] 본 방법은 iv) 적어도 하나의 사슬 전달제(chain-transfer agent)를 더 포함할 수 있다.
- [0404] 화학식 (IV) 및 (V)에 대해 기술한 선호 및 정의는 상술한 방법에서도 적용된다.
- [0405] 라디칼 소스 및 사슬 전달제는 폴리디올 통계 코폴리머의 합성에 대해 기술한 것과 동일하다. 라디칼 소스 및 사슬 전달제에 대해 기술한 선호 및 정의는 상술한 방법에서도 적용된다.
- [0406] ✓ 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2의 성질
- [0407] 유리하게, 화학식 (IV)의 모노머 M3의, R_{10} , M, u가 0 또는 1의 정수인 $(R_8)_u$ 기, 및 X의 순서로 형성된 사슬의 탄소 원자의 총수는 8 내지 38개, 바람직하게 10 내지 26개이다.
- [0408] 유리하게, 보로닉 에스테르 통계 코폴리머의 결사슬의 평균 길이는 8개 이상, 바람직하게 11 내지 16개의 탄소 원자이다. 이 사슬 길이로 인하여 보로닉 에스테르 통계 코폴리머가 소수성 매체(hydrophobic medium)에서 용해될 수 있다. 용어 "결사슬의 평균 길이"는 코폴리머를 구성하는 각 모노머의 결사슬의 평균 길이를 의미한다. 기술분야의 숙련자는 보로닉 에스테르 통계 코폴리머를 구성하는 모노머의 유형 및 비율을 적절히 선택하여 이 평균 길이를 얻는 방법을 알고 있다.
- [0409] 유리하게, 보로닉 에스테르 통계 코폴리머는 0.25 내지 20%, 바람직하게 1 내지 10%의 상기 코폴리머에서의 화학식 (IV)의 모노머의 몰 퍼센트를 가진다.
- [0410] 유리하게, 보로닉 에스테르 통계 코폴리머는 0.25 내지 20%, 바람직하게 1 내지 10%의 상기 코폴리머에서의 화학식 (IV)의 모노머의 몰 퍼센트 및 80 내지 99.75%, 바람직하게 90 내지 99%의 상기 코폴리머에서의 화학식 (V)의 모노머의 몰 퍼센트를 가진다.
- [0411] 유리하게, 보로닉 에스테르 통계 코폴리머의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)는 50 내지 1500, 바람직하게 80 내지 800이다.
- [0412] 유리하게, 보로닉 에스테르 통계 코폴리머의 다분산지수(polydispersity index; PDI)는 1.04 내지 3.54; 바람직하게 1.10 내지 3.10이다. 용리액(eluent)으로서 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography) 및 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)에 의하여 이러한 값을 얻을 수 있다.
- [0413] 유리하게, 보로닉 에스테르 통계 코폴리머의 수-평균 몰질량(number-average molar mass)은 10,000 내지 200,000g/mol, 바람직하게 25,000 내지 100,000g/mol이다. 용리액으로서 테트라하이드로푸란을 이용한 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography) 및 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)에 의해 이러한 값을 얻을 수 있다.
- [0414] ✓ 본 발명의 신규 조성물의 특징
- [0415] 상기에서 정의한 적어도 하나의 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 상기에서 정의한 적어도 하나의 화합물 A2의 혼합물에서 얻은 본 발명의 조성물은 이용된 화합물 A1 및 A2의 비율에 따라서 매우 다양한 리올로지 특성 (rheological properties)을 가진다.
- [0416] 상술한대로 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 화합물 A2는 특히 소수성 매체(hydrophobic medium), 특히 무극성 소수성 매체(apolar hydrophobic medium)에서 열가역적(thermoreversible) 방식으로, 결합하고 교환가능한 화학 결합을 가지는 장점이 있다.

- [0417] 특정 조건하에서, 상술한대로 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 화합물 A2는 가교될 수 있다.
- [0418] 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 화합물 A2은 또한 교환가능한(exchangeable) 장점이 있다.
- [0419] 용어 "결합하는(associative)"은 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 포함하는 화합물 A2 사이에서 보로닉 에스테르 유형의 공유 화합 결합(covalent chemical bond)이 이루어지는 것을 의미한다. 도 4는 결합(associative) 폴리머를 도시한다. 폴리디올 A1의 작용성(functionality) 및 화합물 A2의 작용성에 따라 그리고 혼합물의 조성물에 따라, 폴리디올 A1 및 화합물 A2 사이의 공유 결합의 형성이 3차원 폴리머의 네트워크(three-dimensional polymeric network)를 형성하거나 형성하지 않을 수 있다.
- [0420] 용어 "화학 결합(chemical bond)"은 보로닉 에스테르 유형의 공유 화합 결합을 의미한다.
- [0421] 용어 "교환가능한(exchangeable)"은 화학 작용기의 전체 수가 변하지 않고 서로 사이의 화학 결합을 교환할 수 있는 화합물을 의미한다. 화합물 A2의 보로닉 에스테르 결합(boronic ester bonds) 및 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 화합물 A2의 결합(association)에 의해 형성된 보로닉 에스테르 결합은 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions) 및 디올 작용기(diol functions)의 전체 수에 영향을 미치지 않고 새로운 보로닉 에스테르 작용기 및 디올 작용기를 형성하기 위해 조성물에 존재하는 디올 작용기와 교환될 수 있다. 다음의 반응 도해 9에 화학적 교환 반응(에스테르교환반응(transesterification))이 도시되어 있고:



도해 9

- [0422]
- [0423] - R은 화합물 A2의 화학 작용기(chemical group)이고,
- [0424] - 해칭된 원은 화합물 A2의 화학 구조의 나머지를 상징하며,
- [0425] - 교차 해칭된 직사각형은 폴리디올 통계 코폴리머 A1의 화학 구조의 나머지를 상징한다.
- [0426] 화합물 A2의 보로닉 에스테르 결합 및 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 화합물 A2의 결합(association)에 의해 형성된 보로닉 에스테르 결합은 보로닉 에스테르 작용기의 전체 수에 영향을 미치지 않고 새로운 보로닉 에스테르를 형성하기 위해 교환될 수 있다. 화합 결합의 교환의 다른 과정은 디올의 존재시 보로닉 에스테르 작용기의 계속적인 교환을 통해, 복분해 반응(metathesis reaction)에 의해 수행되며; 이 과정이 도 9에 도시된다. 폴리머 A2-1과 결합한, 폴리디올 통계 코폴리머 A1-1은 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2-2과 보로닉 에스테르 결합을 교환하였다. 폴리머 A2-2와 결합한, 폴리디올 통계 코폴리머 A1-2은 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2-1과 보로닉 에스테르 결합을 교환하였고; 조성물의 보로닉 에스테르 결합의 전체 수는 변하지 않고 4개이다. 그러면 코폴리머 A1-1가 폴리머 A2-1 및 코폴리머 A2-2 둘 다와 결합한다. 그리고 나서 코폴리머 A1-2가 코폴리머 A2-1 및 코폴리머 A2-2 모두와 결합한다.

- [0427] 화학 결합의 교환의 다른 과정이 도 9에 도시되며, 이는 폴리머 A2-1과 결합한 폴리디올 통계 코폴리머 A1-1이 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2-2와 두 개의 보로닉 에스테르 결합을 교환한 것을 알 수 있다. 폴리머 A2-2와 결합한, 폴리디올 통계 코폴리머 A1-2는 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2-1과 두 개의 보로닉 에스테르 결합을 교환하였고; 조성물의 보로닉 에스테르 결합의 전체 수는 변하지 않고 4개이다. 그리고 나서 코폴리머 A1-1은 폴리머 A2-2와 결합하였다. 그리고 나서, 코폴리머 A1-2는 폴리머 A2-1과 결합하였다. 코폴리머 A2-1은 폴리머 A2-2와 교환하였다.

- [0428] 용어 "가교(cross-linked)"는 코폴리머의 거대분자 사슬 사이의 브리지(bridge)가 형성되어 얹은 네트워크 형태의 코폴리머를 의미한다. 서로 연결된, 이러한 사슬은 주로 3차원 공간(three spatial dimensions)에서 분포된다. 가교된(cross-linked) 코폴리머는 3차원 네트워크(three-dimensional network)를 형성한다. 실제로, 용해도 검사(solubility test)에 의해 코폴리머 네트워크의 형성이 보장된다. 동일한 조성물의 가교되지 않은(non-crosslinked) 코폴리머가 용해되기 위해 공지된 용매에 코폴리머 네트워크를 두어서 코폴리머의 네트워크가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 된다. 만약 코폴리머가 용해되지 않고 뜯다면, 기술분야의 숙련자는 네트워크가 형성되었다는 것을 알 수 있다. 도 3은 용해도 검사를 도시한다.
- [0429] 용어 "가교가능한(cross-linkable)"은 가교될 수 있는 코폴리머를 의미한다.
- [0430] 용어 "가역적으로 가교된(cross-linked in a reversible manner)"은 브리지(bridge)가 가역 화학 반응에 의해 형성된 가교된 코폴리머를 의미한다. 가역 화학 반응은 한 방향으로 또는 다른 한 방향으로 전환될 수 있고, 이는 폴리머 네트워크의 구조를 변화시킨다. 코폴리머가 초기의 가교되지 않은 상태에서 가교된 상태(코폴리머의 3차원 네트워크)로 변하고 가교된 상태에서 초기의 가교되지 않은 상태로 변할 수 있다. 본 발명의 문맥 내에서, 코폴리머 사슬 사이에서 형성된 브리지(bridge)는 불안정하다. 이러한 브리지(bridge)는 가역적인 화학 반응 덕분에 형성되거나 교환될 수 있다. 본 발명의 문맥 내에서, 가역 화학 반응은 통계 코폴리머(코폴리머 A1)의 디올 작용기 및 가교제(cross-linking agent)(화합물 A2)의 보로닉 에스테르 작용기 사이의 에스테르 교환반응(transesterification reaction)이다. 형성된 브리지(bridge)는 보로닉 에스테르 유형의 결합이다. 이러한 보로닉 에스테르 결합은 공유결합이고 에스테르 교환반응의 가역성(reversibility) 때문에 불안정하다.
- [0431] 용어 "열가역적 방식으로 가교된(cross-linked in a thermoreversible manner)"은 한 방향 또는 다른 방향으로 가역 반응의 변화가 온도에 의해 제어되어서 가교된 코폴리머를 의미한다. 본 발명의 조성물의 열가역적 가교 메커니즘(thermoreversible cross-linking mechanism)이 도 4에 개략적으로 도시되어 있다. 예상치 못하게, 본 출원인은 낮은 온도에서, (도 4에서 작용기 A를 가지는 코폴리머로 상징된) 폴리디올 코폴리머 A1가 (도 4에서 작용기 B를 가지는 화합물로 상징화된) 보로닉 에스테르 화합물 A2에 의해 가교되지 않거나 아주 약간 가교되는 것을 알게 되었다. 온도가 증가하면, 에스테르 교환반응에 의해 코폴리머 A1의 디올 작용기가 화합물 A2의 보로닉 에스테르 작용기와 반응한다. 그러면 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 적어도 두 개의 보로닉 에스테르 작용기를 포함하는 화합물 A2가 서로 연결되고 교환할 수 있다. 폴리디올 A1의 작용성(functionality) 및 화합물 A2의 작용성에 따라 그리고 혼합물의 조성물에 따라, 특히 매체가 무극성(apolar)일 때 매체에서 겔(gel)이 형성될 수 있다. 온도가 다시 감소하면, 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 화합물 A2 사이의 보로닉 에스테르 결합이 깨지고, 적용가능하다면, 조성물은 겔 특성을 상실한다.
- [0432] 기술분야의 숙련자는 폴리디올 통계 코폴리머 A1, 화합물 A2 및 혼합물의 조성물을 적절히 선택하여 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 화합물 A2 사이에서 형성될 수 있는 보로닉 에스테르 결합 (또는 보로닉 에스테르 링크(boronic ester links))의 양을 조정한다.
- [0433] 또한, 기술분야의 숙련자는 통계 코폴리머(statistical copolymer) A1의 구조의 함수로서 화합물 A2의 구조를 선택하는 방법을 알고 있다. 바람직하게, 통계 코폴리머 A1가 $y=1$ 인 적어도 하나의 모노머 M1를 포함하면, 각각 $w_1=1$, $w_2=1$ 및 $t=1$ 인 화학식 (III)의 화합물 A2 또는 적어도 하나의 화학식 (IV)의 모노머 M3를 포함하는 코폴리머 A2가 바람직하게 선택된다.
- [0434] 유리하게, 조성물에서 통계 코폴리머 A1의 함량은 조성물의 전체 중량에 대하여 0.1중량% 내지 99.5중량%, 바람직하게 최종 조성물의 전체 중량에 대하여 0.25중량% 내지 80중량%, 더 바람직하게 최종 조성물의 전체 중량에 대하여 1중량% 내지 50중량%이다.
- [0435] 유리하게, 조성물에서 화합물 A2의 함량은 조성물의 전체 중량에 대하여 0.1중량% 내지 99.5중량%, 바람직하게 최종 조성물의 전체 중량에 대하여 0.25중량% 내지 80중량%, 더 바람직하게 최종 조성물의 전체 중량에 대하여 0.5중량% 내지 50중량%이다.
- [0436] 일 실시예에서, 조성물에서 통계 코폴리머 A1의 함량은 조성물의 전체 중량에 대하여 0.5 내지 99.5중량%이고, 조성물에서 화합물 A2의 함량, 특히 보로닉 에스테르 통계 코폴리머의 함량은 조성물의 전체 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 99.5중량%이다.
- [0437] 바람직하게, 조성물에서 폴리디올 통계 화합물 A1 및 화합물 A2 사이의 중량비(ratio A1/A2)는 0.005 내지 200, 바람직하게 0.05 내지 20, 더 바람직하게 0.1 내지 10이다.

- [0438] 일 실시예에서, 본 발명의 조성물은 다음을 포함한다:
- [0439] - 조성물의 전체 중량에 대하여, 0.5중량% 내지 40중량%의 상술한 적어도 하나의 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 상술한 적어도 하나의 화합물 A2의 혼합물, 바람직하게 혼합물은 혼합물의 전체 중량에 대하여 0.5중량% 내지 99.5중량%의 통계 코폴리머 A1 및 혼합물의 전체 중량에 대하여 0.5중량% 내지 99.5중량%의 화합물 A2, 특히 보로닉 에스테르 통계 코폴리머를 포함하며;
- [0440] - 조성물의 전체 중량에 대하여, 60중량% 내지 99.5중량%의 소수성 매체(hydrophobic medium).
- [0441] 일 실시예에서, 본 발명의 조성물은 필수적으로 다음으로 구성된다:
- [0442] - 조성물의 전체 중량에 대하여, 0.5중량% 내지 40중량%의 상술한 적어도 하나의 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 상술한 적어도 하나의 화합물 A2의 혼합물, 바람직하게 혼합물은 혼합물의 전체 중량에 대하여 0.5중량% 내지 99.5중량%의 통계 코폴리머 A1 및 혼합물의 전체 중량에 대하여 0.5중량% 내지 99.5중량%의 화합물 A2, 특히 보로닉 에스테르 통계 코폴리머를 포함하고;
- [0443] - 조성물의 전체 중량에 대하여, 60중량% 내지 99.5중량%의 소수성 매체(hydrophobic medium).
- [0444] 일 실시예에서, 본 발명의 조성물은 스톡 조성물(stock composition)의 형태로 존재한다. 용어 "스톡 조성물(stock composition)"은 기술분야의 숙련자가 원하는 농도를 얻기 위해 필요한 양의 희석액(용매 등)으로 형성되어 완성된 특정한 양의 스톡 용액(stock solution)을 샘플화하여 작동 용액(working solution)을 만들 수 있는 조성물을 의미한다. 따라서 작동 조성물(working composition)은 스톡 조성물을 희석하여 얻는다.
- [0445] 소수성 매체(hydrophobic medium)는 용매, 미네랄 오일, 천연유, 합성일 수 있다.
- [0446] 일 실시예에서, 본 발명의 조성물은 또한 열가소성플라스틱(thermoplastic), 엘라스토머(elastomer), 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer), 열경화성 폴리머(thermosetting polymer), 착색제, 염료, 필러, 가소제, 섬유, 산화방지제, 윤활첨가제, 상용화제(compatibilizing agents), 소포제(anti-foaming agents), 분산제(dispersant additives), 접착 촉진제(adhesion promoter) 및 안정화제(stabilizing agent)로 형성된 그룹에서 선택된 적어도 하나의 첨가제를 더 포함한다.
- [0447] ✓ 본 발명의 신규 조성물의 제조방법
- [0448] 본 발명의 신규 조성물은 기술분야의 숙련자에게 공지된 수단으로 제조된다. 예를 들면, 특히 다음은 기술분야의 숙련자에게 충분하다:
- [0449] - 상술한 폴리디올 통계 코폴리머 A1를 포함하는 원하는 양의 용액 샘플;
- [0450] - 상술한 화합물 A2을 포함하는 원하는 양의 용액 샘플;
- [0451] - 본 발명의 조성물을 얻기 위해 샘플화된 두 용액의 혼합.
- [0452] 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 화합물 A2, 특히 보로닉 에스테르 통계 코폴리머가 결합된, 조성물 또는 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 화합물 A2, 특히 보로닉 에스테르 통계 코폴리머가 가교된 조성물 중 하나를 얻기 위해 기술분야의 숙련자는 본 발명의 조성물의 다른 파라미터를 조정하는 방법을 알고 있다. 예를 들면, 기술분야의 숙련자는 특히 다음을 조정하는 방법을 알고 있다:
- [0453] - 폴리디올 통계 코폴리머 A1에서 디올 작용기를 가지는 모노머 M1의 몰 퍼센트(molar percentage);
- [0454] - 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2에서 보로닉 에스테르 작용기를 가지는 모노머 M3의 몰 퍼센트(molar percentage);
- [0455] - 폴리디올 통계 코폴리머 A1의 결사슬의 평균 길이;
- [0456] - 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2의 결사슬의 평균 길이;
- [0457] - 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2의 모노머 M3의 길이;
- [0458] - 보로닉 디에스테르 화합물 A2의 길이;
- [0459] - 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2의 수-평균 중합도(number-average degree of polymerization);

- [0460] - 폴리디올 통계 코폴리머 A1의 중량 퍼센트;
- [0461] - 디보로닉 에스테르 화합물 A2의 중량 퍼센트;
- [0462] - 보로닉 에스테르 통계 코폴리머 A2의 중량 퍼센트;
- [0463] - 기타.

✓ 본 발명의 신규 조성물의 용도

[0465] 본 발명의 조성물은 온도의 함수에 따라 점도가 변하는 모든 용액에서 이용될 수 있다. 본 발명의 조성물은 유체를 걸쭉하게 하고 그 점도를 제어할 수 있게 한다. 폴리디올 통계 코폴리머 A1, 화합물 A2 및 조성물은 향상된 유회수(oil recovery), 제지산업(paper industry), 페인트(paints), 식품 첨가제, 화장품 제제 또는 약학제제와 같은 다양한 분야에서 이용될 수 있다.

[0466] 예를 들면, 본 발명의 조성물은 기계 부품을 윤활하는 조성물에 첨가될 수 있다. 본 발명의 신규 조성물을 기유에 첨가할 때, 본 발명의 신규 조성물은 종래 기술의 기유 및 폴리머-유형 리올로지 첨가제의 거동과 비교하면 온도에 대하여 반대의 거동을 나타낸다. 온도가 증가하면 액화되는, 기유와 달리, 본 발명의 조성물은 온도가 증가할 때 농후화되는 장점이 있다. 가역적 공유 결합(reversible covalent bond)이 형성되어, 폴리머의 몰 질량이 (가역적으로(reversibly))으로 증가하여 고온에서 기유의 점유가 떨어지는 것을 제한한다. 유리하게, 윤활조성물의 점도가 제어되어 온도 변동(temperature fluctuations)에 덜 의존적이다.

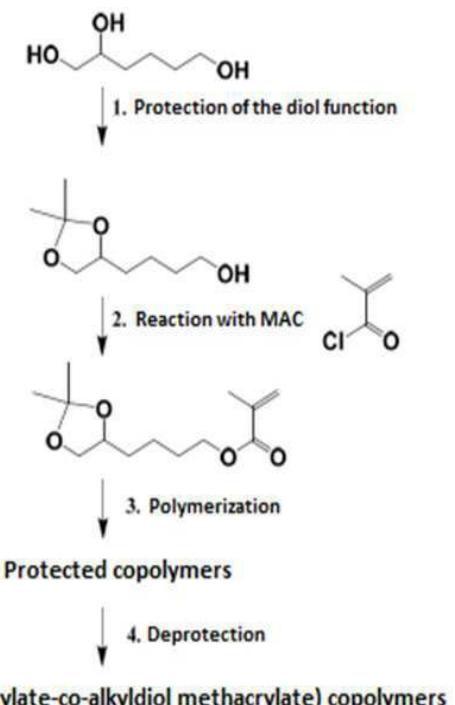
실시예

[0468] 다음의 실시예는 본 발명을 제한하지 않고 본 발명을 설명한다.

1. 디올 작용기를 가지는 폴리메타크릴레이트 통계 코폴리머 A1의 합성

○ 1.1: 케탈 형태로 보호되는 디올 작용기를 가지는 모노머에서 시작

[0471] 일 실시예에서, 본 발명의 통계 코폴리머 A1은 다음의 반응 도해 10에 따라 얻는다:



도해 10

[0472] 케탈 형태(ketal form)로 보호되는 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트 모노머의 합성이 하기 프로토콜에 따라서 두 단계(반응 도해 10의 단계 1 및 2)로 수행된다:

첫번째 단계:

[0475] 42.1g(314mmol)의 1,2,6-헥산 트리올(1,2,6-HexTri)을 1-L 플라스크에 넣는다. 5.88g의 분자체(molecular sieve)(4° A)를 넣고 570mL의 아세톤을 넣는다. 그리고 나서 5.01g(26.3mmol)의 pTSA(para-toluene-sulphonic acid)를 천천히 첨가한다. 주위 온도에서 24시간 동안 교반하면서 반응 매체를 둔다. 그 후 4.48g (53.3mmol)의 NaHCO₃를 첨가한다. 여과하기 전에 반응 매체를 3시간 동안 교반하면서 주위 온도에 둔다. 그리고 나서 백색 결정의 혼탁액을 얻을 때까지 회전증발기(rotary evaporator)에 의해 진공 상태에서 여과하여 농축한다. 그 후, 이 혼탁액에 500mL의 물을 첨가한다. 이렇게 얻은 용액을 4×300mL의 디클로로메탄(dichloromethane)으로 추출한다. 유기상(organic phase)이 결합되고 MgSO₄로 건조시킨다. 25°C에서 회전증발기에 의해 진공 하에서 용매를 완전히 증발시킨다.

[0476] 두번쩨 단계:

[0477] 이렇게 얻은 생성물을 1-L 적하깔때기(dropping funnel)를 위에 얹은 플라스크로 넣는다. 이전에 사용한 유리제품을 100°C에서 자동 온도 조절 장치로 제어된 오븐에서 밤새 건조시킨다. 500mL의 무수 디클로로메탄(anhydrous dichloromethane)을 플라스크에 넣고 나서 36.8g(364mmol)의 트리에틸아민을 넣는다. 50mL의 무수 디클로로메탄에서의 39.0g(373mmol)의 MAC(methacryloyl chloride) 용액을 적하깔때기(dropping funnel)에 넣는다. 그리고 나서 반응 매체의 온도를 거의 0°C로 낮추기 위해 아이스 배스(ice bath)에 둔다. 메타크릴로일 클로라이드 용액을 격렬하게 교반하면서 한 방울씩(dropwise) 첨가한다. 메타크릴로일 클로라이드를 다 추가하면, 반응 매체를 1시간 동안 0°C에서 교반상태로 두고 나서, 23시간 동안 주위 온도에 둔다. 그 후, 반응 매체를 3-L 삼각플라스크(erlenmeyer flask)로 옮기고 1L의 디클로로메탄(dichloromethane)을 추가한다. 그리고 나서 유기상(organic phase)을 4×300mL의 물, 6×300mL의 a 0.5M 염산 수용액, 6×300mL의 NaHCO₃ 포화수용액 및 다시 4×300mL의 물의 순서로 세척한다. 유기상(organic phase)을 MgSO₄로 건조시키고, 여과 후 회전증발기를 이용하여 진공 상태에서 농축시켜서 64.9g(수율 85.3%)의 보호된 디올 모노머를 연한 노란색 액체 형태로 생성하며 이는 다음의 특징을 지닌다:

[0478] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 6.02 (singlet, 1H), 5.47 (singlet, 1H), 4.08 (triplet, J = 6.8 Hz, 2H), 4.05-3.98 (multiplet, 1H), 3.96 (doublet of doublets, J = 6 Hz 및 J = 7.6 Hz, 1H), 3.43 (doublet of doublets, J = 7.2 Hz 및 J = 7.2 Hz, 1H), 1.86 (doublet of doublets, J = 1.2 Hz 및 J = 1.6 Hz, 3H), 1.69-1.33 (multiplet, 6H), 1.32 (singlet, 3H), 1.27 (singlet, 3H).

1.1.2 본 발명에 따른 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트 코폴리머의 합성

[0480] 본 발명에 따른 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트 코폴리머(methacrylate copolymer)의 합성은 두 단계(반응 도해 10의 단계 3 및 4)로 수행된다:

[0481] - 케탈(ketal) 형태로 보호된 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트 모노머로 두 개의 알킬 메타크릴레이트 모노머(alkyl methacrylate monomer)의 공중합;

[0482] - 코폴리머의 디프로텍션(deprotection).

[0483] 코폴리머의 합성은 다음의 프로토콜을 따라 수행된다:

[0484] 10.5g(31.0mmol)의 스테아릴 메타크릴레이트(StMA), 4.76g(18.7mmol)의 라우릴 메타크릴레이트(LMA), 상기 1.1.1에서 기술한 프로토콜에 따라 얻은 케탈 형태로 보호된 3.07g(12.7mmol)의 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트, 68.9mg (0.253mmol)의 큐밀 디티오벤조에이트(cumyl dithiobenzoate) 및 19.5mL의 아노솔(anisole)을 100-mL Schlenk tube에 넣는다. 반응 매체를 교반시키고 85 μL의 아노솔(anisole) 용액 내의 8.31mg(0.0506mmol)의 아조비스이소부틸로니트릴(azobisisobutyronitrile; AIBN)을 Schlenk tube에 넣는다. 그 후, 반응 매체를 아르곤에 통과시켜 아르곤으로 버블링(bubbling)하여 30분 동안 가스를 제거하고 16시간 동안 65°C에 둔다. Schlenk tube를 아이스 배스(ice bath)에 두어 중합을 멈추게 하고 메탄올로부터 침전시켜 폴리머를 분리한 후 여과시키고 나서 진공 상태에서 밤새 30°C에서 건조시킨다.

[0485] 이렇게 하여 코폴리머를 얻으며, 코폴리머는 41,000g/mol의 수-평균 몰 중량(number-average molar weight)(M_n), 1.22의 다분산지수(polydispersity index; PDI), 167의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization) (DP_n)를 가진다. 이러한 값은 각각 용리액으로서 테트라하이드로푸란을 이용한 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography) 및 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration) 및 공중

합동안의 모노머 전환을 NMR 모니터링하여 얻는다.

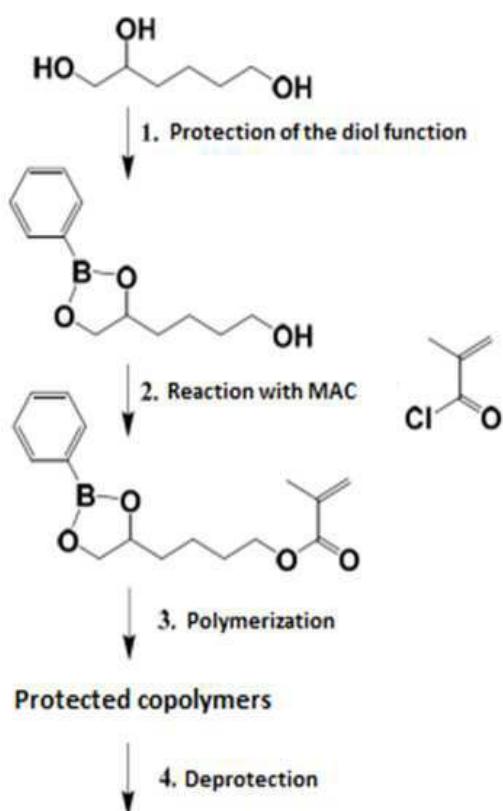
[0486] 코폴리머의 디프로텍션(deprotection)은 다음의 프로토콜에 따라 수행된다:

[0487] 7.02g의 이전에 얻은 약 20% 보호된 디올 작용기를 함유하는 코폴리머를 500-mL 삼각플라스크에 넣는다. 180mL의 디옥산(dioxane)을 첨가하고 반응 매체를 교반하면서 30°C에 둔다. 3mL의 1M 염산 수용액, 2.5mL의 염산 수용액, 35중량%를 한 방울씩(dropwise) 추가한다. 그 후, 반응 매체가 약간 불투명해지고 나면 20mL의 THF를 추가하여 완전히 균일하고 투명한 매체를 만든다. 반응 매체를 48시간 동안 40°C에서 교반 상태로 둔다. 메탄올에서 침전되어 코폴리머가 회수되면 여과시키고 진공 상태에서 밤새 30°C에서 건조시킨다.

[0488] 약 20mol.%의 디올 모노머 유닛 M1을 함유하고 평균 펜턴트 알킬 사슬 길이가 13.8 탄소 원자인, 폴리(알킬 메타크릴레이트-co-알킬디올 메타크릴레이트)(poly(alkyl methacrylate-co-alkyldiol methacrylate)) 코폴리머를 얻는다.

[0489] ○ 1.2: 보로닉 에스테르 형태로 보호된 디올 작용기를 가지는 모노머에서 출발

[0490] 다른 실시예에서, 본 발명의 통계 코폴리머(statistical copolymer) A1를 다음의 반응 도해 11에 따라 얻는다:



도해 11

[0491]

[0492] 에스테르 형태로 보호된 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트 모노머는 다음의 프로토콜에 따라서 두 단계(도해 11의 단계 1 및 21)로 수행된다:

[0493] 첫번째 단계:

[0494] 6.01g(49.3mmol)의 페닐보로닉산(phenylboronic acid; PBA) 및 300mL의 아세톤을 500-mL 비이커에 넣고, 1.5mL의 물을 넣는다. 반응 매체를 교반시키고 6.07g(45.2mmol)의 1,2,6-헥산트리올(hexanetriol)을 천천히 첨가한다. 과잉의 황산마그네슘을 반응매체에 첨가하여 초기에 도입된 물 및 페닐보로닉산(phenylboronic acid) 및 1,2,6-헥산트리올(hexanetriol) 사이의 축합반응에서 해리된 물을 잡아둔다. 반응 매체를 30분 동안 주위 온도에 교반시킨 후 여과하고 회전증발기에 의해 진공 상태에서 놓축시킨다.

[0495]

두번쩨 단계:

[0496]

이전 단계에서 얻은 연한 노란색 액체를 1-L 적하깔때기(dropping funnel)를 위에 얹은 플라스크에 넣는다. 사용한 유리제품을 100°C에서 자동 온도 조절 장치로 제어된 오븐에서 밤새 미리 건조시킨다. 90mL의 무수 디클로로메탄(anhydrous dichloromethane)을 플라스크에 추가하고 나서 6.92g(68.4mmol)의 트리에틸아민을 첨가한다. 10mL의 무수 디클로로메탄(anhydrous dichloromethane)에서의 5.82g (55.7mmol)의 MAC(methacryloyl chloride) 용액을 적하깔때기(dropping funnel)에 넣는다. 플라스크를 아이스 배스(ice bath)에 두어 반응 매체의 온도를 0°C 근처로 낮춘다. 메타크릴로일 클로라이드 용액을 격렬하게 교반하면서 한 방울씩(dropwise) 첨가한다. 메타크릴로일 클로라이드를 다 넣으면, 반응 매체를 1시간 동안 0°C에서 교반 상태로 둔 후, 17시간 동안 주위 온도에 둔다. 그리고 나서 반응 매체를 500-mL 삼각플라스크로 옮기고 300mL의 디클로로메탄(dichloromethane)을 첨가한다. 유기상(organic phase)을 연속해서 4×100mL의 물, 4×100mL의 0.1M 염산 수용액, 4×100mL의 NaHCO₃ 포화수용액 및 다시 4×100mL의 물로 세척한다. 유기상(organic phase)을 MgSO₄로 건조시킨 후, 희전증발기를 이용하여 진공 상태에서 농축시켜서 연한 노란색 액체 형태의 11.6g(수율 89%)의 보호된 디올 모노머를 얻었고, 이는 다음의 특징을 지닌다:

[0497]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.81 (doublet of doublets, J = 4 Hz 및 J = 8 Hz, 2H), 7.48 (triplet of triplets, J = 1.2 Hz 및 J = 7.2 Hz, 1H), 7.38 (triplet of triplets, J = 1.2 Hz 및 J = 6.8 Hz, 1 H), 6.10 (singlet, 1H), 5.55(singlet, 1H), 4.63-4.53 (multiplet, 1H), 4.44 (doublet of doublets, J= 7.6 Hz 및 J = 8.8 Hz, 1H), 4.18 (triplet, J = 6.8 Hz, 2H), 3.95 (doublet of doublets, J = 6.8 Hz 및 J = 8.8 Hz, 1H), 1.94 (doublet of doublets, J = 1.2 Hz 및 J = 1.6 Hz, 3H), 1.81-1.47 (multiplet, 6H)

[0498]

1.2.2 디올 작용기를 가지는 본 발명에 따른 타크릴레이트 코폴리머의 합성

[0499]

본 발명에 따른 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트 코폴리머의 합성은 두 단계(도해 11의 단계 3 및 4)로 수행된다:

[0500]

- 보로닉 에스테르 형태(boronic ester form)로 보호된 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트 모노머로 두 개의 알킬 메타크릴레이트 모노머의 공중합;

[0501]

- 코폴리머의 디프로텍션(deprotection).

[0502]

다음의 과정은 약 10 mol.%의 디올 모노머 유닛을 함유하고 평균 펜던트 알킬 사슬 길이가 13.8 탄소 원자인 poly(alkyl methacrylate-co-alkyldiol methacrylate) 코폴리머의 합성을 기술한다.

[0503]

폴리머의 합성은 다음의 프로토콜을 따라 수행된다:

[0504]

13.5g(40mmol)의 스테아릴 메타크릴레이트(StMA), 12g(47.2mmol)의 라우릴 메타크릴레이트(LMA), 3.12g(10.8mmol)의 보노닉 에스테르 형태로 보호된 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트, 92.1mg(0.416mmol)의 큐밀 디티오벤조에이트 및 34mL의 앤리솔(anisole)을 100-mL Schlenk tube에 넣는다. 반응 매체를 교반시키고 135 μL의 앤리솔(anisole)에서의 13.7mg(0.0833mmol)의 아조비스이소부틸로니트릴(azobisisobutyronitrile; AIBN) 용액을 Schlenk tube에 넣는다. 반응 매체를 아르곤에 통과시켜 아르곤으로 버블링(bubbling)하여 30분 동안 가스를 제거하고 24시간 동안 65°C에 둔다. Schlenk tube를 아이스 배스(ice bath)에 두어 중합을 멈추게 하고 30mL의 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran; THF)을 반응 매체에 추가한다. 차가운 메탄올로부터 침전시켜 폴리머를 분리한 후 여과시키고 나서 진공 상태에서 밤새 30°C에서 건조시킨다.

[0505]

이렇게 하여 70,400g/mol의 수-평균 몰 중량(M_n), 3.11의 다분산지수(polydispersity index; PDI) 및 288의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization) (DP_n)의 특징을 가지는 코폴리머를 얻는다. 이러한 값은 각각 용리액으로서 테트라하이드로푸란을 이용한 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography) 및 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration) 및 공중합 동안의 모노머 전환을 NMR 모니터링하여 얻는다.

[0506]

코폴리머의 디프로텍션(deprotection)은 다음의 프로토콜에 따라 수행된다:

[0507]

이전 단계에서 얻은, 약 10% 보호된 디올 작용기를 함유한, 19g의 코폴리머를 1-L 삼각플라스크에 넣는다. 250mL의 디클로로메탄(dichloromethane) 및 30mL의 염산 수용액을 첨가한다. 반응 매체를 24시간 동안 주위 온도에서 교반시키고 1L의 수산화나트륨 수용액(pH = 10)으로 한 방울씩(dropwise) 추가하고 나서 24시간 동안 주

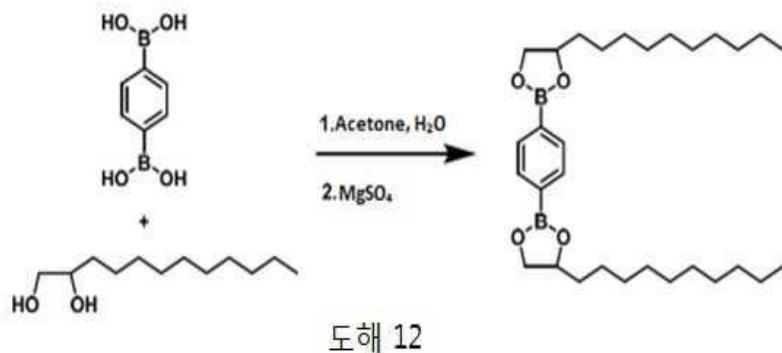
위 온도에서 교반시킨다. 교반 후, 반응 매체는 두 가지 상으로 구성된다. 분별깔대기(separating funnel)를 이용하여 유기상(organic phase)을 회수하고 폴리머는 차가운 메탄올로부터 침전시킨다. 이렇게 얻은 폴리머를 100mL의 디클로로메탄(dichloromethane)을 다시 용해시켜서 다시 차가운 메탄올로부터 침전시킨다. 폴리머를 회수하여 30°C에서 밤새 진공상태에서 건조시킨다.

[0508] 약 10 mol.% 디올 모노머 유닛을 함유하고 평균 펜던트 알킬 사슬 길이가 13.8 탄소 원자인 poly(alkyl methacrylate-co-alkyldiol methacrylate) 코폴리머를 얻는다.

2. 본 발명의 화합물 A2의 합성

○ 2.1: 가교제로서의 보로닉 디에스테르의 합성

본 발명에 따른 화합물 A2의 합성은 다음의 프로토콜에 따라서 그리고 반응 도해 12에 따라서 수행된다:



[0512]

[0513] 500-mL 비이카에 1,4-BDBA(1,4 Benzenediboronic acid)(1.5g; 9.05mmol)를 넣고 나서 300mL의 아세톤을 넣는다. 반응 매체를 교반시키고 나서 반응 매체에 0.3000g(6.7mmol)의 물을 한 방울씩(dropwise) 넣는다. 그러면 반응 매체는 균질 및 투명해지며 그 후 1,2-dodecanediol(4.02g; 19.9mmol)을 천천히 추가한다. 1,2-dodecanediol이 완전히 용해된 후, 과잉의 황산마그네슘을 첨가하여 초기에 도입된 물 및 1,4-BDBA 및 1,2-dodecanediol 사이의 축합 반응에 의해 해리된 물을 잡아둔다. 15분 동안 교반시킨 후, 반응 매체를 여과한다. 회전증발기로 여과체에서 용매를 제거하여 백색 고체 형태의 4.41g의 보로닉 디에스테르(boronic diester) 및 1,2-dodecanediol (수율 98%)를 생성한다.

[0514]

특징은 다음과 같다:

[0515] ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃) Boronic diester: δ: 7.82 (singlet, 2H), 4.63-4.51 (multiplet, 2H), 4.42 (doublet of doublets, J = 8 Hz 및 J = 8.8 Hz, 2H), 3.95 (doublet of doublets, J = 7.2 Hz 및 J = 8.8 Hz, 2H), 1.81-1.31 (multiplet, 36H), 0.88 (triplet, J = 7.2 Hz, 6H); 1,2-dodecanediol: δ: 3.85-3.25 (multiplet, 약 2.17H), 1.81-1.31 (multiplet, 약 13.02H), 0.88 (triplet, J = 7.2 Hz, 약 2.17H)

[0516]

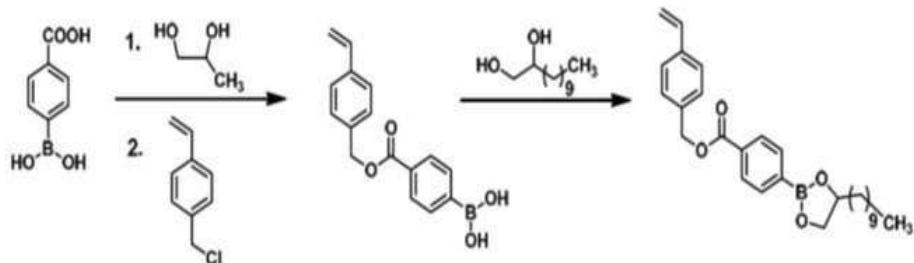
○ 2.2: 폴리(알킬 메타크릴레이트-co-보로닉 에스테르 모노머) 코폴리머의 합성

[0517]

2.2.1 보로닉 에스테르 모노머의 합성

[0518]

본 발명의 보로닉 에스테르 모노머는 다음의 반응 도해 13에 따라 합성된다:



도해 13

[0519]

- [0520] 모노머는 두-단계 프로토콜에 따라 얻는다:
- [0521] 첫번째 단계는 보로닉 산을 합성하는 단계를 구성하고 두번째 단계는 보로닉 에스테르 모노머를 얻는 단계를 구성한다.
- [0522] 첫번째 단계:
- [0523] 1-L 비이커에 4-카르복시페닐보로닉산(Carboxyphenylboronic acid; CPBA)(5.01g; 30.2mmol)을 넣고 나서 350mL의 아세톤을 넣고 반응 매체를 교반시킨다. 4-카르복시페닐보로닉산이 완전히 용해될 때까지 7.90mL(439mmol)의 물을 한 방울씩(dropwise) 첨가한다. 반응 매체가 균일하고 투명해진다. 그리고 나서 1,2-Propanediol(2.78g; 36.6mmol)을 천천히 첨가하고 과잉의 황산마그네슘을 추가하여 초기에 도입된 물 및 CPBA 및 1,2-propanediol 사이의 축합반응에서 해리된 물을 잡는다. 반응 매체를 1시간 동안 25°C에서 교반시킨 후 여과한다. 회전증발기로 여과체에서 용매를 제거한다. 이렇게 얻은 생성물 및 85mL의 DMSO를 250-mL 플라스크에 넣는다. 반응 매체를 교반시켜서 완전히 균일화시킨 후, 8.33g(60.3mmol)의 K_2CO_3 를 첨가한다. 그리고 나서 플라스크에 4-(Chloromethyl)styrene(3.34g; 21.9mmol)을 천천히 넣는다. 그 후 반응 매체를 16시간 동안 50°C에서 교반 상태로 둔다. 반응 매체를 2-L 삼각플라스크로 옮긴 후, 900mL의 물을 첨가한다. 수상을 $8 \times 150mL$ 의 에틸아세테이트(ethyl acetate)로 추출한다. 유기상(organic phase)을 모은 후, $3 \times 250mL$ 의 물로 추출한다. 유기상(organic phase)을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 여과한다. 회전증발기로 여과체에서 용매를 제거하여 백색 분말 형태의 보로닉산(boronic acid) 모노머(5.70g; 수율 92.2%)를 생성하며, 이는 다음과 같은 특징을 지닌다:
- [0524] 1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.98 (doublet, $J = 5.6$ Hz, 4H), 7.49 (doublet, $J = 4$ Hz, 4H), 6.77 (doublet of doublets, $J = 10.8$ Hz 및 $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.83 (doublet of doublets, $J = 1.2$ Hz 및 $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.36 (singlet, 2H), 5.24 (doublet of doublets, $J = 1.2$ Hz 및 $J = 11.2$ Hz, 1H).
- [0525] 두번째 단계:
- [0526] 첫번째 단계 동안 얻은 보로닉산 모노머(5.7g; 20.2mmol) 및 500mL의 아세톤을 1-L 삼각플라스크에 넣는다. 반응 매체를 교반시킨 후 보로닉산 모노머가 완전히 용해될 때까지 2.6 mL(144mmol)의 물을 한 방울씩(dropwise) 첨가한다. 반응 매체가 균일하고 투명해진다. 50mL의 아세톤에서의 1,2-dodecanediol(5.32g; 26.3mmol) 용액을 천천히 반응 매체에 첨가하고, 과잉의 황산마그네슘을 넣어 초기에 도입된 물 및 보로닉산 모노머 및 1,2-dodecanediol 사이의 축합반응에서 해리된 물을 잡아둔다. 3시간 동안 주위 온도에서 교반시킨 후, 반응 매체를 여과한다. 회전증발기로 여과체에서 용매를 제거하여 연한 노란색 고체 형태의 10.2g의 보로닉 에스테르 모노머 및 1,2-dodecanediol의 혼합물을 얻는다.
- [0527] 특징은 다음과 같다:
- [0528] 1H NMR (400 MHz, CDCl₃): 보로닉 에스테르 모노머: δ : 8.06 (doublet, $J = 8$ Hz, 2H), 7.89 (doublet, $J = 8$ Hz, 2H), 7.51 (doublet, $J = 4$ Hz, 4H), 6.78 (doublet of doublets, $J = 8$ Hz 및 $J = 16$ Hz, 1H), 5.84 (doublet of doublets, $J = 1.2$ Hz 및 $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.38 (singlet, 2H), 5.26 (doublet of doublets, $J = 1.2$ Hz 및 $J = 11.2$ Hz, 1H), 4.69-4.60 (multiplet, 1H), 4.49 (doublet of doublets, $J = 8$ Hz 및 $J = 9.2$ Hz, 1H), 3.99 (doublet of doublets, $J = 7.2$ Hz 및 $J = 9.2$ Hz, 1H), 1.78-1.34 (multiplet, 18H), 0.87 (triplet, $J = 6.4$ Hz, 3H); 1,2-dodecanediol: δ : 3.61-3.30 (multiplet, 약 1.62H), 1.78-1.34 (multiplet, 약 9.72H), 0.87 (triplet, $J = 6.4$ Hz, 약 1.62H)
- [0529] 합성의 변형례에서, 첫번째 단계에서 얻은 보로닉산 모노머가 1,2-dodecanediol 대신에 1,2-propanediol에 의해 보호될 수 있다:
- [0530] 첫번째 단계에서 얻은 보로닉산 모노머(3.5g; 12.4mmol) 및 250mL의 아세톤을 500-L 삼각플라스크에 넣는다. 반응 매체를 교반시키고 보로닉산 모노머가 완전히 용해될 때까지 1.8 mL(100mmol)의 물을 한 방울씩(dropwise) 첨가한다. 반응 매체가 균일하고 투명해진다. 1,2-propanediol(1.08g; 14.2mmol)을 반응 매체에 천천히 추가하고, 과잉의 황산마그네슘을 추가하여 초기에 도입된 물 및 보로닉산 모노머 및 1,2-propanediol 사이의 축합반응에서 해리된 물을 잡아둔다. 2시간 동안 주위 온도에서 교반한 후, 반응 매체를 여과한다. 회전증발기로 여과체에서 용매를 제거하여, 연한 노란색 고체 형태의 보로닉 에스테르 모노머 및 1,2-propanediol 혼합물을 얻는다.

[0531] 특징은 다음과 같다:

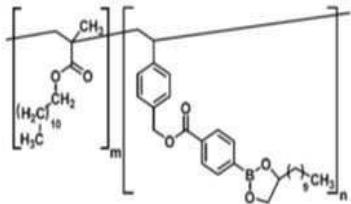
[0532] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 보로닉 에스테르 모노머: δ : 8.06 (doublet, $J = 8$ Hz, 2H), 7.87 (doublet, $J = 8$ Hz, 2H), 7.42 (doublet, $J = 2$ Hz, 4H), 6.72 (doublet of doublets, $J = 11$ Hz 및 $J = 18$ Hz, 1H), 5.76 (doublet of doublets, $J = 1$ Hz 및 $J = 18$ Hz, 1H), 5.35 (singlet, 2H), 5.26 (doublet of doublets, $J = 1$ Hz 및 $J = 11$ Hz, 1H), 4.77-4.68 (multiplet, 1H), 4.48 (doublet of doublets, $J = 8$ Hz 및 $J = 9$ Hz, 1H), 3.91 (doublet of doublets, $J = 8$ Hz 및 $J = 9$ Hz, 1H), 1.42 (doublet, $J = 6$ Hz, 3H); 1,2-dodecanediol: δ : 3.66-3.37 (multiplet, 약 0.26H), 1.17 (doublet, $J = 6$ Hz, 약 0.39H)

[0533] 2.2.2 화합물 A2, 폴리(알킬 메타크릴레이트-co-보로닉 에스테르 모노머) 통계 코폴리머의 합성

[0534] 본 발명의 통계 코폴리머 A2는 다음의 프로토콜에 따라 얻는다:

[0535] 2.09g의 (3.78mmol의 보로닉 에스테르 모노머를 함유하는) 이전에 제조한 보로닉 에스테르 모노머 및 1,2-dodecanediol의 혼합물, 98.3mg (0.361mmol)의 큐밀 디티오벤조에이트, 22.1g(86.9mmol)의 라우릴 메타크릴레이트(LMA) 및 26.5mL의 아니솔(anisole)을 100-mL Schlenk tube에 넣는다. 반응 매체를 교반시키고 120 μL 의 아니솔(anisole)에서의 11.9mg(0.0722mmol)의 아조비스이소부틸로니트릴(azobisisobutyronitrile; AIBN) 용액을 Schlenk tube에 넣는다. 반응 매체를 아르곤에 통과시켜 아르곤으로 버블링(bubbling)하여 30분 동안 가스를 제거하고 16시간 동안 65°C에 둔다. Schlenk tube를 아이스 배스(ice bath)에 두어 중합을 멈추고 나서, 폴리머를 무수 아세톤으로부터 침전시켜 분리하고 여과한 후 밤새 진공상태에서 30°C에서 건조시킨다.

[0536] 이렇게 얻은 코폴리머는 다음의 구조를 가지며:



[0537]

[0538] 여기서, $m = 0.96$ 이고 $n=0.04$ 이다.

[0539] 얻은 보로닉 에스테르 코폴리머는 37,200g/mol의 수-평균 몰 중량(M_n), 1.24의 다분산지수(polydispersity index; PDI) 및 166의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)(DP_n)을 가진다. 이러한 값은 용리액으로서 테트라하이드로포란을 이용한 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography) 및 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration) 및 공중합 동안의 모노머 전환을 모니터링하여 얻는다. 최종 코폴리머의 양성자(proton)의 NMR 분석을 통해 4 mol.% 보로닉 에스테르 모노머 및 96% 라우릴 메타크릴레이트의 조성물을 관찰한다.

3. API 분류에 따른 그룹 III의 기유에서의 폴리머 용액의 제제의 리올로지 연구

○ 3.1 점도 측정용 기구 및 프로토콜

[0541] Anton Paar 사의 stress-controlled Couette MCR 501 rheometer를 이용하여 리올로지 연구를 수행하였다. reference DG 26.7의 원통형 기하학적 구조(cylindrical geometry)를 이용하여 그룹 III 기유의 폴리머 용액 제제를 측정하였다. 10°C 내지 110°C의 온도 범위에서 전단율(shear rate) 함수에 따라 점도를 측정하였다. 각 온도에 있어서, 0.01 내지 1000 s^{-1} 의 전단율(shear rate)의 함수에 따라 system의 점도를 측정하였다. $T=10^\circ\text{C}$, 20°C , 30°C , 50°C , 70°C , 90°C 및 110°C (10°C 내지 110°C)에서 전단율의 함수로서 점도를 측정하였고 10°C 및/ 또는 20°C에서 새롭게 측정하여 시스템의 가역성(reversibility)을 평가하였다. 동일한 플레이트에 위치한 측정 포인트를 이용하여 각 온도에 대해 평균 점도를 계산하였다.

[0543] 온도의 함수로서 시스템의 점도 변화를 나타내기 위해 상대 점도가 선택되었고, 이 변수는 연구된 폴리머 시스템의 그룹 III의 기유의 본래 점도의 상실(loss)에 대한 보상을 직접 반영한다.

$$(\eta_{relative} = \frac{\eta_{solution}}{\eta_{base\ oil}})$$

[0544]

o 3.2: 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 보로닉 에스테르 화합물 A2에 기반을 둔 조성물

■ 조성물 테스트

코폴리머 A1:

4개의 본 발명의 poly(alkyl methacrylate-co-alkyldiol methacrylate) 통계 코폴리머를 테스트한다. 코폴리머는 다음과 같다:

✓ 코폴리머 A1-1: 이 코폴리머는 20mol.%의 디올 작용기를 가지는 모노머를 포함한다. 평균 결사슬 길이는 13.8 탄소 원자이다. 그 수-평균 몰 중량은 49,600g/mol이다. 그 다분산지수는 1.51이다. 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)(DP_n)는 167이다. 수-평균 몰 중량 및 다분산지수는 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 측정하였다.

✓ 코폴리머 A1-2: 이 코폴리머는 20 mol.% 디올 작용기를 가지는 모노머를 포함한다. 평균 결사슬 길이는 10.8 탄소 원자이다. 그 수-평균 몰 중량은 59,700g/mol이다. 그 다분산지수는 1.6이다. 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)(DP_n)는 196이다. 수-평균 몰 중량 및 다분산지수는 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 측정하였다.

✓ 코폴리머 A1-3: 이 코폴리머는 10 mol.% 디올 작용기를 가지는 모노머를 포함한다. 평균 결사슬 길이는 13.8 탄소 원자이다. 그 수-평균 몰 중량은 47,800g/mol이다. 그 다분산지수는 1.3이다. 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)(DP_n)는 198이다. 수-평균 몰 중량 및 다분산지수는 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 측정하였다.

✓ 코폴리머 A1-4: 이 코폴리머는 10 mol.% 디올 작용기를 가지는 모노머를 포함한다. 평균 결사슬 길이는 13.8 탄소 원자이다. 그 수-평균 몰 중량은 97,100g/mol이다. 그 다분산지수는 3.11이다. 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)(DP_n)는 228이다. 수-평균 몰 중량 및 다분산지수는 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 측정하였다.

코폴리머 A1-1, A1-2, A1-3 및 A1-4는 문단 1에서 기술한 프로토콜 중 하나에 따라 얻는다.

화합물 A2:

화합물 A2-1은 문단 2.1에 기술된 프로토콜에 따른 보로닉 디에스테르(boronic diester)이다.

유통 기유

테스트될 조성물에서 사용된 유통 기유는 API 분류(classification)의 그룹 III의 오일로, Yubase 4라는 이름으로 SK에서 판매한다. 기유는 다음의 특징을 지닌다:

- 표준 ASTM D445에 따라 측정된 40°C에서의 동점도는 19.57cSt이며;

- 표준 ASTM D445에 따라 측정된 100°C에서의 동점도는 4.23 cSt이고;

- 표준 ASTM D2270에 따라 측정된 점도 지수는 122이며;

- 표준 DIN 51581에 따라 측정된 증발량(NOACK Volatility)(중량 퍼센트)은 14.5이고;

- 표준 ASTM D92에 따라 측정된 인화점(섭씨온도)은 230°C이며;

- 표준 ASTM D97에 따라 측정된 유동점(pour point)(섭씨온도)은 -15°C이다.

[0564] (본 발명에 따르지 않은) 조성물 A는 대조구로서 이용된다.

[0565] 조성물 A는 API 분류의 그룹 III의 윤활 기유에서의 4.2중량%의 폴리메타크릴레이트 폴리머 용액을 함유한다. 폴리머는 106,000g/mol의 수-평균 몰 중량(M_n), 3.06의 다분산지수(polydispersity index; PDI), 466의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)를 가지며, 평균 펜던트 사슬 길이는 14 탄소 원자이다.

[0566] 이 폴리메타크릴레이트는 점도 지수 향상제(viscosity index improver additive)로서 이용된다.

[0567] 그룹 III 기유에서 42중량% 농도의 폴리메타크릴레이트 및 44.6g의 그룹 III 기유를 포함한느 4.95g의 제제를 플라스크에 넣는다. 이렇게 얻은 용액을 폴리메타크릴레이트가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0568] 4.2중량% 폴리메타크릴레이트를 가지는 용액을 얻는다.

[0569] (본 발명에 따르지 않는) 조성물 B-1은 다음과 같이 얻는다:

[0570] 4.14g의 폴리디올 코폴리머 A1-1 및 37.2g의 그룹 III 기유를 플라스크에 넣는다. 이렇게 얻은 용액을 폴리디올이 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0571] 10중량%의 폴리디올 코폴리머 A1-1를 가지는 용액을 얻는다.

[0572] (본 발명에 따른) 조성물 C-1은 다음과 같이 얻는다:

[0573] 이전에 제조한 그룹 III 기유에서의 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1을 가지는 8g의 용액을 플라스크에 넣는다. 55.8mg의 보로닉 디에스테르 A2-1을 이 용액에 첨가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 디에스테르가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0574] 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1 및 폴리디올 코폴리머 A1-1의 디올 작용기에 대하여 20 mol.% 보로닉 디에스테르 A2-1를 가지는 용액을 얻는다.

[0575] (본 발명에 따른) 조성물 D-1은 다음과 같이 얻는다:

[0576] 이전에 제조한 그룹 III 기유에서의 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1을 가지는 8g의 용액을 플라스크에 넣는다. 223mg의 보로닉 디에스테르 A2-1을 이 용액에 첨가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 디에스테르가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0577] 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1 및 폴리디올 코폴리머 A1-1의 디올 작용기에 대하여 80 mol.% 보로닉 디에스테르 A2-1를 가지는 용액을 얻는다.

[0578] (본 발명에 따른) 조성물 B-2는 다음과 같이 얻는다:

[0579] 6.52g의 폴리디올 코폴리머 A1-2 및 58.7g의 그룹 III 기유를 플라스크에 넣는다. 이렇게 얻은 용액을 폴리디올이 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0580] 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-2를 가지는 용액을 얻는다.

[0581] (본 발명에 따른) 조성물 C-2는 다음과 같이 얻는다:

[0582] 이전에 제조한 그룹 III 기유에서의 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-2를 가지는 8g의 용액을 플라스크에 넣는다. 65.4mg의 보로닉 디에스테르 A2-1을 이 용액에 첨가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 디에스테르가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0583] 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-2 및 폴리디올 코폴리머 A1-2의 디올 작용기에 대하여 20 mol.% 보로닉 디에스테르 A2-1을 가지는 용액을 얻는다.

[0584] (본 발명에 따른) 조성물 D-2는 다음과 같이 얻는다:

[0585] 이전에 제조한 그룹 III 기유에서의 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-2를 가지는 8g의 용액을 플라스크에 넣는다. 262mg의 보로닉 디에스테르 A2-1을 이 용액에 첨가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 디에스테르가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0586] 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-2 및 폴리디올 코폴리머 A1-2의 디올 작용기에 대하여 80 mol.% 보로닉 디에스테르 A2-1을 가지는 용액을 얻는다.

[0587] (본 발명에 따르지 않는) 조성물 B-3는 다음과 같이 얻는다:

[0588] 7.24g의 폴리디올 코폴리머 A1-3 및 65.2g의 그룹 III 기유를 플라스크에 넣는다. 이렇게 얻은 용액을 폴리디올이 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0589] 10중량%의 폴리디올 코폴리머 A1-3를 가지는 용액을 얻는다.

[0590] (본 발명에 따른) 조성물 C-3는 다음과 같이 얻는다:

[0591] 이전에 제조한 그룹 III 기유에서의 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-3을 가지는 8g의 용액을 플라스크에 넣는다. 28.2mg의 보로닉 디에스테르 A2-1을 이 용액에 첨가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 디에스테르가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0592] 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-3 및 폴리디올 코폴리머 A1-3의 디올 작용기에 대하여 20 mol.% 보로닉 디에스테르 A2-1을 가지는 용액을 얻는다.

[0593] (본 발명에 따르지 않는) 조성물 B-4는 다음과 같이 얻는다:

[0594] 4.99g의 폴리디올 코폴리머 A1-4 및 44.4g의 그룹 III 기유를 플라스크에 넣는다. 이렇게 얻은 용액을 폴리디올이 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0595] 10중량%의 폴리디올 코폴리머 A1-4를 가지는 용액을 얻는다.

[0596] (본 발명에 따른) 조성물 C-4는 다음과 같이 얻는다:

[0597] 이전에 제조한 그룹 III 기유에서의 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-4를 가지는 6.01g의 용액을 플라스크에 넣는다. 18.6mg의 보로닉 디에스테르 A2-1을 이 용액에 첨가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 디에스테르가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0598] 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-4 및 폴리디올 코폴리머 A1-4의 디올 작용기에 대하여 20 mol.% 보로닉 디에스테르 A2-1을 가지는 용액을 얻는다.

[0599] (본 발명에 따른) 조성물 D-4는 다음과 같이 얻는다:

[0600] 이전에 제조한 그룹 III 기유에서의 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-4를 가지는 6.03g의 용액을 플라스크에 넣는다. 74.7mg의 보로닉 디에스테르 A2-1을 이 용액에 첨가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 디에스테르가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0601] 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-4 및 폴리디올 코폴리머 A1-4의 디올 작용기에 대하여 80mol.% 보로닉 디에스테르 A2-1을 가지는 용액을 얻는다.

■ 얻은 리올로지 결과

[0603] 10°C to 110°C의 온도 범위에서 조성물 C1-1의 리올로지 거동을 연구하였다. 그 결과는 도 5에 나타낸다. 낮은 전단율(shear rate)에서 그리고 50°C 미만의 온도에서 조성물 C1-1의 동점도가 다양하다. 조성물 C1-1은 50°C 미만의 온도에서 전단 응력(shear stress) 하에 변형된다.

[0604] 50°C 이상의 온도에서, 조성물 C1-1의 동점도는 낮은 전단율에서 매우 조금 변하거나 변하지 않는다. 이 온도에서 조성물 C1-1은 전단 응력(shear stress) 하에 더 이상 변형되지 않는다.

[0605] 조성물 A, B-1, C-1, D-1, B-2, C-2, D-2, B-3, C-3, D-3, B-4, C-4, D-4의 상대점도를 연구하였다. 이들 조성물의 상대점도의 변화를 도 6a~6d에 나타내었다. 얻은 결과를 비교한 결과, 특정 파라미터가 조성물의 상대점도에 영향을 미치는 것을 알게 되었다.

◆ L_c (평균 웨턴드 결사슬 길이)의 영향

[0607] 폴리디올 코폴리머 A1-1 및 A1-2는 물 중량에 비교가능한, 사슬당 동일한 퍼센트의 디올 모노머 M1을 가지나, 모노머의 평균 알킬 사슬 길이는 다르다(각각, $L_c=13.8$ 및 $L_c=10.8$).

[0608] 이들 폴리머에서 제조된 용액에 있어 온도 함수에 따른 상대 점도의 변화(도 6a 및 6b)는 폴리디올 코폴리머를 구성하는 모노머의 평균 알킬 사슬 길이가 제제의 리올로지 특성(rheological properties)에 역할을 한다는 것을 나타낸다.

◆ 디올 모노머의 몰 퍼센트(molar percentage)(% 디올)의 영향

폴리디올 코폴리머 A1-1 및 A1-3는 몰 중량에 비교가능한, 동일한 평균 알킬 사슬 길이 (L_c)를 가지나, 백본 사슬 당 디올 모노머의 퍼센트가 다르다(각각 20% 및 10%).

이들 폴리머에서 제조된 용액에 있어 온도 함수에 따른 상대 점도의 변화(도 6a 및 6c)는 백본 사슬 당 디올 모노머의 퍼센트가 제제의 리올로지 특성(rheological properties)에 역할을 한다는 것을 나타낸다.

[0612]

◆ 몰 중량 및 중합도(DP_n)의 영향

폴리디올 A1-3 및 A1-4은 사슬당 동일한 디올 모노머 M1의 퍼센트, 동일한 평균 알킬 사슬 길이(L_c)를 가지나, 몰 중량(각각 47,800g/mol 및 97,100g/mol) 및 수-평균 중합도(DP_n 198 및 228)가 실질적으로 다르다.

이들 폴리머에서 제조된 용액에 있어 온도 함수에 따른 상대 점도의 변화 (도 6c 및 6d)는 폴리디올 코폴리머의 몰 중량(M_n)이 제제의 리올로지 특성(rheological properties)에 역할을 한다는 것을 나타낸다.

○ 3.2: 폴리디올 통계 코폴리머 A1 및 보로닉 에스테르 폴리머 화합물 A2에 기반을 둔 조성물

■ 조성물 테스트

코폴리머 A1:

본 발명의 poly(alkyl methacrylate-co-alkyldiol methacrylate) 통계 코폴리머를 테스트한다. 코폴리머는 다음과 같다:

✓ 코폴리머 A1-1: 이 코폴리머는 20mol.% 디올 작용기를 가지는 모노머를 포함한다. 평균 결사슬 길이는 13.8 탄소 원자이다. 그 수-평균 몰 중량은 49,600g/mol이다. 그 다분산지수는 1.51이다. 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)(DP_n)는 167이다. 수-평균 몰 중량 및 다분산지수는 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 측정하였다.

[0621] 문단 1에 기술한 프로토콜 중 하나에 따라 코폴리머 A1-1을 얻는다.

화합물 A2:

화합물 A2-2은 문단 2.2에 기술된 프로토콜에 따른 보로닉 에스테르(boronic ester) 폴리머이다. 이 코폴리머는 4mol.%의 보로닉 에스테르 작용기(boronic ester functions)를 가지는 모노머를 포함한다. 평균 결사슬 길이는 12 탄소 원자 이상이다. 그 수-평균 몰 중량은 37,200g/mol이다. 그 다분산지수는 1.24이다. 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)(DP_n)는 166이다. 수-평균 몰 중량 및 다분산지수는 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 측정된다.

윤활 기유

테스트될 조성물에서 사용된 윤활 기유는 문단 3.1에서 상술한 그룹 III 오일이다.

(본 발명에 따르지 않는) 조성물 A 가 대조구로 사용되며 문단 3.1에서 사용된 조성물 A 와 동일하다.

(본 발명에 따르지 않는) 조성물 B는 다음과 같이 얻는다:

조성물 B는 문단 3.1에서 이용된 조성물 B-1과 동일하다.

(본 발명에 따른) 조성물 C는 다음과 같이 얻는다:

이전에 제조한 그룹 III 기유에서의 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1을 가지는 4g의 용액을 플라스크에 넣는다. 76.8mg의 보로닉 에스테르 폴리머 A2-2 및 4g의 그룹 III 기유를 이 용액에 추가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 에스테르 폴리머가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

조성물의 전체 중량에 대하여 5중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1 및 1중량%의 보로닉 에스테르 폴리머 A2-2를 가지

는 용액을 얻는다.

[0632] (본 발명에 따른) 조성물 D는 다음과 같이 얻는다:

6g의 이전 조성물 C(조성물의 전체 중량에 대하여 5중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1 및 1중량%의 보로닉 에스테르 폴리머 A2-2)를 플라스크에 넣는다. 61.9mg의 보로닉 에스테르 폴리머 A2-2를 이 용액에 첨가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 에스테르 폴리머가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0634] 조성물의 전체 중량에 대하여 5중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1 및 2중량%의 보로닉 에스테르 폴리머 A2-2를 가지는 용액을 얻는다.

[0635] (본 발명에 따른) 조성물 E는 다음과 같이 얻는다:

이전에 제조한 그룹 III 기유에서의 10중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1을 가지는 3g의 용액을 플라스크에 넣는다. 176mg의 보로닉 에스테르 폴리머 A2-2 및 3g의 그룹 III 기유를 이 용액에 추가한다. 이렇게 얻은 용액을 보로닉 에스테르 폴리머가 완전히 용해될 때까지 90°C에서 교반시킨다.

[0637] 조성물의 전체 중량에 대하여 5중량% 폴리디올 코폴리머 A1-1 및 3중량%의 보로닉 에스테르 폴리머 A2-2를 가지는 용액을 얻는다.

■ 리올로지 결과

[0639] 10°C to 110°C의 온도 범위에서 조성물 E의 리올로지 거동을 연구하였다. 그 결과는 도 7에 나타낸다. 낮은 전단율(shear rate)에서 그리고 50°C 미만의 온도에서 조성물 E의 동점도가 다양하다. 조성물 E는 50°C 미만의 온도에서 전단 응력(shear stress) 하에 변형된다.

[0640] 50°C 이상의 온도에서, 조성물 E의 동점도는 낮은 전단율에서 매우 조금 변하거나 변하지 않는다. 이 온도에서 조성물 E는 전단 응력(shear stress) 하에 더 이상 변형되지 않는다.

[0641] 조성물 A, B, C, D, E의 상대점도를 연구하였다. 이를 조성물의 상대점도의 변화를 도 8에 나타내었다. 얻은 결과를 비교한 결과, 특정 파라미터가 조성물의 상대점도에 영향을 미치는 것을 알게 되었다. 이 도면은 폴리디올/폴리(보로닉 에스테르) 시스템이 온도의 함수에 따라 기유의 본래 점도 하강을 상당히 보상할 수 있게 한다는 것을 나타낸다. 또한, 얻은 효과는 기유 III에서의 용액 내의 다른 폴리머의 중량% 농도를 조정하여 조절할 수 있다.

4. Poly(Styrene-Alkyldiol Methacrylate) 통계 코폴리머 A1의 합성

[0643] 본 발명에 따른 디올 작용기를 가지는 스틸렌-메타크릴레이트 코폴리머의 합성은 두 단계로 수행된다:

[0644] - 케탈 형태로 보호된 디올 작용기를 가지는 메타크릴레이트 모노머와 스틸렌 모노머의 공중합;

[0645] - 코폴리머의 디올 작용기의 디프로텍션(deprotection)

[0646] 다음 과정은 약 10 mol.% 디올 모노머 유닛을 함유하는 poly(styrene-co-alkyldiol methacrylate) 코폴리머의 합성을 기술한다.

[0647] 코폴리머의 합성은 다음의 프로토콜에 따라 수행된다:

[0648] 3.03g (12.50mmol)의 문단 1.1.1에서 기술한 프로토콜에 따라 얻은 케탈 형태로 보호된 디올 작용기를 가지는 헥실디올 메타크릴레이트 모노머, 11.6g(111.7mmol)의 스틸렌 및 0.89g의 앤리솔(anisole)에서의 50.8mg의 2-phenyl-2-propyl benzodithioate (0.187mmol) 용액을 100-mL Schlenk tube에 넣는다. 반응 매체를 아르곤에 통과시켜 아르곤으로 버블링(bubbling)하여 30분 동안 가스를 제거하고 30시간 동안 120°C에 둔다. Schlenk tube를 차가운 물에 두어 중합을 멈추고 나서, 20mL의 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran)을 반응 매체에 추가한다. 폴리머를 주위 온도에서 메탄올로부터 침전시켜 분리하고 여과한 후 17시간 동안 진공상태에서 30°C에서 건조시킨다.

[0649] 이렇게 얻은 코폴리머는 39,600g/mol 폴리스틸렌의 당량의 수-평균 몰 중량 (Mn), 1.47의 다분산지수 (polydispersity index; PDI) 및 541의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)(89 mol.% 스틸렌)를 가진다. 이러한 값은 용리액으로서 테트라하이드로푸란을 이용한 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography) 및 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)에 의해 각각 얻으며, 공중합 동안의 모노머 전환을 NMR 모니터링하여 얻는다.

[0650] 코폴리머의 디프로텍션(deprotection)은 다음의 프로토콜에 따라 수행된다:

[0651] 9.72g의 이전 단계에서 얻은 약 10% 보호된 디올 작용기를 함유한 코폴리머를 280mL의 디옥산(dioxane)이 담긴 500-mL 플라스크에 넣어 폴리머를 용해시킨다. 36mL의 염산 수용액(1 mol/L)을 첨가한다. 매체가 완전히 불투명해진다. 25°C에서 24시간 동안 교반한 후, 매체는 다시 투명해진다. 25°C에서 24시간 동안 교반하기 전에 1.5mL의 염산(36중량%)을 첨가한다. 디프로텍션(deprotection)이 완료되면, 매체는 다시 완벽하게 투명해진다. 폴리머를 주위 온도에서 메탄올로부터 2번 연속하여 침전시켜 분리하고 여과시킨 후, 17시간 동안 진공 상태에서 30°C에서 건조시킨다.

[0652] 43,800g/mol 폴리스틸렌의 당량의 수-평균 몰 중량(Mn) 및 1.34의 다분산지수(polydispersity index; PDI)를 가지는 poly(styrene-co-alkyldiol methacrylate) 코폴리머를 얻는다.

5. Poly(Styrene-phenylboronic ester Styrene) 통계 코폴리머 A2의 합성

[0653] 다른 화합물 A2, styrene-phenylboronic ester styrene 코폴리머의 합성은 다음의 프로토콜을 따라 수행된다:

[0654] (3.06mmol의 보로닉 에스테르 모노머를 함유한) 1.00g의 2.2.1에 따라 이전에 제조된 보로닉 에스테르 모노머 및 1,2-propanediol의 혼합물, 8.59g (82.5mmol)의 스틸렌 및 0.59g의 아닐솔(anisole)에서의 33.5mg의 2-phenyl-2-propyl benzodithioate(0.123mmol) 용액을 30-mL Schlenk tube에 넣는다. 반응 매체를 아르곤에 통과시켜 아르곤으로 버블링(bubbling)하여 30분 동안 가스를 제거하고 24시간 동안 120°C에 둔다. Schlenk tube를 차가운 물에 두어 중합을 멈추고 나서, 15mL의 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran)을 반응 매체에 추가한다. 폴리머를 주위 온도에서 헥산으로부터 침전시켜 분리하고 여과한 후 17시간 동안 진공상태에서 30°C에서 건조시킨다.

[0655] 35,200g/mol의 수-평균 몰 중량(Mn), 1.31의 다분산지수(polydispersity index; PDI) 및 528의 수평균 중합도(number-average degree of polymerization)(96 mol.% 스틸렌)를 가지는 poly(styrene-co-alkyldiol methacrylate) 코폴리머를 얻는다. 이러한 값은 용리액으로서 테트라하이드로푸란을 이용한 입체 배제 크로마토그래피(steric exclusion chromatography) 및 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)에 의해 각각 얻으며, 공중합 동안의 모노머 전환을 NMR 모니터링하여 얻는다.

6. 테트랄린(tetralin)에서의 폴리머 용액 제제의 리올로지 연구

6.1 점도 측정용 기구 및 프로토콜

[0656] Anton Paar 사의 stress-controlled Couette MCR 302 rheometer를 이용하여 리올로지 연구를 수행하였다.

[0657] reference DG 26.7의 원통형 기하학적 구조(cylindrical geometry)를 이용하여 리올로지를 측정하였다. 50°C 내지 110°C의 온도 범위에서 전단율(shear rate) 함수에 따라 점도를 측정하였다. 각 온도에 있어서, 테트랄린(tetralin) 단독에 있어 0.1 내지 200s⁻¹의 전단율(shear rate)의 함수에 따라, 조성물 A, B에 있어 1 to 500s⁻¹의 전단율(shear rate)의 함수에 따라 system의 점도를 측정하였다. T=50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C 및 100°C(50°C 내지 100°C)에서 전단율의 함수로서 점도를 측정하였다. 동일한 플레이트에 위치한 측정 포인트를 이용하여 각 온도에 대해 평균 점도를 계산하였다.

[0658] 온도의 함수로서 시스템의 점도 변화를 나타내기 위해 상대 점도가 선택되었고, 이 변수는 연구된 폴리머 시스템의 테트랄린의 본래 점도의 상실(loss)에 대한 보상을 직접 반영한다.

$$(\eta_{relative} = \frac{\eta_{solution}}{\eta_{base oil}})$$

[0662]

6.2. 테트랄린에서의 조성물

테트랄린(Tetralin)

[0663] 테스트될 조성물에서 사용된, 테트랄린이라고 불리는, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene은 저휘발성 무극성 탄화수소 용매(low-volatility apolar hydrocarbon solvent)이다. 테트랄린은 공급자가 제공한 정보에 따른 다음의 특징을 지닌다:

[0666] - 밀도는 0.966이며;

[0667] - 녹는점은 -36°C이고;

[0668] - 끓는점은 206 내지 207°C 사이에 있고;

[0669] - 인화점은 77°C이다.

[0670] 코폴리머 A1-5

[0671] 이 코폴리머는 10mol.%의 디올 작용기를 가지는 모노머 및 90mol.%의 스틸렌 모노머를 포함한다. 그 수-평균 몰 중량은 43,800g/mol이다. 그 다분산지수는 1.34이다. 수-평균 몰 중량 및 다분산지수는 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 측정된다.

[0672] 이 코폴리머는 문단 4에 기술된 과정에 따라 얻는다.

[0673] 코폴리머 A2-3

[0674] 이 코폴리머는 4mol.%의 보로닉 에스테르 작용기를 가지는 모노머 및 96 mol.%의 스틸렌 모노머를 포함한다. 그 수-평균 몰 중량은 35,200g/mol이다. 그 다분산지수는 1.31이다. 수-평균 몰 중량 및 다분산지수는 폴리스틸렌 칼리브레이션(polystyrene calibration)을 이용한 입체 배제 크로마토그래피 측정법(steric exclusion chromatography measurement)에 의해 측정된다.

[0675] 이 코폴리머는 문단 5에 기술된 과정에 따라 얻는다.

[0676] 스톡 용액 B-5

[0677] 1.00g의 폴리디올 코폴리머 A1-5 및 19.00g의 테트랄린을 플라스크에 넣는다. 폴리디올 A1-5가 완전히 용해될 때까지 이렇게 얻은 용액을 주위 온도에서 4시간 동안 교반한다.

[0678] 5중량%의 폴리디올 코폴리머 A1-5를 함유하는 용액을 얻는다.

[0679] 스톡 용액 C-5

[0680] 1.00g의 폴리(보로닉 에스테르) 코폴리머 A2-3 및 19.00g의 테트랄린을 플라스크에 넣는다. 이렇게 얻은 용액을 폴리(보로닉 에스테르) A2-3이 완전히 용해될 때까지 주위 온도에서 4시간 동안 교반한다.

[0681] 5중량% 폴리(보로닉 에스테르) 코폴리머 A2-3를 함유하는 용액을 얻는다.

[0682] 조성물 F

[0683] 0.1mL의 이전에 제조한 테트랄린에서의 5중량% 폴리(보로닉 에스테르) 코폴리머 A2-3를 함유하는 스톡 용액 C-5를 0.9mL의 테트랄린이 담긴 플라스크에 넣는다. 90°C로 가열된 오일 배스(oil bath)에서 2분 동안 이 용액을 교반 상태로 둔다. 4mL의 5중량%의 폴리디올 코폴리머 A1-5를 함유한 스톡 용액 B-5를 이 용액에 첨가한 후 플라스크를 배스에서 교반 상태로 둔다. 이렇게 얻은 용액을 1시간 동안 90°C에서 교반상태를 유지한다.

[0684] 4중량%의 폴리디올 코폴리머 A1-5 및 0.1중량%의 폴리(보로닉 에스테르) 코폴리머 A2-3를 포함한 용액을 얻는다.

[0685] 조성물 G

[0686] 0.3mL의 이전에 제조한 테트랄린에서의 5중량% 폴리(보로닉 에스테르) 코폴리머 A2-3를 함유하는 스톱 용액 C-5를 1.7mL의 테트랄린이 담긴 플라스크에 넣는다. 50°C로 가열된 오일 배스(oil bath)에서 2분 동안 이 용액을 교반 상태로 둔다. 3mL의 5중량%의 폴리디올 코폴리머 A1-5를 함유한 스톱 용액 B-5를 이 용액에 첨가한 후 플라스크를 배스에서 교반 상태로 둔다. 이렇게 얻은 용액을 1시간 동안 50°C에서 교반상태를 유지한다.

[0687] 3중량%의 폴리디올 코폴리머 A1-5 및 0.3중량%의 폴리(보로닉 에스테르) 코폴리머 A2-3를 포함한 용액을 얻는다.

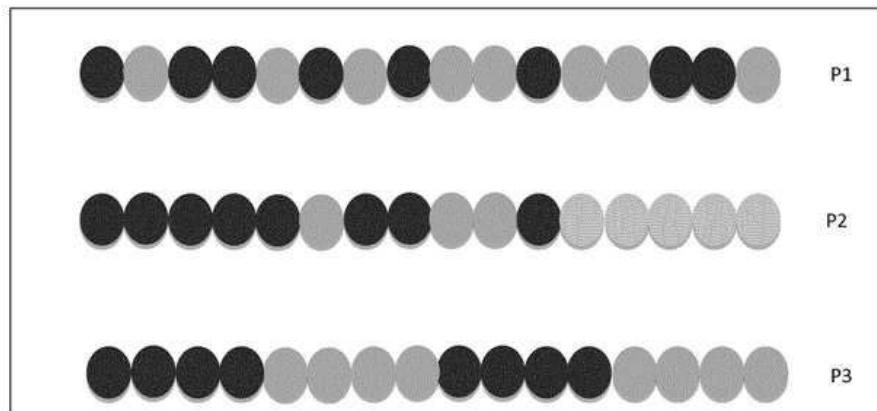
[0688] 6.3. 리올로지 결과

[0689] 50°C to 110°C의 온도 범위에서 조성물 F, G의 리올로지 거동을 연구하였다. 그 결과는 도 10에 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 폴리(스틸렌-알킬디올 메타크릴레이드) 코폴리머 A1-5 및 폴리(스틸렌-페닐보로닉 에스테르

스틸렌) 코폴리머 A2-3가 테트랄린이 점도 감소를 보상한다는 것을 알 수 있다.

도면

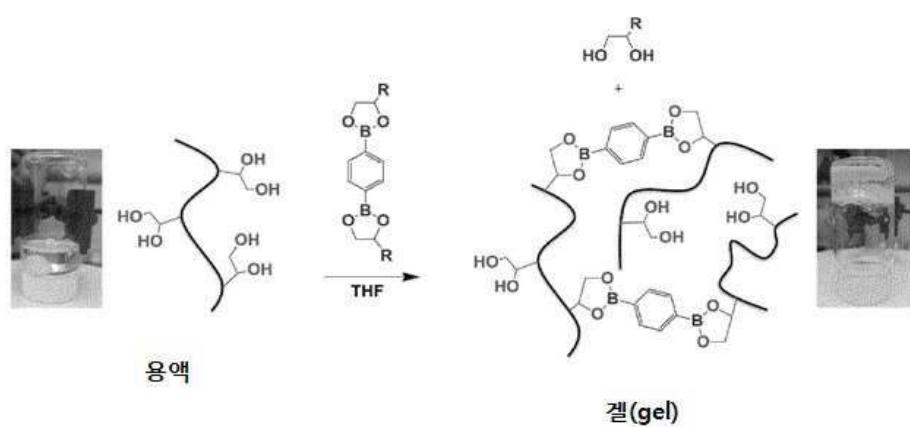
도면1



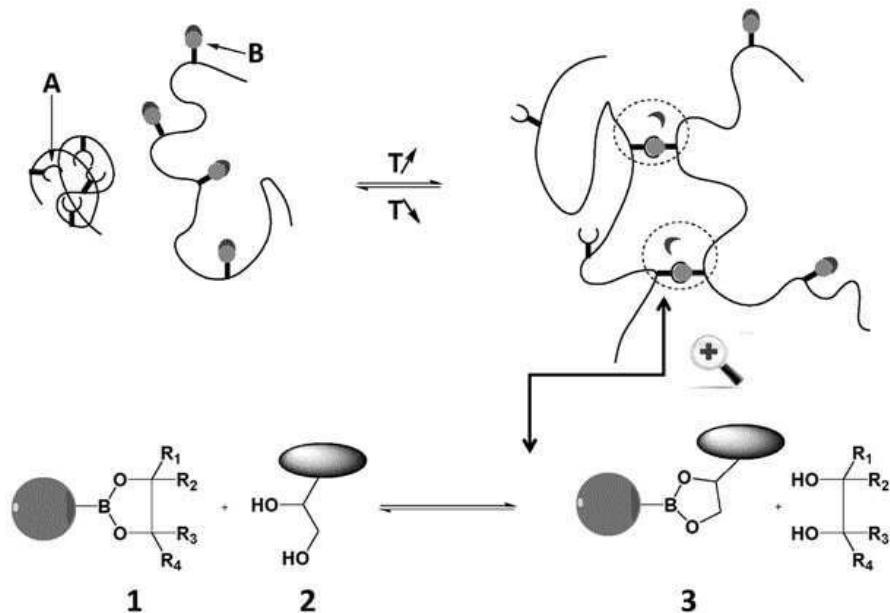
도면2



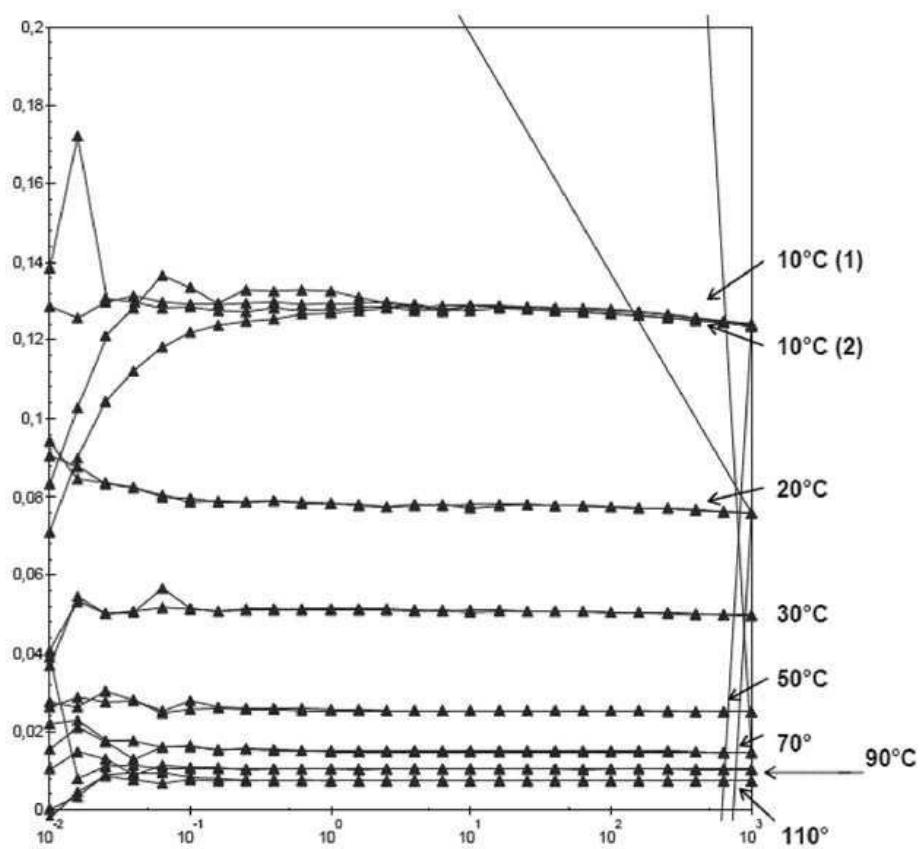
도면3



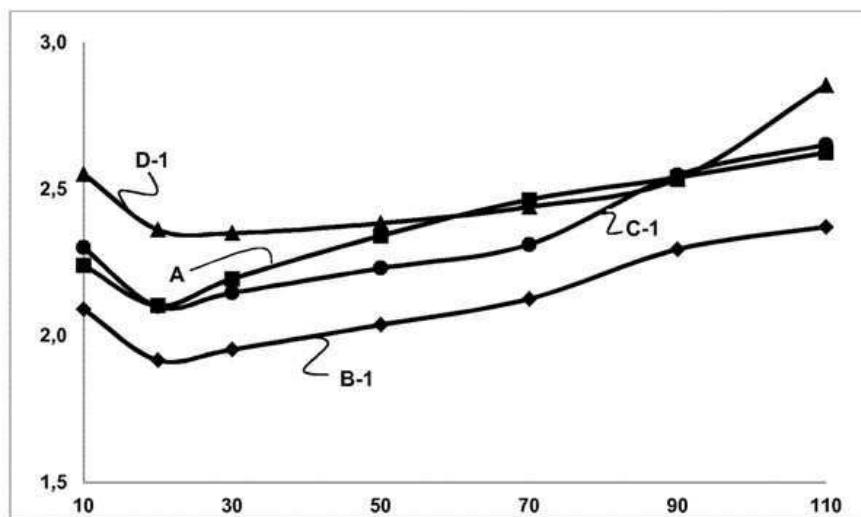
도면4



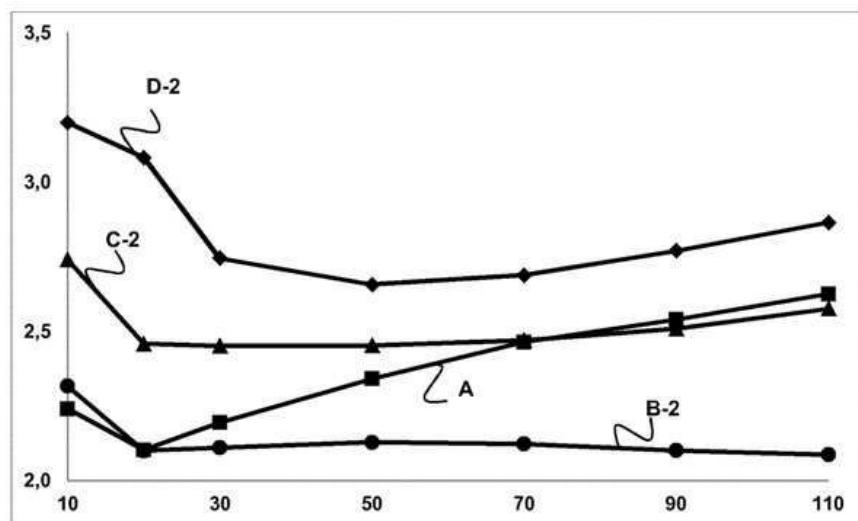
도면5



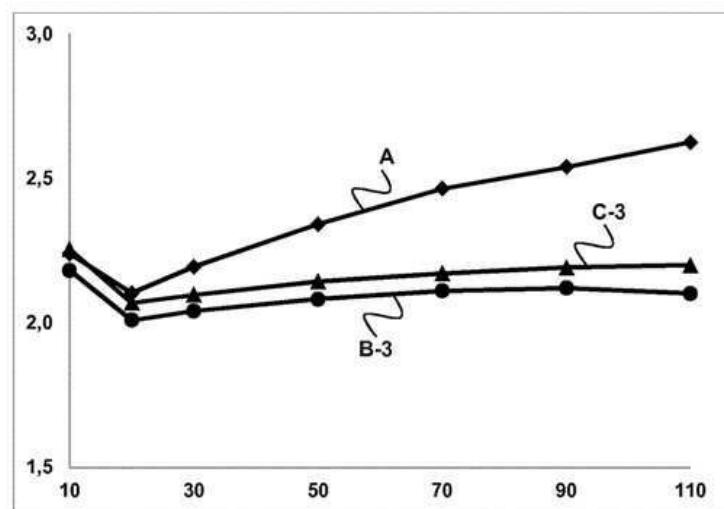
도면6a



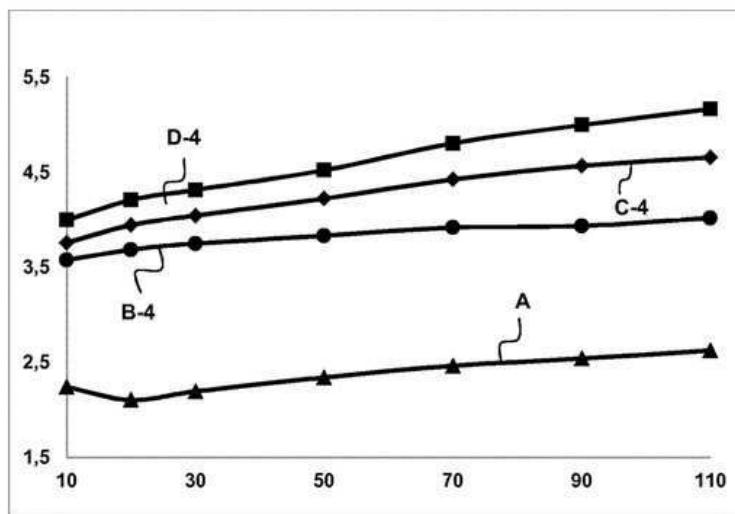
도면6b



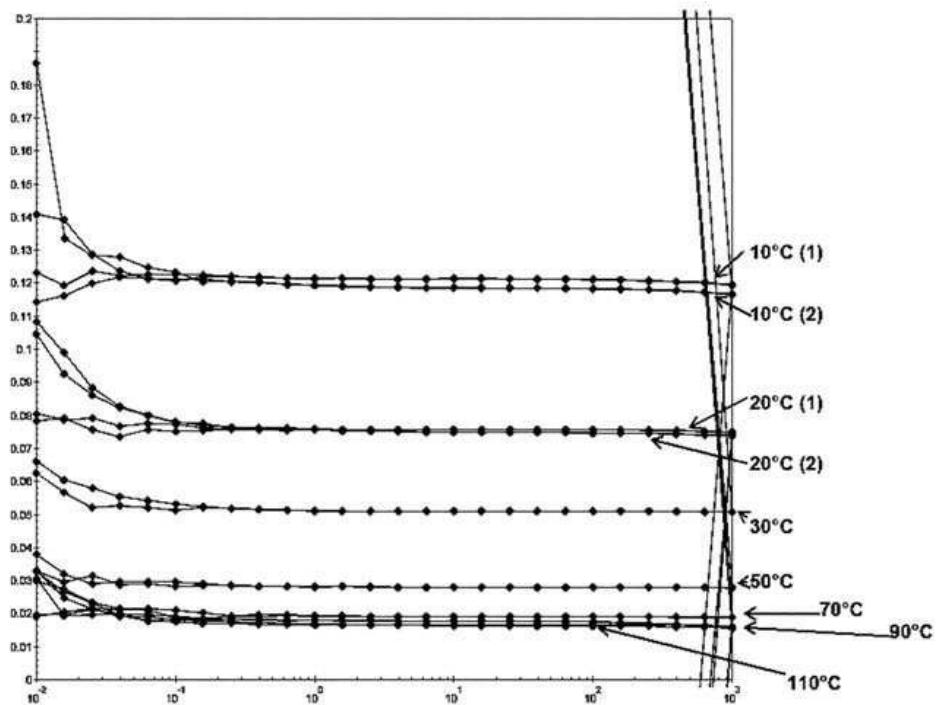
도면6c



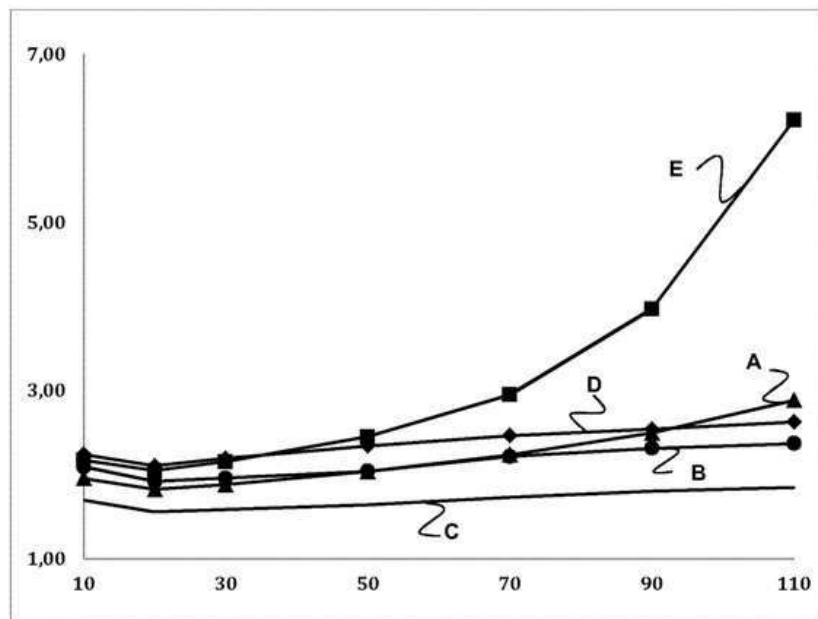
도면6d



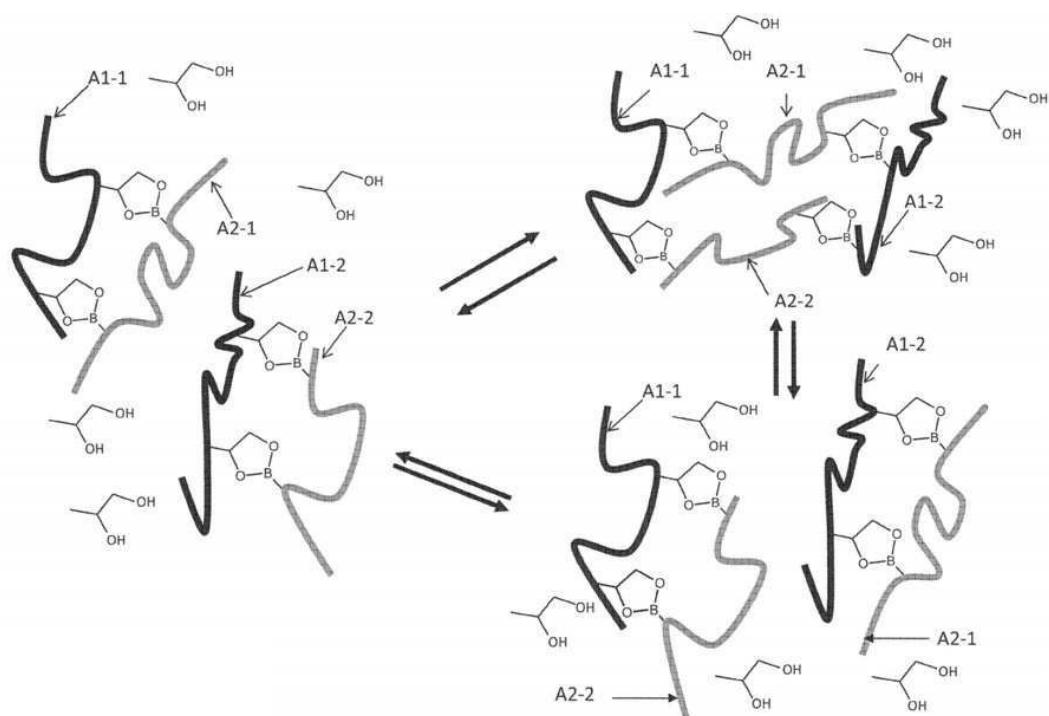
도면7



도면8



도면9



도면10

