



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월07일
(11) 등록번호 10-0980434
(24) 등록일자 2010년08월31일

(51) Int. Cl.

C07C 239/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7013130

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년02월25일

심사청구일자 2008년02월22일

(85) 번역문제출일자 2004년08월23일

(65) 공개번호 10-2004-0101239

(43) 공개일자 2004년12월02일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/001895

(87) 국제공개번호 WO 2003/074572

국제공개일자 2003년09월11일

(30) 우선권주장

02405168.2 2002년03월05일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

WO2000007981 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

시바 홀딩 인코포레이티드

스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141

(72) 발명자

힌터만토비아스

스위스 체하-4051 바젤 슈타이넨포르슈타트 67

네스바드바페터

스위스 체하-1723 마르리 로우테 데스 프라레테스 83 아

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백덕열, 이태희

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 강영진

(54) 열린사슬 알콕시아민 및 제어되는 저온 라디칼 중합반응에대한 이들의 상응하는 니트록사이드

(57) 요약

본 발명은 열린사슬 알콕시아민 화합물, a) 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 및 b) 1개 이상의 열린사슬 알콕시아민 화합물을 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 다른 요지는 에틸렌성 불포화 단량체를 중합시키는 방법, 및 제어되는 중합반응을 위한 열린사슬 알콕시아민 화합물의 용도에도 관한 것이다. 중간체 N-옥실 유도체, N-옥실 유도체와 에틸렌성 불포화 단량체 및 유리 라디칼 개시제 X·의 조성물 뿐만아니라 중합반응 방법 및 중합반응에 대한 이들의 용도도 본 발명의 대상이다.

(72) 발명자

크라머안드레아스

스위스 체하-3280 마이리츠 뢰 오스카-파트하이 45

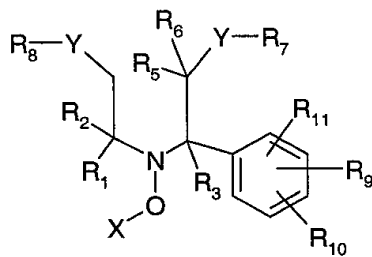
핑크요헨

독일 69226 누스로흐 쿠르트-슈마허-스트라세 16

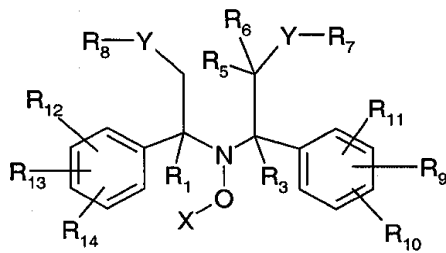
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식(Ib) 또는 (Ic)의 화합물:



(Ib)



(Ic)

식중에서,

Y는 O 또는 NR₁₀₁ 이고 또 R₁₀₁은 H 또는 C₁-C₁₈ 알킬이거나 또는 R₇ 및/또는 R₈ 및 R₁₀₁은 이들이 결합된 질소원자와 함께 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 형성하며;

R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 벤질, C₁-C₁₈ 알킬, 비치환 또는 OH에 의해 또는 -O-C(O)-R₁₀₂ 기에 의해 치환된 C₂-C₁₈ 알케닐이거나; 또는 중간에 1개 이상의 O원자 또는 NR₁₀₂기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬이고, 이때 R₁₀₂는 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이고;

또는 R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C₅-C₁₂ 시클로알킬 기를 형성하거나; 또는

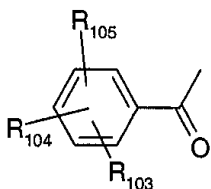
R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, 벤질, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 페닐이고;

R₇ 및 R₈은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 -C(O)-(C₁-C₁₈)알킬, -C(O)-O-(C₁-

C₁₈)알킬, -C(O)-O-페닐, -C(O)-C(O)-OH, -C(O)-C(O)-NH-(C₁-C₁₈)알킬, -C(S)-S(C₁-C₁₈)알킬,

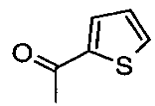
-SiR_aR_bR_c 이고, 이때 R_a, R_b, R_c 는 독립적으로 C₁-C₁₈ 알킬이거나 또는

R₇ 및 R₈은



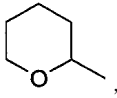
기이고, 이때 R₁₀₃, R₁₀₄ 및 R₁₀₅는 H, C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₈ 알킬티오, -O-C(O)-(C₁-C₈)알킬, -O-C(O)-(C₆-C₁₀)아릴, 니트로, 시아노 또는 할로젠이며;

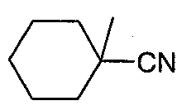
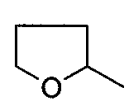
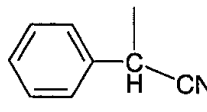
R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄는 독립적으로 H, OH, C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₈ 알킬, SH, C₁-C₈ 알킬티오, -O-C(O)-(C₁-C₈)알킬, -O-C(O)-(C₆-C₁₀)아릴, 니트로, 시아노, 할로젠 또는 NR₁₀₆R₁₀₇ 기이고, 이때 R₁₀₆ 및 R₁₀₇은 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이거나 또는 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 5 또는 6원 헤테로시클릭 고



리를 형성하고; 또

X는 $-\text{CH}_2\text{-아릴}$, $\text{알킬}(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-아릴}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-아릴}$, $\text{알킬}(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-}\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-아릴}$, $(\text{C}_5\text{-C}_6 \text{ 시클로알킬})_2\text{CCN}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12} \text{ 알킬})_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-}(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-}(\text{C}_6\text{-C}_{10})\text{아릴}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-O-R}_{21}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-페녹시}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-N-디}(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-NH}(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH=CH-페닐}$,

$-\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$, 3-시클로헥세닐, 3-시클로펜테닐, ,

,  및  로 구성된 군으로부터 선택되며,

R₂₀은 수소 또는 C₁-C₁₂ 알킬이고;

R₂₁은 C₁-C₁₈ 알킬 또는 중간에 1개 이상의 O원자 또는 NR₁₀₂ 기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬이며, 이때 R₁₀₂는 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이고;

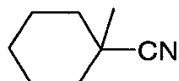
상기 알킬기는 비치환되거나 또는 1개 이상의 -OH, -COOH, -O(C₁-C₈ 알킬), NR₁₀₆R₁₀₇ 또는 -COR₂₀ 기에 의해 치환되며, 이때 R₂₀, R₁₀₆ 및 R₁₀₇은 상기 정의된 바와 같은 의미를 가지며;

상기 아릴기는 비치환되거나 또는 C₁-C₁₂ 알킬, 할로젠, C₁-C₁₂ 알콕시, C₁-C₁₂ 알킬티오, C₁-C₁₂ 알킬카르보닐, 글리시딜옥시, OH, SH, -COOH 또는 -COO(C₁-C₁₂)알킬에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸임.

청구항 2

제 1항에 있어서,

X는 $-\text{CH}_2\text{-페닐}$, $\text{CH}_3\text{CH-페닐}$, $(\text{CH}_3)_2\text{C-페닐}$, $(\text{C}_5\text{-C}_6 \text{ 시클로알킬})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$,

, $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$,

$\text{CH}_3\text{CH-CH=CH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ 알킬})\text{CR}_{20}\text{-C(O)-페닐}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-}(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알콕시}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-}(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8) \text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-N-디}(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}$, $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-NH}(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬}$ 및 $(\text{C}_1\text{-C}_8)\text{알킬-CR}_{20}\text{-C(O)-NH}_2$ 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 상기에서 R₂₀은 수소 또는 (C₁-C₈)알킬인 화합물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

- a) 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머, 및
b) 제1항에 따른 화학식(Ib) 또는 (Ic)의 화합물을 포함하는 중합성 조성물.

청구항 9

O-X 결합을 절단시켜 2개의 자유 라디칼을 형성할 수 있으며 라디칼 $\cdot X$ 는 중합반응을 개시시킬 수 있는 조건하에, 제1항에 따른 화학식(Ib) 또는 (Ic)의 개시제 화합물의 존재하에서 단량체 또는 단량체/올리고머를 공중합시키는 것을 포함하는, 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 자유 라디칼 중합반응에 의해 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체(블록 또는 랜덤)를 제조하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

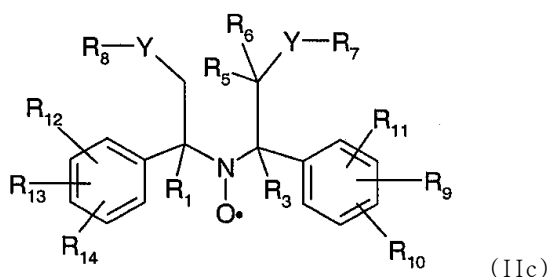
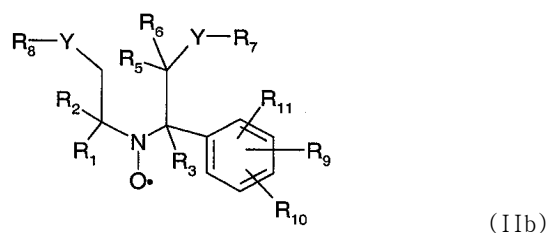
삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

- a) 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머;
b) 하기 화학식(IIb) 또는 (IIc)에 따른 화합물; 및
c) 비스-아조 화합물, 퍼옥사이드 퍼에스테르 또는 히드로퍼옥사이드인 에틸렌성 불포화 단량체의 중합반응을 개시시킬 수 있는 자유 라디칼의 공급원을 포함하는 중합성 조성물:



식중에서,

Y는 O 또는 NR_{101} 이고 또 R_{101} 은 H 또는 C_1-C_{18} 알킬이거나 또는 R_7 및/또는 R_8 및 R_{101} 은 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

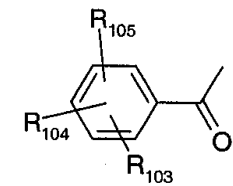
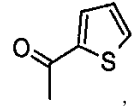
R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 벤질, C_1-C_{18} 알킬, 비치환되거나 또는 OH에 의해 또는 $-O-C(O)-R_{102}$ 기에 의해 치환된

C₂-C₁₈ 알케닐이거나; 또는 중간에 1개 이상의 O원자 또는 NR₁₀₂ 기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬이며, R₁₀₂는 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이고; 또는 R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C₅-C₁₂ 시클로알킬 기이거나; 또는

R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, 벤질, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 페닐이며;

R₇ 및 R₈은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 -C(O)-(C₁-C₁₈)알킬, -C(O)-O-(C₁-

C₁₈)알킬, -C(O)-O-페닐, -C(O)-C(O)-OH, -C(O)-C(O)-NH-(C₁-C₁₈)알킬, -C(S)-S-(C₁-C₁₈)알킬, -SiR_aR_bR_c (이때, R_a, R_b, R_c는 독립적으로 C₁-C₁₈ 알킬임)이거나 또는 R₇ 및 R₈은



기이고, 이때 R₁₀₃, R₁₀₄ 및 R₁₀₅는 독립적으로 H, C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₈ 알킬티오, -O-C(O)-(C₁-C₈)알킬, -O-C(O)-(C₆-C₁₀)아릴, 니트로, 시아노 또는 할로젠이고;

R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄는 독립적으로 H, OH, C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₈ 알킬, SH, C₁-C₈ 알킬티오, -O-C(O)-(C₁-C₈)알킬, -O-C(O)-(C₆-C₁₀)아릴, 니트로, 시아노, 할로젠 또는 NR₁₀₆R₁₀₇ 기이고, 이때 R₁₀₆ 및 R₁₀₇은 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이거나 또는 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 형성함.

청구항 14

제 13항에 따른 조성물을 열이나 화학선에 처리시키는 것을 포함하는, 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체/올리고머의 자유 라디칼 중합반응에 의해 올리고머, 코올리고머, 중합체 및 공중합체(블록 또는 랜덤)를 제조하는 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제 9항 또는 제 14항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 중합체 또는 공중합체.

명세서

기술분야

본 발명은 열린사슬 알콕시아민 화합물, a) 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 및 b) 1개 이상의 열린사슬 알콕시아민 화합물을 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 다른 요지는 에틸렌성 불포화 단량체를

[0001]

중합시키는 방법, 및 제어되는 중합반응을 위한 열린사슬 알콕시아민 화합물의 용도에도 관한 것이다. 중간체 N-옥실 유도체, N-옥실 유도체와 에틸렌성 불포화 단량체 및 유리 라디칼 개시제 X·의 조성물 뿐만아니라 중합 반응 방법 및 중합반응에 대한 이들의 용도도 본 발명의 대상이다.

[0002] 본 발명의 화합물은 다분산성이 낮은 중합성 수지 생성물을 제공한다. 중합반응 공정은 저온에서 단량체가 중합체로 전환하는 효율이 향상되게 진행한다. 특히, 본 발명은 저온에서 향상된 중합 속도 및 단량체의 중합체로의 전환율이 향상된 동중중합체, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 멀티블록 공중합체, 그래프트 공중합체 등을 제공하는 안정한 자유 라디칼 매개 중합반응 공정에 관한 것이다.

[0003] 본 발명의 중합반응 공정 및 수지 생성물은 중합체 블렌드에 대한 상용화제또는 도료계용 분산제로 유용한 블록 공중합체의 제조를 위하여 또는 코팅 기술 및 열가소성 필름에 사용하기 위한 좁은 분자량 수지 또는 올리고머의 제조를 위해 또는 전자사진 영상 공정에 사용하기 위한 토너 수지 및 액체 침지 현상 잉크 수지 또는 잉크 첨가제로서와 같은 다양한 특수한 용도를 비롯한 많은 적용분야에서 유용하다.

배경 기술

[0004] 알콕시아민 또는 니트록사이드를 사용한 에틸렌성 불포화 단량체의 제어되는 라디칼 중합반응을 기재하는 문헌은 다수 존재한다.

[0005] 솔로몬 등에게 1986년 4월 8일 허여된 US-A-4 581 429호는 중합체 사슬의 성장을 조절하여 짧은 사슬 또는 올리고머성 동중중합체 및 블록 및 그래프트 공중합체를 비롯한 공중합체를 생성하는 자유 라디칼 중합반응 공정을 개시하고 있다. 이 공정은 화학식(부분식) R'R"N-O-X (식중, X는 불포화 단량체를 중합시킬 수 있는 자유 라디칼 중임)의 개시제를 이용한다. 상기 반응은 전형적으로 낮은 전환율을 갖는다. 특히 언급된 라디칼 R'R"N-O·기는 1,1,3,3-테트라에틸이소인돌린, 1,1,3,3-테트라프로필이소인돌린, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 2,2,5,5-테트라메틸피롤리딘 또는 디-삼차부틸아민으로부터 유도된다. 그러나, 제시된 화합물은 모든 요건을 만족하는 것은 아니다. 특히 아크릴레이트의 중합반응은 충분히 신속하게 진행되지 않으며 및/또는 단량체가 중합체로 전환되는 것은 소망하는 것 만큼 높지 않다.

[0006] 최근 새로운 중합반응 조절제를 개발하기 위한 다른 시도가 공표되었다. WO 98/4408호 및 WO 98/30601호는 제어되는 중합반응 공정에 적합한 헤테로시클릭 화합물을 개시한다. WO 98/13392호는 NO 가스 또는 니트로소 화합물로 부터 유도된 열린 사슬 알콕시아민을 개시한다.

[0007] WO 00/07981호는 질소 원자에 대하여 β-위치에 있는 C-원자에서 전자 제거기를 갖지 않거나 많아야 오직 1개의 전자제거기를 갖는 다양한 열린사슬 알콕시아민 화합물을 개시한다. 이들 화합물은 저온에서 안정하고 승온에서 쉽게 분해된다.

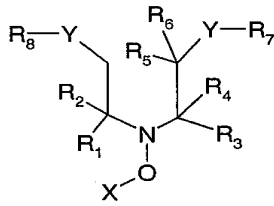
[0008] 놀랍게도, 질소원자에 대하여 α 위치에 있는 탄소원자에서 고급 알킬 및 페닐 치환 패턴은 개시제/조절제를 초래하여 100℃ 이하의 온도에서 제어되는 라디칼 중합반응을 허용한다는 사실이 최근 밝혀졌다. 종래 기술의 화합물에 비하여 질소원자 주위에서 더 높은 입체장으로 인하여, 100℃ 정도로 낮은 온도에서도 높은 전환율을 얻을 수 있다. 이로 인하여 상기 화합물은 수성 조건하의 주위 온도에서 제어되는 라디칼 중합반응 공정에 특히 유용하다. 지금까지는 그러한 조건하에서 효과적인 라디칼 중합반응을 허용할 수 있는 조절제/개시제가 존재하지 않았다.

발명의 상세한 설명

[0009] 본 발명의 화합물을 사용한 단량체의 중합반응은 다분산성이 좁고 100℃ 미만의 온도에서도 단량체의 중합체 전환율이 높은 중합체 또는 공중합체를 생성한다. 고 전환율은 짧은 반응 시간내에 달성된다.

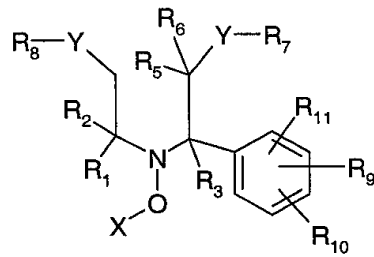
[0010] 본 발명의 일개 요지는 하기 화학식(Ia), (Ib) 또는 (Ic)의 화합물에 관한 것이다:

화학식 Ia



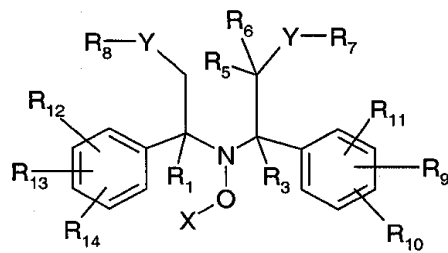
[0011]

화학식 Ib



[0012]

화학식 Ic



[0013]

[0014]

식중에서,

[0015]

Y는 O 또는 NR₁₀₁ 이고 또 R₁₀₁은 H 또는 C₁-C₁₈ 알킬이거나 또는 R₇ 및/또는 R₈ 및 R₁₀₁은 이들이 결합된 질소원자와 함께 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 형성하며;

[0016]

R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 벤질, C₁-C₁₈ 알킬, 비치환 또는 OH에 의해 또는 -O-C(O)-R₁₀₂ 기에 의해 치환된 C₂-C₁₈ 알케닐이거나; 또는 중간에 1개 이상의 O원자 또는 NR₁₀₂기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬이고, 이때 R₁₀₂는 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이고;

[0017]

또는 R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C₅-C₁₂ 시클로알킬 기를 형성하거나; 또는 화학식 (Ia)에서 R₃ 및 R₄는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C₅-C₁₂ 시클로알킬기를 형성하고;

[0018]

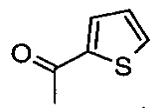
R₄는 C₂-C₁₂ 알킬이며;

[0019]

R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, 벤질, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 페닐이고;

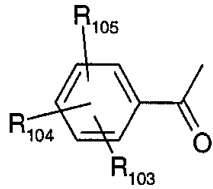
[0020]

R₇ 및 R₈은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 -C(O)-(C₁-C₁₈)알킬, -C(O)-O-(C₁-C₁₈)알킬, -C(O)-O-페닐, -C(O)-C(O)-OH, -C(O)-C(O)-NH-(C₁-C₁₈)알킬, -C(S)-S-(C₁-C₁₈)알킬, -SiR_aR_bR_c 이고, 이때 R_a, R_b, R_c 는 독립적으로 C₁-C₁₈ 알킬이거나 또는



[0021]

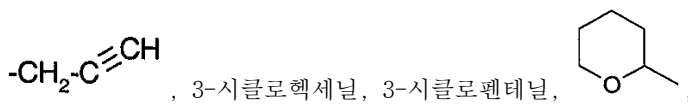
R₇ 및 R₈은



[0022] 기이고, 이때 R_{103} , R_{104} 및 R_{105} 는 H, C_1 - C_8 알킬, C_1 - C_8 알콕시, C_1 - C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 아릴, 니트로, 시아노 또는 할로젠이며;

[0023] R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 및 R_{14} 는 독립적으로 H, OH, C_1 - C_8 알콕시, C_1 - C_8 알킬, SH, C_1 - C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 아릴, 니트로, 시아노, 할로젠 또는 $NR_{106}R_{107}$ 기이고, 이때 R_{106} 및 R_{107} 은 독립적으로 수소, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이거나 또는 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 형성하고; 또

[0024] X는 $-CH_2$ -아릴, $\text{알킬}(C_1-C_{18})-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{아릴}$, $-CH_2-CH_2$ -아릴, $\text{알킬}(C_1-C_{18})-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{아릴}$, $(C_5-C_6 \text{ 시클로알킬})_2CCN$, $(C_1-C_{12} \text{ 알킬})_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_{12})$ 알킬, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-(C_6-C_{10})$ 아릴, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-O-R_{21}$, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)$ -페녹시, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-N$ -디(C_1-C_{12})알킬, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_{12})$ 알킬, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-NH_2$, $-CH_2CH=CH-CH_3$, $-CH_2C(CH_3)=CH_2$, $-CH_2CH=CH$ -페닐,



[0025] , 3-시클로헥세닐, 3-시클로펜테닐, 및 로 구성된 군으로부터 선택되며,

[0026] R_{20} 은 수소 또는 C_1 - C_{12} 알킬이고;

[0027] R_{21} 은 C_1 - C_{18} 알킬 또는 중간에 1개 이상의 O원자 또는 NR_{102} 기를 포함하는 C_2 - C_{18} 알킬이며, 이때 R_{102} 는 수소, C_1 - C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이고;

[0028] 상기 알킬기는 비치환되거나 또는 1개 이상의 $-OH$, $-COOH$, $-O(C_1-C_8 \text{ 알킬})$, $NR_{106}R_{107}$ 또는 $-COR_{20}$ 기에 의해 치환되며, 이때 R_{20} , R_{106} 및 R_{107} 은 상기 정의된 바와 같은 의미를 가지며;

[0029] 상기 아릴기는 비치환되거나 또는 C_1 - C_{12} 알킬, 할로젠, C_1 - C_{12} 알콕시, C_1 - C_{12} 알킬티오, C_1 - C_{12} 알킬카르보닐, 글리시딜옥시, OH, SH, $-COOH$ 또는 $-COO(C_1-C_{12})$ 알킬에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸임.

[0030] 다양한 치환기중의 알킬 라디칼은 직쇄이거나 측쇄일 수 있다. 1 내지 18개 탄소원자를 함유하는 알킬의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 2-부틸, 이소부틸, 삼차부틸, 펜틸, 2-펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 삼차옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 헥사데실 및 옥타데실이다.

[0031] 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 알케닐은 직쇄 또는 측쇄 라디칼이며, 예컨대 비닐, 프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-2,4-펜타디에닐, 3-메틸-2-부테닐, n-2-옥테닐, n-2-도데세닐, 이소도데세닐, 올레일, n-2-옥타데세닐 또는 n-4-옥타데세닐이다. 3 내지 12개 탄소원자, 특히 3 내지 6개 탄소원자를 갖는 알케닐이 바람직하다.

[0032] 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리는 예컨대 피페리딘 또는 피롤리딘이다.

[0033] 히드록시 치환된 알킬의 예는 히드록시 프로필, 히드록시 부틸 또는 히드록시 헥실이다.

[0034] 중간에 1개 이상의 O원자를 포함하는 C_2 - C_{18} 알킬은 예컨대 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 또는 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3-$ 이다. 폴리에틸렌 글리콜로부터 유도되는 것이 바람직하다. 일반적 기체는 $-((CH_2)_a-$

$O)_b-H/CH_3$ 이며, 이때 a는 1 내지 6의 수이고 또 b는 2 내지 10의 수이다.

[0035] 중간에 1개 이상의 NR_5 기를 포함하는 C_2-C_{18} 알킬은 일반적으로 $-((CH_2)_a-NR_5)_b-H/CH_3$ 으로 기재되며, 이때 a, b 및 R_5 는 상기 정의된 바와 같다.

[0036] C_6-C_{10} 아릴은 예컨대 페닐 또는 나프틸이지만, C_1-C_4 알킬 치환된 페닐, C_1-C_4 알콕시 치환된 페닐, 히드록시, 할로젠 또는 니트로 치환된 페닐도 포함한다. 알킬 치환된 페닐의 예는 에틸벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 그의 이성질체, 메시틸렌 또는 이소프로필벤젠이다. 할로젠 치환된 페닐은 예컨대 디클로로벤젠 또는 디브로모톨루엔이다.

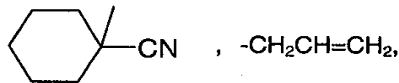
[0037] C_5-C_{12} 시클로알킬은 전형적으로 시클로펜틸, 메틸시클로펜틸, 디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실 또는 트리메틸시클로헥실이다.

[0038] 알콕시 치환기는 전형적으로 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시 및 이들의 상응하는 이성질체이다.

[0039] 알킬티오 치환기는 이미 기재된 상응하는 알콕시 치환기로 부터 유도될 수 있다.

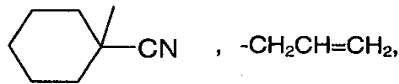
[0040] 할로젠은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도이다.

[0041] 바람직하게는 X는 $-CH_2$ -페닐, CH_3CH -페닐, $(CH_3)_2C$ -페닐, $(C_5-C_6$ 시클로알킬) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$,



$CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-C_8$ 알킬) $CR_{20}-C(O)$ -페닐, (C_1-C_8) 알킬- $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)$ 알콕시, (C_1-C_8) 알킬- $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, (C_1-C_8) 알킬- $CR_{20}-C(O)-N$ -디(C_1-C_8)알킬, (C_1-C_8) 알킬- $CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_8)$ 알킬 및 (C_1-C_8) 알킬- $CR_{20}-C(O)-NH_2$ 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 상기에서 R_{20} 은 수소 또는 (C_1-C_8) 알킬이다.

[0042] 보다 바람직하게는, X는 $-CH_2$ -페닐, CH_3CH -페닐, $(CH_3)_2C$ -페닐, $(C_5-C_6$ 시클로알킬) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$,



$CH_3CH-CH=CH_2$, (C_1-C_4) 알킬) $CR_{20}-C(O)$ -페닐, (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ 알콕시, (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ 알킬, (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)-N$ -디(C_1-C_4)알킬, (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_4)$ 알킬 및 (C_1-C_4) 알킬- $CR_{20}-C(O)-NH_2$ 으로 구성된 군으로부터 선택되며, 상기에서 R_{20} 은 수소 또는 (C_1-C_4) 알킬이다.

[0043] 바람직하게는 화학식(Ia), (Ib) 및 (Ic)의 화합물에서 Y는 O이고 또 화학식(Ia)에서 R_4 는 C_2-C_6 알킬이거나 또는 R_3 및 R_4 는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 5 내지 7원 시클로알킬 고리를 형성한다.

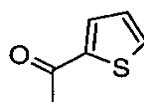
[0044] 이하의 정의를 갖는 화합물 그룹이 바람직하다:

[0045] R_1 , R_2 및 R_3 은 C_1-C_5 알킬이거나; 또는 화학식 (Ia)에서 R_3 및 R_4 는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C_5-C_6 시클로알킬기를 형성하거나; 또는

[0046] R_4 는 C_2-C_6 알킬이며;

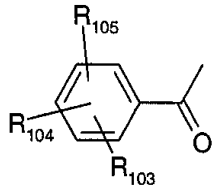
[0047] R_5 및 R_6 은 H이고;

[0048] R_7 및 R_8 은 독립적으로 H, C_1-C_{18} 알킬, 알릴, 벤질, C_5-C_{12} 시클로알킬 또는 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 알킬, $-C(O)-O-(C_1-$



$C_{18})$ 알킬, $-C(O)-C(O)-OH$, $-C(S)-S(C_1-C_{18})$ 알킬, $-SiR_aR_bR_c$ 이고, 이때 R_a , R_b , R_c 는 독립적으로 C_1-C_{18} 알킬이거나 또는

[0049] R_7 및 R_8 은



[0050] 기이고, 이때 R_{103} , R_{104} 및 R_{105} 는 H, C_1 - C_8 알콕시, C_1 - C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, 니트로, 시아노, 할로젠, C_1 - C_8 알킬이며;

[0051] R_9 , R_{10} 및 R_{11} 은 독립적으로 H, C_1 - C_8 알콕시, C_1 - C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, 니트로, 시아노, 할로젠 또는 C_1 - C_8 알킬이며; 또

[0052] X는 상기 정의한 바와 같음.

[0053] 화학식(Ib) 또는 (Ic)의 화합물이 더욱 바람직하다.

[0054] 다음 정의를 갖는 화학식(Ib)의 화합물이 특히 바람직하다:

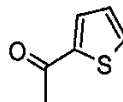
[0055] Y는 O이고;

[0056] R_1 및 R_2 는 C_1 - C_5 알킬이거나, 또는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C_5 - C_7 시클로알킬 기를 형성하며;

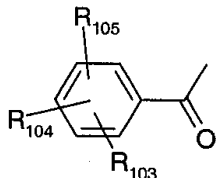
[0057] R_3 은 메틸, 에틸 또는 프로필이고;

[0058] R_5 및 R_6 은 H이며;

[0059] R_7 및 R_8 은 독립적으로 H, C_1 - C_{18} 알킬, 알릴, 벤질, C_5 - C_{12} 시클로알킬 또는 $-C(O)-(C_1-C_{18})$ 알킬, $-C(O)-O-(C_1-$



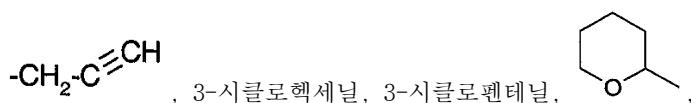
$C_{18})$ 알킬, $-C(O)-C(O)-OH$, $-C(S)-S-(C_1-C_{18})$ 알킬, $-SiR_aR_bR_c$ (이때, R_a , R_b , R_c 는 독립적으로 C_1 - C_{18} 알킬임)이거나 또는 R_7 및 R_8 은

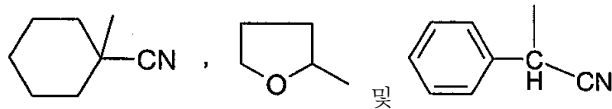


[0060] 기이고, 이때 R_{103} , R_{104} 및 R_{105} 는 독립적으로 H, C_1 - C_8 알콕시, C_1 - C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, 니트로, 시아노, 할로젠, C_1 - C_8 알킬이고;

[0061] R_9 , R_{10} 및 R_{11} 은 독립적으로 H, C_1 - C_8 알콕시, C_1 - C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, 니트로, 시아노, 할로젠 또는 C_1 - C_{18} 알킬이며;

[0062] X는 $-CH_2$ -아릴, $\text{알킬}(C_1-C_{18})-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{아릴}$, $-CH_2-CH_2$ -아릴, $\text{알킬}(C_1-C_{18})-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{아릴}$, (C_5-C_6) 시클로알킬)₂CCN, (C_1-C_{12}) 알킬)₂CCN, $-CH_2CH=CH_2$, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_{12})$ 알킬, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-(C_6-C_{10})$ 아릴, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-O-R_{21}$, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)$ -페녹시, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-N$ -디(C_1-C_{12})알킬, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_{12})$ 알킬, (C_1-C_{12}) 알킬- $CR_{20}-CO-NH_2$, $-CH_2CH=CH-CH_3$, $-CH_2C(CH_3)=CH_2$, $-CH_2CH=CH$ -페닐,





[0063] 로 구성된 군으로부터 선택되며,

[0064] R_{20} 은 수소 또는 C_1-C_{12} 알킬이고;

[0065] R_{21} 은 C_1-C_{18} 알킬 또는 중간에 1개 이상의 0원자 또는 NR_{102} 기를 포함하는 C_2-C_{18} 알킬이며, 이때 R_{102} 는 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{10} 아릴이고;

[0066] 상기 알킬기는 비치환되거나 또는 1개 이상의 $-OH$, $-COOH$, $-O(C_1-C_8 \text{ 알킬})$, $NR_{106}R_{107}$ 또는 $-COR_{20}$ 기에 의해 치환되며, 이때 R_{20} , R_{106} 및 R_{107} 은 상기 정의된 바와 같은 의미를 가지며;

[0067] 상기 아릴기는 비치환되거나 또는 C_1-C_{12} 알킬, 할로젠, C_1-C_{12} 알콕시, C_1-C_{12} 알킬티오, C_1-C_{12} 알킬카르보닐, 글리시딜옥시, OH , $-COOH$ 또는 $-COO(C_1-C_{12})$ 알킬에 의해 치환된 페닐 또는 나프틸임.

[0068] 본 발명의 다른 목적은,

[0069] a) 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머, 및

[0070] b) 화학식(Ia), (Ib) 또는 (Ic)의 화합물을 포함하는 중합성 조성물에 관한 것이다.

[0071] 본 발명의 다른 목적은 $O-X$ 결합을 절단시켜 2개의 자유 라디칼을 형성할 수 있으며 라디칼 $\cdot X$ 는 중합반응을 개시시킬 수 있는 조건하에, 화학식(Ia), (Ib) 또는 (Ic)의 개시제 화합물의 존재하에서 단량체 또는 단량체/올리고머를 공중합시키는 것을 포함하는, 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 자유 라디칼 중합반응에 의해 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 공중합체(블록 또는 랜덤)를 제조하는 방법에도 관한 것이다.

[0072] 바람직하게는, $O-X$ 결합의 절단은 초음파 처리, 가열 또는 γ 내지 마이크로파 범위의 전자기 방사선 노출에 의해 실시된다.

[0073] 보다 바람직하게는, $O-X$ 결합의 절단은 가열에 의해 실시되고 $50^\circ C$ 내지 $160^\circ C$, 특히 $60^\circ C$ 내지 $120^\circ C$, 가장 바람직하게는 $80^\circ C$ 내지 $100^\circ C$ 의 온도에서 실시된다.

[0074] 바람직하게는, 화학식(Ia), (Ib) 또는 (Ic)의 화합물은 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준하여, 0.001 몰% 내지 20몰%, 보다 바람직하게는 0.002 몰% 내지 10몰%, 가장 바람직하게는 0.005 몰% 내지 5몰%의 양으로 존재한다.

[0075] 단량체 혼합물이 사용되면, 평균 분자량을 기본으로 한다.

[0076] 화합물에 대한 정의와 바람직한 사항은 상기 언급한 바와 같으며, 이들은 조성물 및 방법에도 또한 적용된다.

[0077] 바람직하게는, 에틸렌성 불포화 단량체는 에틸렌, 프로필렌, n-부틸렌, 이소부틸렌, 스티렌, 치환된 스티렌, 콘쥬게이트된 디엔, 아크롤레인, 아세트산 비닐, 비닐피롤리돈, 비닐이미다졸, 무수 말레산, 무수(알킬)아크릴산, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴 에스테르, (알킬)아크릴로니트릴, (알킬)아크릴아미드, 할로젠화 비닐 또는 할로젠화 비닐리텐으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0078] 바람직하게는, 에틸렌성 불포화 단량체는 화학식 $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$ 의 화합물이다:

[0079] 식중에서,

[0080] R_a 는 수소 또는 C_1-C_4 알킬이고;

[0081] R_b 는 NH_2 , $O^-(Me^+)$, 글리시딜, 비치환 C_1-C_{18} 알콕시, 중간에 1개 이상의 N 및/또는 O 원자를 포함하는 C_2-C_{100} 알콕시, 또는 히드록시-치환된 C_1-C_{18} 알콕시, 비치환 C_1-C_{18} 알킬아미노, 디(C_1-C_{18} 알킬)아미노, 히드록시-치환된 C_1-C_{18} 알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디(C_1-C_{18} 알킬)아미노, $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ 또는 $-O-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_2An^-$ 이며;

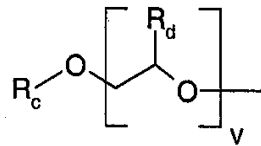
[0082] An^- 는 1가 유기 또는 무기 음이온이고;

[0083] Me는 1가 금속 원자 또는 암모늄 이온임.

[0084] Z는 산소 또는 황이다.

[0085] 음이온 An^- 가 유도되는 산의 예는 C_1-C_{12} 카르복시산, CF_3SO_3H 또는 CH_3SO_3H 와 같은 유기 술폰산, HCl , HBr 또는 HI 와 같은 미네랄 산, $HClO_4$ 와 같은 옥소 산 또는 HPF_6 또는 HBf_4 와 같은 착산이다.

[0086] 중간에 1개 이상의 O 원자를 포함하는 C_2-C_{100} 알콕시로서의 R_a 의 예는 하기 화학식의 화합물이다:



[0087]

[0088] 식중에서,

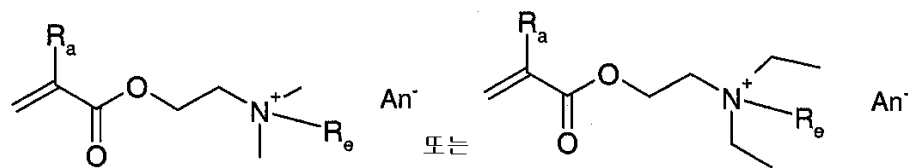
[0089] R_c 는 C_1-C_{25} 알킬, 페닐 또는 C_1-C_{18} 알킬에 의해 치환된 페닐이고,

[0090] R_d 는 수소 또는 메틸이며, 또

[0091] v 는 1 내지 50의 수임.

[0092] 이들 화합물은 예컨대 상응하는 알콕시화된 알코올 또는 페놀의 아크릴화에 의해 비이온성 계면활성제로부터 유도된다. 반복 단위체는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 그의 혼합물로부터 유도될 수 있다.

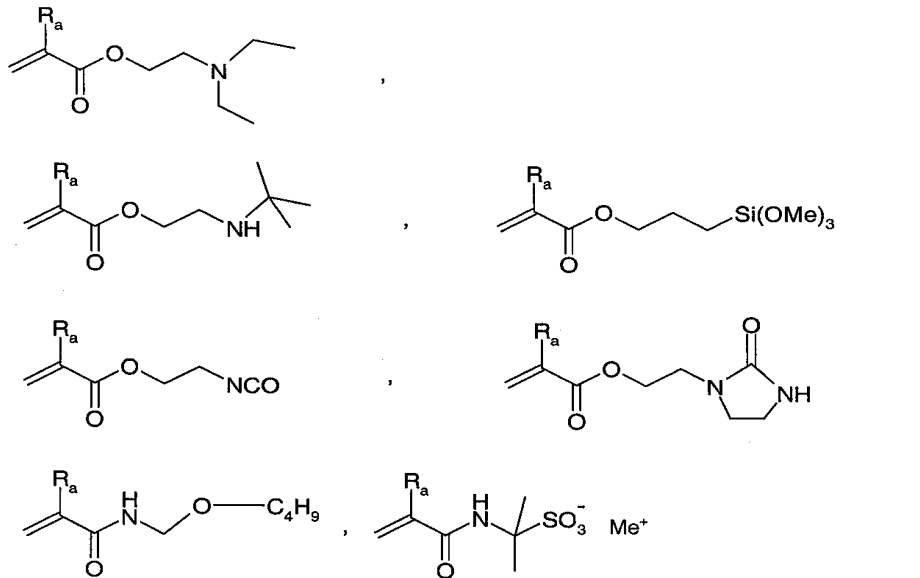
[0093] 적합한 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 예는 다음과 같다:



[0094]

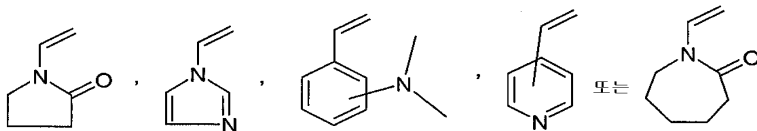
[0095] 식중에서, An^- 및 R_a 는 상기와 동일한 의미를 가지며 또 R_e 는 메틸 또는 벤질이다. An^- 는 바람직하게는 Cl^- , Br^- 또는 $^-O_3S-CH_3$ 이다.

[0096] 다른 아크릴레이트 단량체는 다음과 같다:



[0097]

[0098] 아크릴레이트 이외의 적합한 단량체의 예는 다음과 같다:



[0099]

[0100] 바람직하게는, R_a 는 수소 또는 메틸이고; R_b 는 NH_2 , 글리시딜, 비치환 또는 히드록시 치환된 C_1-C_4 알콕시, 비치환 C_1-C_4 알킬아미노, 디(C_1-C_4 알킬)아미노, 히드록시-치환된 C_1-C_{14} 알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디(C_1-C_4 알킬)아미노이며; 또 Z 는 산소이다.

[0101] 보다 바람직하게는, 에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴산 에스테르, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴산 에스테르, 메타크릴아미드, 메타크릴니트릴이다.

[0102] 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르는 전형적인 C_1-C_{18} 알킬 에스테르이다.

[0103] 가장 바람직한 것은 n-부틸아크릴레이트, 삼차부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 헥실아크릴레이트 및 히드록시에틸아크릴레이트이다.

[0104] 중합반응 단계가 완료된 후, 반응 혼합물은 60℃ 미만의 온도, 바람직하게는 실온으로 냉각될 수 있다. 중합체는 추가의 반응없이 상기 온도에서 저장될 수 있다.

[0105] 상기 방법은 유기 용매의 존재 하 또는 물의 존재 하 또는 유기 용매와 물의 혼합물 중에서 실시될 수 있다. 글리콜 또는 지방산의 암모늄염과 같은 추가의 공용매 또는 계면활성제도 존재할 수 있다. 다른 적합한 공용매는 이후에 기재한다.

[0106] 아크릴 또는 메타크릴 단량체가 중합될 때, 상기 공정은 유기 용매 존재 하에서 실시되는 것이 바람직하다. 유기 용매중의 단량체의 농도는 중합반응 속도 및 최종 전환율에 영향을 줄 수 있다. 예컨대 상기 농도는 용매를 기준으로 5중량% 내지 80 중량%로 다양할 수 있다. 단량체의 총량은 중합반응 개시시에는 존재할 필요는 없다. 중합반응이 개시된 후 추가의 단량체를 부가할 수도 있다.

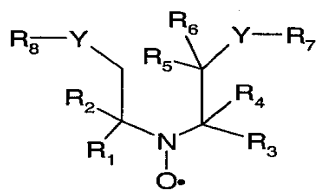
[0107] 이미 언급한 바와 같이 본 발명의 화합물은 100℃ 이하의 온도에서 효과적인 전환율을 허용하므로 수성 중합반응에 특히 유용하다.

[0108] 유기 용매를 사용하면, 적합한 용매 또는 용매의 혼합물은 전형적으로 순수한 알칸(헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄), 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌), 할로겐화된 탄화수소(클로로벤젠), 알칸올(메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르), 에스테르(에틸 아크릴레이트, 프로필, 부틸 또는 헥실 아세테이트) 및 에테르(디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르) 또는 이들의 혼합물이

다.

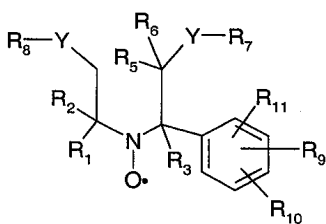
- [0109] 수성 중합반응에는 반응 혼합물이 단량체 전환 과정 동안 균질한 단일상으로 유지되도록 수혼화성 또는 친수성 공용매를 보충시킬 수 있다. 수성 용매 매질이 모든 중합반응이 완료된 후 까지 반응물 또는 중합체 생성물의 석출 또는 상분리를 방지하도록 용매 계를 제공하는데 효과적인 어떤 수용성 또는 수혼화성 공용매라도 사용될 수 있다. 본 발명에 유용한 공용매의 예는 지방족 알코올, 글리콜, 에테르, 글리콜 에테르, 피롤리딘, N-알킬 피롤리딘, N-알킬 피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 아미드, 카르복시산 및 그의 염, 에스테르, 유기술피드, 술폭사이드, 술폰, 알코올 유도체, 부틸 카르비톨 또는 셀로솔브와 같은 히드록시에테르 유도체, 아미노 알코올, 케톤 및 그의 유도체와 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 특정 예는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 디옥산, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 디프로필렌 글리콜, 테트라히드로푸란 및 기타 수용성 또는 수혼화성 물질 및 그의 혼합물을 포함한다. 물 및 수용성 또는 수혼화성 유기 액체의 혼합물을 수성 반응 매질로 선택하면, 물 대 공용매 중량비는 전형적으로 약 100:0 내지 약 10:90 이다.
- [0110] 상기 공정은 블록 공중합체의 제조에 특히 유용하다.
- [0111] 블록 공중합체는 예컨대 폴리스티렌 및 폴리아크릴레이트의 블록 공중합체(예컨대 폴리(스티렌-코-아크릴레이트) 또는 폴리(스티렌-코-아크릴레이트-코-스티렌)이다. 이들은 접착제로서 또는 중합체 블렌드용 상용화제로서 또는 중합체 강인화제로서 유용하다. 폴리(메틸메타크릴레이트-코-아크릴레이트) 디블록 공중합체 또는 폴리(메틸아크릴레이트-코-아크릴레이트-코-메타크릴레이트)트리블록 공중합체)는 도료계에 대한 분산제, 도료 첨가제(예컨대 유동제, 상용화제, 반응성 희석제)로서 또는 도료에서 수지 성분(예컨대 고형분 페인트)으로서 유용하다. 스티렌, (메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴로니트릴의 블록 공중합체는 플라스틱, 탄성중합체 및 접착제에 대한 개질제로서 유용하다.
- [0112] 또한 블록이 극성 단량체와 비극성 단량체 사이를 교대하는 본 발명의 블록 공중합체는 다수의 분야에서 고도로 균일한 중합체 블렌드를 제조하기 위한 양쪽성 계면활성제 또는 분산제로서 유용하다.
- [0113] 본 발명의 (공)중합체의 수평균 분자량은 1000 내지 400 000 g/mol, 바람직하게는 2 000 내지 250 000 g/mol 이며, 보다 바람직하게는 2 000 내지 200 000 g/mol이다. 수평균 분자량은 크기 배제 크로마토그래피(SEC), 매트릭스 보조 레이저 탈착/이온화 질량 분광계(MALDI-MS)에 의해 또는 개시제가 단량체로 부터 용이하게 구별될 수 있는 기를 가지고 있는 경우, NMR 분광기 또는 기타 통상의 방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0114] 본 발명의 중합체 또는 공중합체는 바람직하게는 1.1 내지 2, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 1.8, 가장 바람직하게는 1.1 내지 1.6의 다분산성을 갖는다.
- [0115] 따라서, 본 발명은 신규한 블록, 멀티블록, 스타, 구배, 랜덤, 초분지 및 덴드리트 공중합체 뿐만 아니라 그라프트 공중합체의 합성도 포함한다.
- [0116] 본 발명에 의해 제조되는 중합체는 이하의 분야에서 유용하다:
- [0117] 접착제, 세제, 분산제, 유화제, 계면활성제, 소포제, 접착 증진제, 부식 억제제, 점도 향상제, 윤활제, 유동 개질제, 증점제, 가교제, 종이 처리제, 물 처리제, 전자 재료, 페인트, 도료, 사진, 잉크 재료, 영상 재료, 초흡수제, 화장품, 모발 제품, 보존제, 살생물제 물질 또는 아스팔트, 가죽, 직물, 세라믹 및 나무에 대한 개질제.
- [0118] 다르게는 제어되는 자유 라디칼 중합반응은 상응하는 알콕시아민의 니트록실 전구체를 자유 라디칼 공급원과 함께 사용함으로써 실시할 수 있다. 결과적으로, 본 발명의 다른 요지는,
- [0119] a) 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머;
- [0120] b) 하기 화학식(IIa), (IIb) 또는 (IIc)에 따른 화합물; 및
- [0121] c) 에틸렌성 불포화 단량체의 중합반응을 개시시킬 수 있는 자유 라디칼의 공급원을 포함하는 중합성 조성물을 제공하는 것이다:

화학식 IIa



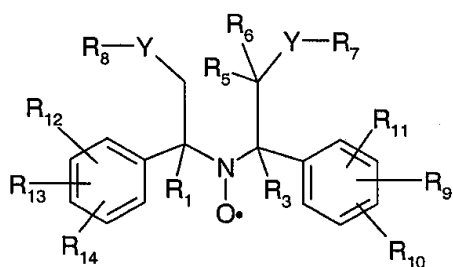
[0122]

화학식 IIb



[0123]

화학식 IIc



[0124]

[0125] 식중에서,

[0126] Y는 O 또는 NR₁₀₁ 이고 또 R₁₀₁은 H 또는 C₁-C₁₈ 알킬이거나 또는 R₇ 및/또는 R₈ 및 R₁₀₁은 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

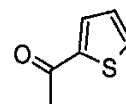
[0127] R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 벤질, C₁-C₁₈ 알킬, 비치환되거나 또는 OH에 의해 또는 -O-C(O)-R₁₀₂ 기에 의해 치환된 C₂-C₁₈ 알케닐이거나; 또는 중간에 1개 이상의 O원자 또는 NR₁₀₂ 기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬이며, R₁₀₂는 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀아릴이고; 또는 R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C₅-C₁₂ 시클로알킬 기이거나; 또는 화학식(Ia)에서 R₃ 및 R₄는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C₅-C₁₂ 시클로알킬 기를 형성하며;

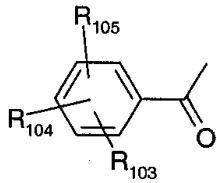
[0128] R₄는 C₂-C₁₂ 알킬이고;

[0129] R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, 벤질, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 페닐이며;

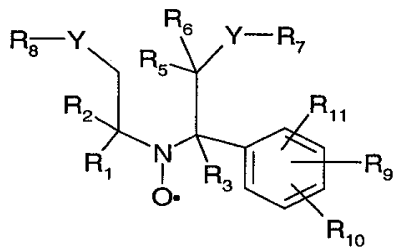
[0130] R₇ 및 R₈은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 -C(O)-(C₁-C₁₈)알킬, -C(O)-O-(C₁-

C₁₈)알킬, -C(O)-O-페닐, -C(O)-C(O)-OH, -C(O)-C(O)-NH-(C₁-C₁₈)알킬, -C(S)-S-(C₁-C₁₈)알킬, -SiR_aR_bR_c (이때, R_a, R_b, R_c 는 독립적으로 C₁-C₁₈ 알킬임)이거나 또는 R₇ 및 R₈은





- [0131] 기이고, 이때 R_{103} , R_{104} 및 R_{105} 는 독립적으로 H, C_1-C_8 알킬, C_1-C_8 알콕시, C_1-C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 아릴, 니트로, 시아노 또는 할로젠이고;
- [0132] R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} 및 R_{14} 는 독립적으로 H, OH, C_1-C_8 알콕시, C_1-C_8 알킬, SH, C_1-C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, $-O-C(O)-(C_6-C_{10})$ 아릴, 니트로, 시아노, 할로젠 또는 $NR_{106}R_{107}$ 기이고, 이때 R_{106} 및 R_{107} 은 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_6-C_{10} 아틸이거나 또는 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 형성함.
- [0133] 본 발명의 요지는 또한 상술한 조성물을 열이나 화학선에 처리시키는 것을 포함하는, 1개 이상의 에틸렌성 불포화 단량체/올리고머의 자유 라디칼 중합반응에 의해 올리고머, 코올리고머, 중합체 및 공중합체(블록 또는 랜덤)를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0134] 예컨대 상기 중합반응은 열을 적용하는 것에 의해 실시되며 50°C 내지 160°C , 특히 60°C 내지 120°C , 가장 바람직하게는 80°C 내지 100°C 의 온도에서 실시된다.
- [0135] 성분 c)의 자유 라디칼 개시제는 바람직하게는 비스-아조 화합물, 퍼옥사이드 퍼에스테르 또는 히드로퍼옥사이드이다.
- [0136] 특히 바람직한 라디칼 공급원은 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸-부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)이수화물, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸헥탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘), 자유 염기 또는 히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판), 자유 염기 또는 히드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아미드} 또는 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드; 아세틸 시클로헥산 술폰일 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시 디카르보네이트, 삼차아밀 퍼네오데카노에이트, 삼차부틸 퍼네오데카노에이트, 삼차부틸 퍼피발레이트, 삼차아밀 퍼피발레이트, 비스(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드, 디이소노나노일 퍼옥사이드, 디테카노일 퍼옥사이드, 디옥타노일 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 비스(2-메틸벤조일)퍼옥사이드, 디숙신산 퍼옥사이드, 디아세틸 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 삼차부틸 퍼 2-에틸헥사노에이트, 비스-(4-클로로벤조일)-퍼옥사이드, 삼차부틸 퍼이소부티레이트, 삼차부틸 퍼말레이네이트, 1,1-비스(삼차부틸퍼옥시)-3,5,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(삼차부틸퍼옥시)시클로헥산, 삼차부틸 퍼옥시 이소프로필 카르보네이트, 삼차부틸 퍼이소나노에이트, 2,5-디메틸헥산 2,5-디벤조에이트, 삼차부틸 퍼아세테이트, 삼차아밀 퍼벤조에이트, 삼차부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(삼차부틸퍼옥시)부탄, 2,2-비스(삼차부틸퍼옥시)프로판, 디큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-삼차부틸퍼옥사이드, 3-삼차부틸퍼옥시 3-페닐프탈리드, 디-삼차아밀 퍼옥사이드, α , α' -비스(삼차부틸퍼옥시 이소프로필)벤젠, 3,5-비스(삼차부틸퍼옥시)-3,5-디메틸 1,2-디옥솔란, 디-삼차부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥신-2,5-디-삼차부틸퍼옥사이드, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸 1,2,4,5-테트라옥사 시클로노난, p-텐탄 히드로퍼옥사이드, 피난 히드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 모노- α -히드로퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드 또는 삼차부틸 히드로퍼옥사이드이다.
- [0137] 아조 개시제 및 퍼옥사이드가 가장 바람직하다.
- [0138] 바람직하게는 니트록실 라디칼, 성분 b)는 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준하여 0.001 몰% 내지 20몰%, 보다 바람직하게는 0.002 몰% 내지 10몰%, 가장 바람직하게는 0.005몰% 내지 5몰%의 양으로 존재한다.
- [0139] 바람직하게는 자유 라디칼 개시제, 성분 c)는 단량체 또는 단량체 혼합물을 기준하여 0.001몰% 내지 20몰%, 보다 바람직하게는 0.002 몰% 내지 10몰%, 가장 바람직하게는 0.005 몰% 내지 5몰%의 양으로 존재한다.
- [0140] 자유 라디칼 개시제 대 안정한 자유 니트록실 라디칼의 몰비는 바람직하게는 20:1 내지 1:2, 보다 바람직하게는 10:1 내지 1:2 이다.
- [0141] 화학식(IIb)의 화합물은 신규하므로 본 발명의 요지이기도 하다:



(IIb)

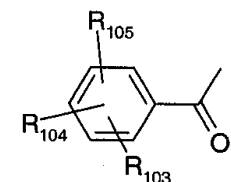
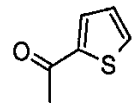
식중에서,

Y는 O 또는 NR₁₀₁ 이고 또 R₁₀₁은 H 또는 C₁-C₁₈ 알킬이거나 또는 R₇ 및 R₁₀₁은 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 형성하고;

R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 벤질, C₁-C₁₈ 알킬, 비치환되거나 또는 OH에 의해 또는 -O-C(O)-R₁₀₂ 기에 의해 치환된 C₂-C₁₈ 알케닐이거나; 또는 중간에 1개 이상의 O원자 또는 NR₁₀₂ 기를 포함하는 C₂-C₁₈ 알킬이며, R₁₀₂는 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이고; 또는 R₁ 및 R₂는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C₅-C₁₂ 시클로알킬 기이거나;

R₅ 및 R₆은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, 벤질, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 페닐이며;

R₇ 및 R₈은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, C₂-C₁₈ 알케닐, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 -C(O)-(C₁-C₁₈)알킬, -C(O)-O-(C₁-C₁₈)알킬, -C(O)-O-페닐, -C(O)-C(O)-OH, -C(O)-C(O)-NH-(C₁-C₁₈)알킬, -C(S)-S-(C₁-C₁₈)알킬, -SiR_aR_bR_c (이때, R_a, R_b, R_c는 독립적으로 C₁-C₁₈ 알킬임)이거나 또는 R₇ 및 R₈은



기이고, 이때 R₁₀₃, R₁₀₄ 및 R₁₀₅는 독립적으로 H, C₁-C₈ 알킬, C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₈ 알킬티오, -O-C(O)-(C₁-C₈)알킬, -O-C(O)-(C₆-C₁₀)아릴, 니트로, 시아노 또는 할로젠이고;

R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 독립적으로 H, OH, C₁-C₈ 알콕시, C₁-C₈ 알킬, SH, C₁-C₈ 알킬티오, -O-C(O)-(C₁-C₈)알킬, -O-C(O)-(C₆-C₁₀)아릴, 니트로, 시아노, 할로젠 또는 NR₁₀₆R₁₀₇ 기이고, 이때 R₁₀₆ 및 R₁₀₇은 독립적으로 수소, C₁-C₁₈ 알킬 또는 C₆-C₁₀ 아릴이거나 또는 이들이 결합된 질소원자와 합쳐져서 5 또는 6원 헤테로시클릭 고리를 형성함.

다음 정의를 갖는 화학식(IIb)의 화합물이 바람직하다:

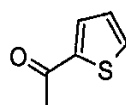
Y는 O 이고;

R₁ 및 R₂는 -CH₃ 이거나, 또는 이들이 결합된 탄소원자와 합쳐져서 C₅-C₇ 시클로알킬 기를 형성하며;

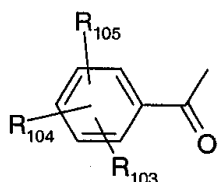
R₃은 메틸, 에틸 또는 프로필이고;

R₅ 및 R₆은 H이며;

R₇ 및 R₈은 독립적으로 H, C₁-C₁₈ 알킬, 알릴, 벤질, C₅-C₁₂ 시클로알킬 또는 -C(O)-(C₁-C₁₈)알킬, -C(O)-O-(C₁-C₁₈)알킬, -C(O)-O-페닐, -C(O)-C(O)-OH, -C(S)-S-(C₁-C₁₈)알킬, -SiR_aR_bR_c (이때, R_a, R_b, R_c는 독립적으로 C₁-C₁₈ 알킬임)이거나 또는 R₇ 및 R₈은



C₁₈)알킬, -C(O)-C(O)-OH, -C(S)-S-(C₁-C₁₈)알킬, -SiR_aR_bR_c (이때, R_a, R_b, R_c는 독립적으로 C₁-C₁₈ 알킬임)이거나 또는 R₇ 및 R₈은



[0156] 기이고, 이때 R_{103} , R_{104} 및 R_{105} 는 독립적으로 H, C_1-C_8 알콕시, C_1-C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, 니트로, 시아노, 할로젠, C_1-C_8 알킬이고; 또

[0157] R_9 , R_{10} 및 R_{11} 은 독립적으로 H, C_1-C_8 알콕시, C_1-C_8 알킬티오, $-O-C(O)-(C_1-C_8)$ 알킬, 니트로, 시아노, 할로젠 또는 C_1-C_8 알킬임.

[0158] 본 발명의 다른 요지는 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 위한 화학식(Ia), (Ib) 또는 (Ic)의 화합물의 용도; 에틸렌성 불포화 단량체의 중합을 위한 화학식(IIa), (IIb) 또는 (IIc)의 화합물과 자유 라디칼의 공급원의 용도; 및 상술한 중합반응 공정중의 하나에 의해 얻을 수 있는 중합체 또는 공중합체를 제공하는 것이다.

[0159] 알콕시아민 화합물에 대해 주어진 정의 및 바람직한 내용은 니트로실 화합물, 에틸렌성 불포화 단량체를 갖는 이들의 조성물 및 그를 사용한 중합반응 공정에도 또한 적용된다.

[0160] 열린 사슬 알콕시아민 및 니트로사이드는 2개의 일반적인 경로를 통하여 제조된다.

[0161] A) 과아세트산에 의한 3,3,5,5-테트라치환된 모르폴린-2-온의 산화반응, 생성한 N-옥실 (CuBr, 삼차-BuOOH, 에틸벤젠; 또는 CuCl, 펜타메틸에틸렌트리아민, 1-페닐에틸브로마이드)의 알킬화 및 환원성 고리 분해(LiAlH₄).

[0162] B) 3,3,5,5-테트라치환된 모르폴린-2-온의 개환반응(NaOH)에 이어 생성한 히드록시 카르복실레이트 염의 디알킬화반응(NaH, 알킬할라이드), 에스테르기의 환원(LiAlH₄), 아세틸화반응(아세틸클로라이드, 피리딘), N-옥실의 산화반응(과아세트산) 및 N-옥실의 알킬화반응(CuCl, 펜타메틸에틸렌트리아민, 1-펜에틸브로마이드).

[0163] 3,3,5,5-테트라치환된 모르폴린-2-온 및 3,3,5,5-테트라치환된 모르폴린-2-온 N-옥실은 문헌에 잘 알려져 있다. 이들의 제조는 예컨대 WO 98/44008호, WO 01/234345호, J. T. Lai Synthesis 1984, 122 및 S. D. Rychnovsky 등, J. Org. Chem. 1998, 63, 6363에 기재되어 있다.

[0164] 이하의 실시예는 본 발명을 설명한다.

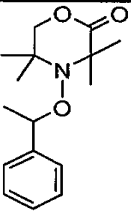
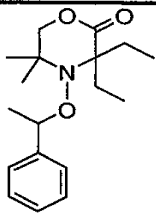
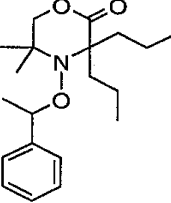
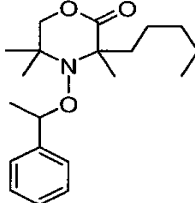
실시예

[0165] A) 알콕시아민의 제조 예

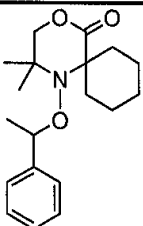
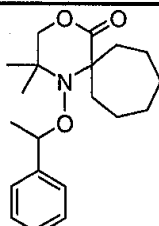
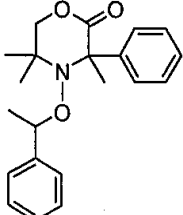
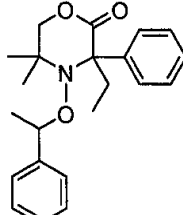
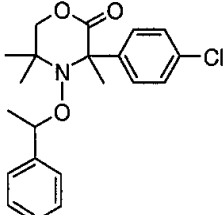
[0166] 알콕시아민은 상술한 바와 같이 모르폴리논 알콕시아민으로부터 제조될 수 있다. 제조된 모르폴리논-알콕시아민 전구체는 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

모르폴리논-알콕시아민

번호	구조	번호	구조
101	 <p>일반적 제조를 위한 예로서 참조 화합물</p>	102	
103		104	

[0167]

번호	구조	번호	구조
105		106	
107		108	
109			

[0168]

[0169] 실시예 A1: 일반적 제조를 위한 참조예: 3,3,5,5-테트라메틸-4-(1-페닐에톡시)-모르폴린-2-온 (101)

[0170] 3,3,5,5-테트라메틸-모르폴린-2-온-N-옥실 (J. T. Lai, Synthesis 1984, 122에 따라 제조) 87.8 g(0.51 몰)이 에틸벤젠(1275 ml) 및 물(64 ml)에 용해된 용액에 CuBr 0.88 g (6.1 밀리몰) 및 테트라부틸암모늄브로마이드

1.97 g (6.1 밀리몰)을 주위 온도에서 첨가하였다. 적색 현탁액을 급격하게 교반하고 40℃로 가열하였다. 이 온도에서 70% 수성 삼차부틸히드로퍼옥사이드 용액 150.7 ml (1.10 몰)을 20분간에 걸쳐 부가하였다. 내부 온도는 부가하는 동안 증가하며 열음증탕기를 이용한 냉각에 의해 65℃ 미만으로 유지시켰다. 부가를 완료한 후, 유체를 50℃에서 30분간 교반한 다음 열음욕에서 냉각시키고 Na₂SO₃ 137 g이 물(1000 ml)에 용해된 용액을 부가하였다. 상을 분리하고, 유기층을 물(2 x 500 ml) 및 염수(250 ml)로 세척한 다음 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 여과시키며 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 헥산으로부터 재결정화시켜 백색 고체인 표제 화합물을 104.8 g (74%) 수득하였다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ(ppm): 7.37-7.28 m (5H), 4.76-4.64 2q (1H), 4.09-3.87 m (2H), 1.65, 1.62, 1.35, 1.29, 1.22, 1.06, 0.85, 0.69 8s (12H), 1.48, 1.44 2d (3H).

실시예 A2: 3,3-디에틸-5,5-디메틸-4-(1-페닐-에톡시)-모르폴린-2-온(102)

3,3-디에틸-5,5-디메틸-모르폴린-2-온-N-옥실로부터 실시예 A1과 유사하게 표제 화합물을 황색 액체로서 수율 100%(조)로 제조하였다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ(ppm): 7.36-7.25 m (5H), 4.73-4.65 m (1H), 4.04-3.77 m (2H), 2.22-1.68 m (3H), 1.50-1.46 m (3H), 1.40-0.67 m (13H).

실시예 A3: 5,5-디메틸-4-(1-페닐-에톡시)-3,3-디프로필-모르폴린-2-온 (103)

5,5-디메틸-3,3-디프로필-모르폴린-2-온-N-옥실로부터 실시예 A1과 유사하게 표제 화합물을 연한 황색 액체로서 수율 100%(조)로 제조하였다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.36-7.26 (5H), 4.73-4.64 m (1H), 4.02-3.76 m (2H), 2.12-1.36 m (7H), 1.29-0.60 m (16 H).

실시예 A4: 3,5,5-트리메틸-3-펜틸-4-(1-페닐-에톡시)-모르폴린-2-온 (104)

3,5,5-트리메틸-3-펜틸-모르폴린-2-온-N-옥실로부터 실시예 A1과 유사하게 표제 화합물을 황색 액체로서 수율 100%(조)로 제조하였다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.34-7.25 m (5H), 4.73-4.62 m (1H), 4.03, 3.92, 3.82, 3.70 4d (2H), 1.89-0.61 m (21H).

실시예 A5: 2,2-디메틸-1-(1-페닐-에톡시)-4-옥사-1-아자-스피로[5.5]운데칸-5-온 (105)

2,2-디메틸-4-옥사-1-아자-스피로[5.5]운데칸-5-온-N-옥실로부터 실시예 A1과 유사하게 재결정후 수율 81%로 표제 화합물을 백색 고체로서 제조하였다.

융점: 98-102℃

실시예 A6: 2,2-디메틸-1-(1-페닐-에톡시)-4-옥사-1-아자-스피로[5.6]도데칸-5-온 (106)

2,2-디메틸-4-옥사-1-아자-스피로[5.6]도데칸-5-온-N-옥실로부터 실시예 A1과 유사하게 재결정후 수율 89%로 표제 화합물을 백색 고체로서 제조하였다.

융점: 88-90℃

실시예 A7: 3,5,5-트리메틸-3-페닐-4-(1-페닐-에톡시)-모르폴린-2-온 (107)

3,5,5-트리메틸-3-페닐-모르폴린-2-온-N-옥실 (S.D.Rychnovsky 등, J. Org. Chem. 1998, 63, 6363에 따라 제조) 18.3 g(78 밀리몰), CuCl 12.0 g (117 밀리몰) 및 펜타메틸-디에틸렌트리아민 25.0 ml (117 밀리몰)에 톨루엔 (150 ml)을 부가하였다. 녹색 현탁액을 교반하고 1-페닐에틸브로마이드 11.0 ml (78 밀리몰)이 톨루엔 (50 ml)에 용해된 용액을 2시간 동안 서서히 부가하였다. 부가를 완료한 후, 상기 현탁액을 20시간 동안 교반한 다음 Hyflo상에서 여과하고, 1M HCl 용액 (2 x 70 ml), 물 (70 ml) 및 염수 (70 ml)로 세척한 다음 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고 여과한 다음 감압하에서 농축시켰다. 표제 화합물 25.7 g (97%)을 약간 황색을 띄는 수지로

수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.70 d (1H), 7.54 d (1H), 7.39-7.20 m (7H), 4.57, 4.51 2q (1H), 4.13, 3.93, 3.89, 3.70 4d (2H), 1.93, 1.66, 1.37, 1.36, 1.20, 0.62 6s (9H), 1.51, 1.27 2d (3H).

[0189]

[0190] 실시예 A8: 3-에틸-5,5-디메틸-3-페닐-4-(1-페닐-에톡시)-모르폴린-2-온 (108)

[0191] 3-에틸-5,5-디메틸-3-페닐-모르폴린-2-온-N-옥실로 부터 실시예 A7과 유사하게 표제 화합물을 황색 액체로서 수율 95%로 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.70-7.16 m (10H), 5.24-5.08, 4.85-4.80 2m (1H), 3.99-3.50 m (2H), 2.45-0.57 m (14H).

[0192]

[0193] 실시예 A9: 3-(4-클로로-페닐)-3,5,5-트리메틸-4-(1-페닐-에톡시)-모르폴린-2-온 (109)

[0194] 3,5,5-트리메틸-3-(4-클로로)페닐-모르폴린-2-온-N-옥실로 부터 실시예 A7과 유사하게 표제 화합물을 황색 수지로서 수율 78%로 제조하였다.

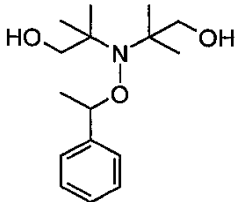
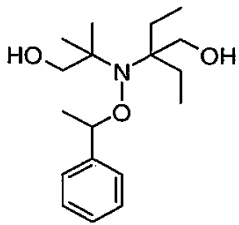
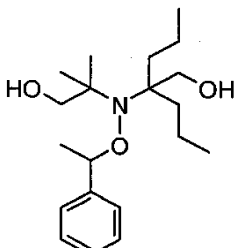
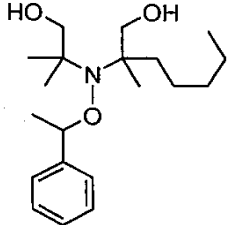
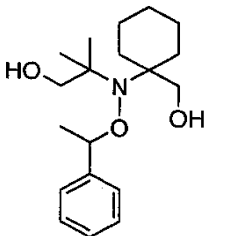
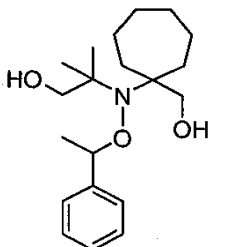
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.64 d (1H), 7.41-7.18 m (8H), 4.55-4.45 m (1H), 4.16, 3.98, 3.89, 3.74 4d (2H), 1.93, 1.68 2s (3H), 1.47, 1.25 2d (3H), 1.37, 1.36 2s (3H), 1.20, 0.68 2s (3H).

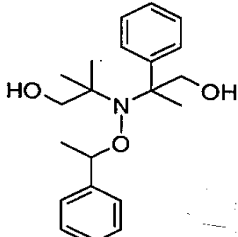
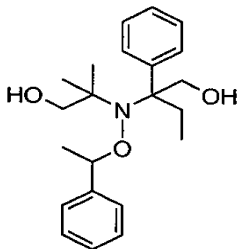
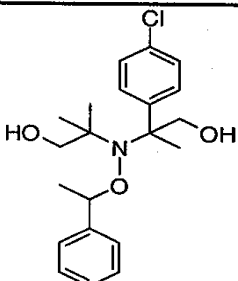
[0195]

[0196] 화학식(Ia) 및 (Ib)에 따라 제조된 알콕시아민-디올은 하기 표 2에 나타낸다. 이들은 화합물(101) 내지 (109)로 부터 개시하여 제조된다.

표 2

화학식 (1a) 및 (1b)에 따른 알콕시아민-디올

번호	구조	번호	구조
201	 <p>참조: 본 발명의 범위에 속하지 않음</p>	202	
203		204	
205		206	

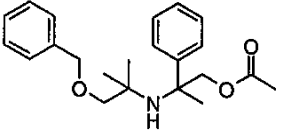
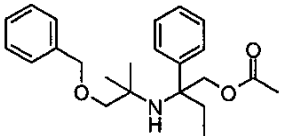
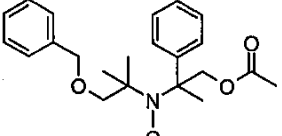
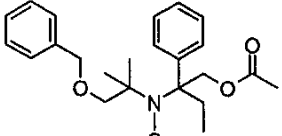
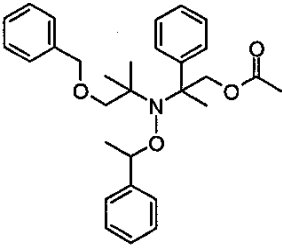
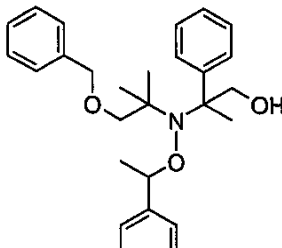
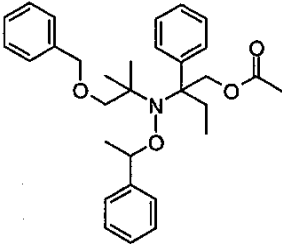
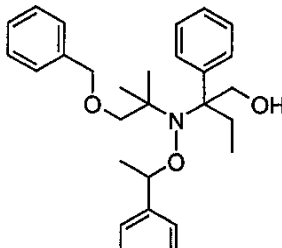
번호	구조	번호	구조
207		208	
209			

- [0199] 실시예 A10: 2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-메틸-프로판-1-올 (201)
- [0200] LiAlH_4 2.93 g (75 밀리몰)이 THF (100 ml)에 현탁된 현탁액에 0 내지 10°C 에서 화합물(101) 13.9 g (50 밀리몰)이 THF (50 ml)에 용해된 용액을 서서히 부가하였다. 완전히 부가한 후, 상기 현탁액을 가열 환류시키고 상기 온도에서 5시간 동안 유지시켰다. 이 혼합물을 얼음욕에서 냉각시키고 포화된 NH_4Cl -용액 (25 ml)을 서서히 부가하였다. EtOAc (500 ml) 및 물 (100 ml)을 부가한 후, 상들을 분리하고 유기층을 물(100 ml) 및 염수(100 ml)로 세척한 다음 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 여과한 다음 감압하에서 농축시켜 13.2 g(94%)의 표제 화합물을 백색 고체로 수득하였다.
- [0201] 융점: $79-81^\circ\text{C}$.
- [0202] 실시예 A11: 2-에틸-2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-부탄-1-올 (202)
- [0203] 화합물(102)로 부터 실시예 A10과 유사하게 표제 화합물을 결정화한 후에 백색 고체로서 수율 73%로 제조하였다.
- [0204] 융점: $65-69^\circ\text{C}$.
- [0205] 실시예 A12: 2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-프로필-헥탄-1-올 (203)
- [0206] 화합물(103)으로 부터 실시예 A10과 유사하게 표제 화합물을 결정화한 후에 백색 고체로서 수율 83%로 제조하였다.
- [0207] 융점: $88-92^\circ\text{C}$.
- [0208] 실시예 A13: 2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-메틸-헵탄-1-올 (204)
- [0209] 화합물(104)로 부터 실시예 A10과 유사하게 표제 화합물을 황색 수지로서 수율 71%로 제조하였다.
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.39-7.26 m (5H), 4.83-4.75 m (1H), 3.79-2.50 m (6H), 1.85-0.83 m (22H).
- [0210]
- [0211] 실시예 A14: 2-[(1-히드록시메틸-시클로헥실)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-메틸-프로판-1-올 (205)
- [0212] 화합물(105)로 부터 실시예 A10과 유사하게 결정화한 후에 표제 화합물을 백색 고체로 수율 77%로 제조하였다.
- [0213] 융점: $84-86^\circ\text{C}$.
- [0214] 실시예 A15: 2-[(1-히드록시메틸-시클로헵틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-메틸-프로판-1-올 (206)
- [0215] 화합물(106)으로 부터 실시예 A10과 유사하게 결정화한 후 표제 화합물을 백색 고체로서 황색 수지로서 수율 67%로 제조하였다.
- [0216] 융점: $68-72^\circ\text{C}$.
- [0217] 실시예 A16: 2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-페닐-프로판-1-올 (207)
- [0218] 화합물(107)로 부터 실시예 A10과 유사하게 표제 화합물을 황색 수지로서 수율 89%로 제조하였다.
- $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.54-7.17 m (10 H), 5.07, 5.00 2q (1H), 4.02-2.15 m (6H), 1.78, 1.67, 1.25, 1.03, 0.64, 0.56 6s (9H), 1.70, 1.62 2d (3H).
- [0219]
- [0220] 실시예 A17: 2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-페닐-부탄-1-올 (208)
- [0221] 화합물(108)로 부터 실시예 A10과 유사하게 결정화한 후 표제 화합물을 백색 고체로서 수율 71%로 제조하였다.
- [0222] 융점: $94-104^\circ\text{C}$.
- [0223] 실시예 A18: 2-(4-클로로-페닐)-2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-프로판-1-올 (209)
- [0224] 화합물(109)로 부터 실시예 A10과 유사하게 표제 화합물을 황색 수지로서 수율 84%로 제조하였다.

[0225] MS(DEP(C1)): $MH^+ = 378$

[0226] 제조된 비대칭적으로 치환된 열린사슬 알콕시아민 유도체는 그들의 아민 및 니트로사이드 전구체와 함께 표 3에 수록한다.

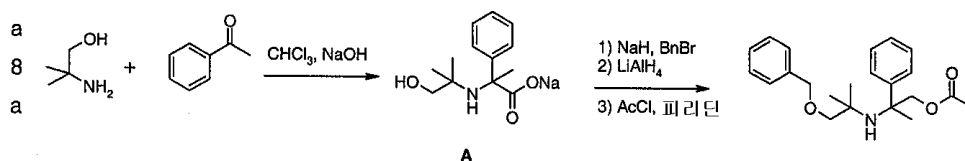
표 3

번호	구조	번호	구조
301		302	
303		304	
305		306	
307		308	

[0227]

[0228] 실시예 A19: 아세트산 2-(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸아미노)-2-페닐-프로필 에스테르 (301)

[0229] 아민(301)을 하기 반응식에 따라 제조하였다:



[0230]

[0231] 1,2-디메톡시에탄(500 ml)에 183.8 g(2.0 몰)의 2-아미노-2-메틸프로판올, 239 ml (2.0 몰)의 아세트페논 및 123.7 g(3.0 몰)의 NaOH가 현탁된 현탁액에 0-5℃(얼음욕)에서 80.9 ml (1.0 몰)의 클로로포름을 4.5 시간에 걸쳐 서서히 부가하였다. 부가 완료후, 온도를 서서히 실온으로 증가시키고 갈색 현탁액을 철야로 교반하였다. 물(1리터)을 부가(발열반응)한 다음 삼차부틸메틸에테르(1리터)를 부가하였다. 1시간 동안 교반한 다음, 상기

혼합물을 분리 깔때기로 이동시키고, 상이 분리될 때 까지 물 및 삼차부틸메틸에테르를 추가하였다. 수성상을 증발 건조시키고 또 고진공하에서 건조시켜 151 g의 갈색 고체를 수득하였다. 이 고체를 CH_2Cl_2 (500 ml)에 현탁시키고, 30분간 교반한 다음 여과하고 건조시켜 79.9 g (31 %)의 나트륨염 A를 베이지색 고체로 수득하였다.

- [0232] 73.6 g (300 밀리몰)의 나트륨 염 A의 현탁액에 실온에서 오일중의 약 60% 수소화나트륨 분산액 24.0 g (600 밀리몰)을 첨가하였다. 1시간 동안 교반한 후 75.9 ml (660 밀리몰)의 벤질브로마이드를 서서히 첨가하였다(발열 반응, 내부 온도는 항온수조에서 냉각시키는 것에 의해 40℃ 미만으로 유지시켰다). 부가 완료후, 혼합물을 1시간 동안 교반한 다음 25.0 ml (130 밀리몰)의 벤질브로마이드를 더 부가하고, 2.5 시간 더 교반을 계속하였다. 반응 혼합물을 조심스럽게 가수분해시키고, 톨루엔(500 ml)을 부가하며 물(2 x 250 ml) 및 염수(250 ml)로 세척한 다음 건조(Na_2SO_4)시키고 여과하며 증발시켰다. 부생성물은 증류(0.1 밀리바, 170℃ 항온조 온도)에 의해 제거하여 92.4 g(74%)의 디벤질화된 화합물을 갈색 액체로 수득하였다. 이들을 30.0 g(71.8 밀리몰)을 THF (15 ml)에 용해시킨 용액을 THF(150 ml)중에 LiAlH_4 가 현탁된 현탁액에 서서히 부가하고, 냉각(얼음욕)에 의해 내부 온도를 20℃ 미만으로 유지시켰다. 부가완료후, 반응 혼합물을 2.5 시간 동안 가열 환류시킨 다음 0℃ (얼음욕)로 냉각시키고 또 조심스럽게 가수분해시켰다. EtOAc (250 ml)를 부가하고, 유기 상을 물(2 x 100 ml)로 세척하고, 수성 상은 EtOAc (250 ml)로 추출하며, 모아진 유기 상을 염수(100 ml)로 세척하고 건조(Na_2SO_4)시키며 여과하고 증발시켰다. 벤질알코올을 증류(0.1 밀리바, 140℃ 항온조 온도)에 의해 제거하여 22.5 g (71.8 밀리몰; 100%)의 환원된 화합물을 갈색 액체로 수득하였다. 이것을 CH_2Cl_2 (100 ml)에 용해시키고, 7.0 ml (86.1 밀리몰)의 피리딘을 부가한 다음 6.10 ml (86.1 밀리몰)의 아세틸클로라이드를 서서히 부가하였다(발열반응, 온도는 항온수조에서 냉각시키는 것에 의해 30℃ 미만으로 유지시켰다). 부가 완료 후, 용액을 주위 온도에서 16시간 동안 교반하고, 1M K_2CO_3 용액(100 ml) 및 염수 (100 ml)로 세척한 다음 건조(Na_2SO_4)시키고, 여과하고 증발시켜 26.35 g (103%)의 화합물(301)을 갈색 액체로 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.56-7.54 d (2H), 7.35-7.20 m (8H), 4.46 s (2H), 3.98 s (2H), 3.20 d (1H), 3.08 d (1H), 2.19 br s (1H), 1.96 s (3H), 1.63 s (3H), 0.90 s (3H), 0.89 s (3H).

- [0233]
- [0234] 실시예 A20: 아세트산 2-(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸아미노)-2-페닐-부틸에스테르 (302)

[0235] 아세토페논 대신 프로피오페논을 사용하여 실시예 A19와 유사하게 상기 표제 화합물을 제조하였다. 무색 액체.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.45 m (2H), 7.35-7.20 m (8H), 4.58-4.47 m (4H), 3.08 s (2H), 2.04 s (3H), 1.85-1.76 m (2H), 0.92 s (3H), 0.81 s (3H), 0.62 t (3H).

- [0236]
- [0237] 실시예 A21: 아세트산 2-(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸아미노)-2-페닐-프로필에스테르-N-옥실 (303)

[0238] 26.4 g (71.8 밀리몰)의 화합물(301)이 톨루엔(70 ml)에 용해된 용액에 30% 수성 NaOH 용액 (30 ml) 및 아세트산중의 23.2 ml (140 밀리몰)의 40% 과아세트산용액을 동시에 부가하였다(발열반응, 내부 온도는 얼음욕에서 냉각시키는 것에 의해 20℃ 미만으로 유지되었다). 부가 완료후, 유제를 주위온도에서 1.5 시간 동안 교반하고, 하이플로상에서 여과하며, 유기 상을 20% 수성 Na_2SO_3 용액(2 x 50 ml), 물 (50 ml) 및 염수 (50 ml)로 세척하고, 건조(Na_2SO_4)시키고, 여과 및 증발시켰다. 잔류물은 실리카겔상에서 플래쉬 크로마토그래피(헥산/ EtOAc 5:1)에 의해 정제시켜 10.9 g (41%)의 표제 화합물을 오렌지색 고체로 수득하였다.

[0239] 융점: 42-49℃. MS(DEP(CI)): MH^+ = 371.

- [0240] 실시예 A22: 아세트산 2-(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸아미노)-2-페닐-부틸에스테르-N-옥실 (304)

[0241] 화합물(302)로부터 실시예 A21과 유사하게 표제 화합물을 수율 83%로 갈색 액체로 제조하였다.

[0242] MS(DEP(CI)): MH^+ = 385.

- [0243] 실시예 A23: 아세트산 2-[(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸아미노)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-페닐-프로필 에스테르 (305)

[0244] 화합물(303)으로부터 실시예 A7과 유사하게 표제 화합물을 수율 48%로 황색을 띄는 액체로 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.56-7.13 m (15H), 4.97/4.93 2q (1H), 4.50, 4.47, 4.29, 4.02, 3.67, 3.55, 3.43, 3.16, 2.94, 2.62 10d (5H), 4.03 s (1H), 1.79, 1.74 2s (3H), 1.61-1.53 2d + s (4.5H), 1.43, 1.22, 1.05, 0.81, 0.61 5s (7.5 H).

[0245]

[0246] 실시예 A24: 2-[(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-페닐-프로판-1-올 (306)

[0247]

디에틸에테르 (35 ml)에 15.3 g (32 밀리몰)의 화합물(305)이 용해된 용액을 디에틸에테르 (95 ml)에 1.26 g (32 밀리몰)의 LiAlH_4 가 현탁된 현탁액에 서서히 부가하였다. 얼음욕으로 냉각시키는 것에 의해, 내부 온도를 10°C 미만으로 유지시켰다. 부가 완료 후, 실온에서 1.5 시간 동안 교반을 계속하였다. 상기 혼합물을 0°C 로 냉각시키고 조심스럽게 가수분해시켰다. 현탁액을 여과하고, 유기 상을 물(50 ml) 및 염수(100 ml)로 세척하며, 건조(Na_2SO_4)시키고, 여과하고 증발시켰다. 잔류물을 실리카겔상에서 플래쉬 크로마토그래피 (헥산/EtOAc 8:1)에 의해 정제시켜 5.42 g (40%)의 표제 화합물을 황색을 띄는 액체로 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.62-7.16 m (15H), 5.09, 5.00 2q (1H), 4.51 AB (1H), 4.05 AB (1H), 4.04, 3.44, 3.09, 2.94 4dd (3H), 3.60, 2.68 2d (1H), 2.54-2.51, 2.26-2.20 2m (1H), 1.77, 1.55, 1.18, 1.05, 0.82, 0.70 6s (9H), 1.66, 1.54 2d (3H).

[0248]

[0249] 실시예 A25: 아세트산 2-[(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-페닐-부틸 에스테르 (307)

[0250]

화합물(304)로부터 실시예 A7과 유사하게 수율 70%로 표제 화합물을 황색을 띄는 액체로 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.62-7.16 m (15H), 4.97-0.25 m (24H)

[0251]

[0252] 실시예 A26: 2-[(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-페닐-부탄-1-올 (308)

[0253]

화합물(307)로부터 실시예 A24와 유사하게 수율 87%로 표제 화합물을 무색 수지로 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.562-7.21 m (15H), 4.97-0.15 m (21H).

EA: 이론치 C = 77.82, H = 8.33, N = 3.13;실측치: C = 77.85, H = 8.61, N = 3.03.

[0254]

[0255] 화학식(Ia) 및 (Ib)에 따른 제조된 대칭적으로 0-치환된 알콕시아민은 하기 표 4에 나타난다.

[0255]

표 4

번호	구조	번호	구조
401		402	
403		404	
405		406	
407		408	

[0256]

번호	구조	번호	구조
409		410	

[0257]

[0258] 실시예 A27: 0,0'-디-(2-메톡시벤조일)-{(2-에틸-2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-부탄-1-올} (401)

[0259] CH₂Cl₂ (45 ml)에 4.64 g (15 밀리몰)의 화합물(202)이 용해된 용액에 3.60 ml (45 밀리몰)의 피리딘을 추가하였다. 5.0 ml (36 밀리몰)의 2-메톡시벤조일클로라이드를 서서히 추가하면서 내부 온도는 항온수조에 의한 냉각에 의해 주위 온도로 유지시켰다. 부가 완료후, 0.18 g (1.5 밀리몰)의 디메틸아미노피리딘을 부가하고 그 혼합물을 70시간 동안 교반하였다. 생성한 황색 현탁액을 CH₂Cl₂ (150 ml)으로 희석시키고, 유기 층은 1M HCl (50 ml), 물 (50 ml) 및 염수 (50 ml)로 세척한 다음 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고 감압하에서 농축시켰다. 잔류물을 실리카겔상에서 플래쉬 크로마토그래피(헥산/EtOAc 3:1)에 의해 정제시켜 6.94 g (80%)의 표제

화합물을 황색 수지로 수득하였다.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.93-7.88 m (1H), 7.84-7.79 m (1H), 7.51-7.41 m (2H), 7.31-7.23 m (5H), 7.00-6.90 m (4H), 4.84 m (1H), 4.66-4.05 6d (3H), 3.91-3.86 m (7H), 1.94-1.60 m (4H), 1.58-1.56 m (3H), 1.52, 1.42, 1.34, 1.24 4s (6H), 1.11, 1.02, 0.93, 0.79 4t (6H).

[0260]

실시예 A28: 0,0'-디-(티오펜-2-카르보닐)-{2-에틸-2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-부탄-1-올} (402)

[0261]

화합물(202) 및 2-티오펜-카르복시산 클로라이드로 부터 실시예 A27과 유사하게 수율 78%로 표제 화합물을 황색 수지로 제조하였다.

[0262]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.88-7.72 m (2H), 7.60-7.51 m (2H), 7.31-7.24 m (5H), 7.16-7.05 m (2H), 4.85-4.79 m (1H), 4.65-3.72 8d (4H), 1.96-1.60 m (4H), 1.55 d (3H), 1.51, 1.42, 1.35, 1.18 4s (6H), 1.13, 1.08, 0.95, 0.81 4t (6H).

[0263]

실시예 A29: 0,0'-디-(2-메톡시벤조일)-{2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-프로필-펜탄-1-올} (403)

[0264]

화합물(203) 및 2-메톡시벤조일 클로라이드로 부터 실시예 A27과 유사하게 수율 87%로 표제 화합물을 무색 수지로 제조하였다.

[0265]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.93-7.81 m (2H), 7.51-7.44 m (2H), 7.29-7.22 m (5H), 7.01-6.93 m (4H), 4.85-4.77 m (1H), 4.66-4.03 m (3H), 3.91-3.83 m (7H), 1.88-1.14 m (17H), 0.91-0.61 m (6H).

[0266]

실시예 A30: 0,0'-디-(2-메틸티오벤조일)-{2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-프로필-펜탄-1-올} (404)

[0267]

화합물(203) 및 2-(메틸티오)벤조일 클로라이드로 부터 실시예 A27과 유사하게 수율 71%로 표제 화합물을 연한 황색 수지로 제조하였다.

[0268]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.18-7.96 m (2H), 7.52-7.44 m (2H), 7.30-7.10 m (9H), 4.82-3.84 m (5H), 2.46-2.44 m (6H), 1.84-1.05 m (17H), 0.93-0.60 m (6H).

[0269]

실시예 A31: 0,0'-디-(2-메톡시벤조일)-{2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-메틸-헵탄-1-올} (405)

[0270]

화합물(204) 및 2-메톡시벤조일 클로라이드로 부터 실시예 A27과 유사하게 수율 84%로 표제 화합물을 연한 황색 수지로 제조하였다.

[0271]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.95-7.80 m (2H), 7.52-7.42 m (2H), 7.32-7.20 m (5H), 7.00-6.90 m (4H), 4.84-4.82 m (1H), 4.58-3.86 m (10H), 1.90-0.80 m (23H).

[0272]

실시예 A32: 0,0'-디-(2-메틸티오벤조일)-{2-[(1-히드록시메틸-시클로헥실)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-메틸-프로판-1-올} (406)

[0273]

화합물(205) 및 2-(메틸티오)벤조일 클로라이드로 부터 실시예 A27과 유사하게 수율 87%로 표제 화합물을 무색 수지로 제조하였다.

[0274]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.16-8.02 m (2H), 7.52-7.43 m (2H), 7.30-7.22 m (7H), 7.15-7.06 m (2H), 4.94-4.88 m (1H), 4.76- 3.95 8d (4H), 2.48-2.44 m (6H), 2.10-1.10 m (19H).

[0275]

실시예 A33: 0,0'-디-(2-메틸티오벤조일)-{2-[(1-히드록시메틸-시클로헥틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-메틸-프로판-1-올} (407)

[0276]

화합물(206) 및 2-(메틸티오)벤조일 클로라이드로 부터 실시예 A27과 유사하게 수율 64%로 표제 화합물을 무색 수지로 제조하였다.

[0277]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.16-7.95 m (2H), 7.51-7.42 m (2H), 7.30-7.25 m (7H), 7.15-7.00 m (2H), 4.93-4.86 m (1H), 4.63-3.76 8d (4H), 2.47-2.44 m (6H), 2.18-1.22 m (21H).

[0278]

실시예 A34: 0,0'-디-(2-메톡시벤조일)-{2-[(2-히드록시-1,1-디메틸-에틸)-(1-페닐-에톡시)-아미노]-2-페닐-프로판-1-올} (408)

[0279]

화합물(207) 및 2-메톡시벤조일 클로라이드로 부터 실시예 A27과 유사하게 수율 81%로 표제 화합물을 무색 수지로 제조하였다.

[0280]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.91-6.77 m (18H), 5.18-3.58 (m, 11H), 1.86-0.65 m (12H).

[0281]

실시예 A35: N-(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸)-N-(2-벤질옥시-1-메틸-1-페닐-에틸)-O-(1-페닐-에틸)-히드록실아민 (409)

[0282]

THF (50 ml)에 5.0 g (14.6 밀리몰)의 화합물(207)이 용해된 용액에, 오일중 약 60% NaH 분산액 1.46 g (36.4 밀리몰)을 부가하였다. 생성한 현탁액을 주위온도에서 1시간 동안 교반한 다음 0℃(얼음욕)로 냉각시키고 또 3.60 ml (29.8 밀리몰)의 벤질브로마이드를 서서히 부가하였다. 온도를 주위온도로 서서히 승온시키고 반응 혼합물을 46시간 동안 교반한 다음 다시 0℃로 냉각시키고 또 가수분해시켰다. 톨루엔 (100 ml)을 부가하고, 유기 상을 물(2 x 100 ml) 및 염수 (100 ml)로 세척하고 건조(Na₂SO₄)시키고, 여과하며 또 증발시켰다. 잔류물을 실리카겔 상에서 플래쉬 크로마토그래피 (헥산/EtOAc 20:1)에 의해 정제시켜 2.81 g (37%)의 표제 화합물을 황색 수지로 수득하였다.

[0283]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.66-6.69 m (20H), 4.96, 4.88 2q (1H), 4.56-2.57 m (9H), 1.74-0.47 m (12H).

[0284]

실시예 A36: N-(2-벤질옥시-1,1-디메틸-에틸)-N-(2-벤질옥시-1-에틸-1-페닐-에틸)-O-(1-페닐-에틸)-히드록실아민 (410)

[0285]

톨루엔 (100 ml)에 7.15 g (20 밀리몰)의 화합물(208)이 용해된 용액에 오일중 약 60% NaH 분산액 2.0 g (50 밀리몰)을 0℃에서 부가하였다. 생성한 현탁액을 주위온도에서 1시간 동안 교반한 다음 0℃(얼음욕)로 냉각시키고 또 5.10 ml (42 밀리몰)의 벤질브로마이드를 서서히 부가하였다. 온도를 주위온도로 서서히 승온시켰다. 4시간 후 DMF (50 ml)을 서서히 부가하였다(발열반응). 반응 혼합물을 철야로 교반한 다음 다시 0℃로 냉각시키고 또 가수분해시켰다. 톨루엔 (100 ml)을 부가하고, 유기 상을 물(2 x 100 ml) 및 염수 (100 ml)로 세척하고 건조(Na₂SO₄)시키고, 여과하며 또 증발시켰다. 잔류물을 실리카겔 상에서 플래쉬 크로마토그래피 (헥산/EtOAc 20:1)에 의해 정제시켜 9.4 g (87%)의 표제 화합물을 황색 수지로 수득하였다.

[0286]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.67-6.70 m (20H), 4.96-4.70 m (1H), 4.56-1.85 m (11H), 1.53-0.40 m (12H).

[0287]

B) 중합반응에 대한 예

[0288]

- [0289] 일반적 견해
- [0290] 스티렌(머크), 메틸메타크릴레이트 (MMA, 머크), n-부틸아크릴레이트 (머크) 및 삼차부틸벤젠 (알드리히)은, 그것을 사용하기 바로 전에, 진공하의 비그록스 칼럼상에서 증류시켰다. 아크릴로니트릴은 알드리히사로 부터 구입한 것을 사용하였다.
- [0291] 산소를 제거하기 위하여, 중합반응 혼합물을 3개의 연속적인 냉동-해동-주기로 탈기시킨 다음 중합반응 전에 아르곤 또는 질소로 세정시켰다. 반응 혼합물을 아르곤/질소 분위기하에서 중합시켰다. 온도는 항온조-온도이다.
- [0292] 중합반응 개시시에 모든 출발물질은 균일하게 용해된다.
- [0293] 일정한 중량이 달성될 때 가지 토르 압력에서 가열하는 것에 의해 상기 중합체로부터 미반응 단량체를 제거하였다. 전환율은 나머지 중합체의 중량을 측정하고 개시체의 중량을 빼는 것에 의해 결정된다. 통계학적 공중합체(Sty/AN)를 메탄올에 의해 석출시키고, 40℃ 및 1 토르에서 일정한 중량이 달성될 때 가지 건조시켰다. 전환율은 나머지의 중량을 측정함으로써 결정된다.
- [0294] 스티렌/아크릴로니트릴 공중합반응은 뷔치(Buchi) 미니클레이브 드라이브 bmc dr (다음 특징을 갖는 200 ml 유리 반응용기: 역전 발포 디스크 10 바아; 온도 및 압력 조절; 프로펠러 교반기(3 arms): 토크 75 Ncm; 속도 250 rpm(최대); 온도 250℃ (최대); 압력 비율 100 바아(최대); 밀폐 캡의 재료 1.4435 하스텔로이 C22; 베어링의 재료 PTFE/흑연; 교반기 샤프트 8 mm)에서 실시하였다.
- [0295] 중합체의 특징화는 GPC (겔 투과 크로마토그래피)에 의해 실시된다.
- [0296] GPC: FLUX INSTRUMENTS의 RHEOS 4000을 이용하여 실시한다. 테트라히드로푸란(THF)을 용매로 사용하고 1 ml/분으로 펌핑한다. 2개의 크로마토그래피 칼럼을 직렬로 놓는다: Plgel 5 μ m 혼합된-C 형(폴리머 인스트루먼트 제조, 영국 쉬롭셔) 또는 휴렛 팩카트 HP 1090 LC (칼럼 PSS 1, 길이 60 cm). 용출은 테트라히드로푸란(THF)으로 1 ml/분, 1 ml THF중의 10 mg 중합체 농도로 실시한다. 측정은 40℃에서 실시한다. 200 내지 2 000 000 달톤의 Mn을 갖는 다분산성이 낮은 폴리스티렌을 사용하여 칼럼을 검량하였다. 검출은 RI- 및 UV-검출을 이용하여 실시하였다. 다분산성은 M_n (g/mol) 및 M_w (g/mol)로 부터 $PD = M_w/M_n$ 으로 산출한다.
- [0297] **스티렌의 중합반응:**
- [0298] **실시예 B1: 100℃에서 화합물(204) 1몰%를 사용한 중합반응**
- [0299] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈렌크-플라스크에 1.47 g (4.35 밀리몰)의 화합물(204) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 70℃에서 제거하였다. 28.4 g (63%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.
- [0300] $M_n = 7930$, $M_w = 10590$, $PD = 1.34$
- [0301] **실시예 B2: 100℃에서 화합물(205) 1몰%를 사용한 중합반응**
- [0302] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈렌크-플라스크에 1.40 g (4.35 밀리몰)의 화합물(205) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 70℃에서 제거하였다. 21.7 g (48%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.
- [0303] $M_n = 5130$, $M_w = 6180$, $PD = 1.20$
- [0304] **실시예 B3: 100℃에서 화합물(205) 0.1몰%를 사용한 중합반응**
- [0305] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈렌크-플라스크에 0.14 g (0.44 밀리몰)의 화합물(205) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 70℃에서 제거하였다. 12.6 g (28%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.
- [0306] $M_n = 27350$, $M_w = 34750$, $PD = 1.27$
- [0307] **실시예 B4: 100℃에서 화합물(207) 1몰%를 사용한 중합반응**
- [0308] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈렌크-플라스크에 1.49 g (4.35 밀리몰)의 화합물(207) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고

진공하 70℃에서 제거하였다. 30.7 g (68%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0309] Mn = 7520, Mw = 9300, PD = 1.24

[0310] 실시예 B5: 100℃에서 화합물(208) 1몰%를 사용한 중합반응

[0311] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 1.56 g (4.35 밀리몰)의 화합물(208) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 70℃에서 제거하였다. 44.6 g (95%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0312] Mn = 10000, Mw = 16400, PD = 1.63

[0313] 실시예 B6: 100℃에서 화합물(208) 0.1몰%를 사용한 중합반응

[0314] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 0.156 g (0.435 밀리몰)의 화합물(208) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 70℃에서 제거하였다. 17.0 g (37%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0315] Mn = 46300, Mw = 74000, PD = 1.60

[0316] 실시예 B7: 100℃에서 화합물(209) 1몰%를 사용한 중합반응

[0317] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 1.96 g (4.35 밀리몰)의 화합물(209) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 70℃에서 제거하였다. 34.9 g (73%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0318] Mn = 9700, Mw = 12100, PD = 1.25

[0319] 실시예 B8: 100℃에서 화합물(306) 1몰%를 사용한 중합반응

[0320] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 1.89 g (4.35 밀리몰)의 화합물(306) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 70℃에서 제거하였다. 42.5 g (94%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0321] Mn = 10000, Mw = 11600, PD = 1.27

[0322] 실시예 B9: 75℃에서 화합물(307) 1몰%를 사용한 중합반응

[0323] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 2.13 g (4.35 밀리몰)의 화합물(307) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 75℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 제거하였다. 19.3 g (38%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0324] Mn = 3130, Mw = 5010, PD = 1.60

[0325] 실시예 B10: 85℃에서 화합물(308) 1몰%를 사용한 중합반응

[0326] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 1.95 g (4.36 밀리몰)의 화합물(308) 및 45.45 g (436 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 제거하였다. 44.5 g (94%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0327] Mn = 12050, Mw = 14890, PD = 1.24

[0328] 실시예 B11: 85℃에서 MMA를 사용한 중합체(B10)의 재개시

[0329] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 2.50 g의 중합체 (B10)(Mn = 12050) 및 15.0 g (150 밀리몰)의 MMA를 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 제거하였다. 2.99 g (19.9%)의 단량체가 전환되며 무색 발포체를 얻었다.

[0330] Mn = 46590, Mw = 85150, PD = 1.8

[0331] 실시예 B12: 100℃에서 화합물(401) 1몰%를 사용한 중합반응

[0332] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 2.51 g (4.35 밀리몰)의 화합물(401) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고

진공하 70℃에서 제거하였다. 22.5 g (50%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0333] Mn = 8610, Mw = 10990, PD = 1.28

[0334] 실시예 B13: 100℃에서 화합물(401) 0.1몰%를 사용한 중합반응

[0335] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 0.25 g (0.44 밀리몰)의 화합물(401) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 70℃에서 제거하였다. 19.3 g (43%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0336] Mn = 42800, Mw = 56400, PD = 1.32

[0337] 실시예 B14: 100℃에서 화합물(408) 1몰%를 사용한 중합반응

[0338] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 2.67 g (4.36 밀리몰)의 화합물(408) 및 45.4 g (436 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 100℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 70℃에서 제거하였다. 24.2 g (53%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0339] Mn = 5520, Mw = 7430, PD = 1.35

[0340] 실시예 B15: 85℃에서 화합물(208) 1몰%를 사용한 중합반응

[0341] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 1.56 g (4.35 밀리몰)의 화합물(208) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 제거하였다. 20.4 g (42%)의 단량체가 전환되며 연한 황색의 발포체를 얻었다.

[0342] Mn = 4200, Mw = 5160, PD = 1.23

[0343] 실시예 B16: 85℃에서 화합물(208) 1몰%와 추가의 개시제를 사용한 중합반응

[0344] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 1.56 g (4.35 밀리몰)의 화합물(208), 0.105 g (0.435 밀리몰)의 벤조일퍼옥사이드 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 중합체를 CH₂Cl₂ (50 ml)에 용해시키고 500 ml의 MeOH로 부터 석출시켰다. 석출을 반복하고 생성한 백색 분말을 고진공하에서 건조시켜 34.5 g (72%)의 중합체를 수득하였다.

[0345] Mn = 6890, Mw = 9070, PD = 1.32

[0346] 실시예 B17: 85℃에서 중합체(B16)의 재개시

[0347] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 2.50 g의 중합체(B16)(Mn = 6890) 및 10.0 g (96 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 제거하였다. 3.09 g (31%)의 단량체가 전환되며 무색 발포체를 얻었다.

[0348] Mn = 13900, Mw = 23300, PD = 1.67

[0349] 실시예 B18: 85℃에서 화합물(410) 0.25몰%를 사용한 중합반응

[0350] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 0.59 g (1.10 밀리몰)의 화합물(410) 및 45.3 g (435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 제거하였다. 9.20 g (18.9%)의 단량체가 전환되며 무색 발포체를 얻었다.

[0351] Mn = 11590, Mw = 14990, PD = 1.29

[0352] 실시예 B19: 85℃에서 n-BuA를 사용한 중합체(B17)의 재개시

[0353] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 2.50 g의 중합체(B17)(Mn = 11590) 및 15.0 g (117 밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트(n-BuA)를 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 제거하였다. 10.1 g (67.3%)의 단량체가 전환되며 무색 발포체를 얻었다.

[0354] Mn = 146600, Mw = 259600, PD = 1.8

[0355] 실시예 B20: 85℃에서 화합물(410) 1.0몰%를 사용한 중합반응

[0356] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크-플라스크에 2.35 g (4.37 밀리몰)의 화합물(410) 및 45.3 g

(435 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 제거하였다. 24.57 g (48.9%)의 단량체가 전환되며 무색 발포체를 얻었다.

[0357] Mn = 4340, Mw = 5600, PD = 1.29

[0358] **실시예 B21: 85℃에서 MMA를 사용한 중합체(B19)의 재개시**

[0359] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈렌크-플라스크에 2.50 g의 중합체(B19)(Mn = 4340) 및 15.0 g (150 밀리몰)의 MMA를 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 제거하였다. 5.69 g (37.9%)의 단량체가 전환되며 무색 발포체를 얻었다.

[0360] Mn = 14780, Mw = 30510, PD = 2.1

[0361] **n-부틸 아크릴레이트의 중합반응:**

[0362] **실시예 B22: 120℃에서 화합물(208) 1.5몰%를 사용한 중합반응**

[0363] 온도계, 냉각기 및 자기 교반기를 구비한 25 ml 삼가지 플라스크에 0.418 g (1.17 밀리몰)의 화합물(208) 및 10.0 g (78.0 밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 120℃까지 가열하고 5시간 동안 중합반응을 실시하였다. 잔류 단량체를 고진공하 80℃에서 증발에 의해 제거하였다. 8.0 g (80%)의 초기 단량체를 반응시켰다. 투명한 무색 점성 유체를 얻었다.

[0364] Mn = 5150, Mw = 8040, PD = 1.56

[0365] **실시예 B23: 100℃에서 화합물(208) 1.5몰%를 사용한 중합반응**

[0366] 온도계, 냉각기 및 자기 교반기를 구비한 25 ml 삼가지 플라스크에 0.418 g (1.17 밀리몰)의 화합물(208) 및 10.0 g (78.0 밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 100℃까지 가열하고 20시간 동안 중합반응을 실시하였다. 잔류 단량체를 고진공하 50℃에서 증발에 의해 제거하였다. 9.80 g (98%)의 초기 단량체를 반응시켰다. 투명한 무색 점성 유체를 얻었다.

[0367] Mn = 5150, Mw = 8540, PD = 1.66

[0368] **실시예 B24: 100℃에서 화합물(209) 1.5몰%를 사용한 중합반응**

[0369] 온도계, 냉각기 및 자기 교반기를 구비한 25 ml 삼가지 플라스크에 0.528 g (1.17 밀리몰)의 화합물(209) 및 10.0 g (78.0 밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 100℃까지 가열하고 3시간 동안 중합반응을 실시하였다. 잔류 단량체를 고진공하 50℃에서 증발에 의해 제거하였다. 9.41 g (94%)의 초기 단량체를 반응시켰다. 투명한 무색 점성 유체를 얻었다.

[0370] Mn = 7670, Mw = 14300, PD = 1.87

[0371] **실시예 B25: 100℃에서 화합물(307) 1.5몰%를 사용한 중합반응**

[0372] 온도계, 냉각기 및 자기 교반기를 구비한 25 ml 삼가지 플라스크에 0.573 g (1.17 밀리몰)의 화합물(307) 및 10.0 g (78.0 밀리몰)의 n-부틸아크릴레이트를 혼합하고 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 100℃까지 가열하고 3시간 동안 중합반응을 실시하였다. 잔류 단량체를 고진공하 50℃에서 증발에 의해 제거하였다. 7.22 g (72%)의 초기 단량체를 반응시켰다. 투명한 무색 점성 유체를 얻었다.

[0373] Mn = 5340, Mw = 9290, PD = 1.74

[0374] **실시예 B26: 100℃에서 중합체(B24)의 재개시**

[0375] 온도계, 냉각기 및 자기 교반기를 구비한 25 ml 삼가지 플라스크에 2.50 g의 폴리-부틸아크릴레이트(B24) 및 10 g (96 밀리몰)의 스티렌을 혼합하고 탈기시켰다. 투명 용액을 아르곤하에서 100℃까지 가열하고 6시간 동안 중합반응을 실시하였다. 잔류 단량체를 고진공하 40℃에서 증발에 의해 제거하였다. 4.88 g (49%)의 초기 단량체를 반응시켰다. 투명한 무색 점성 유체를 얻었다.

[0376] Mn = 32600, Mw = 51900, PD = 1.59

[0377] **실시예 B27: 85℃에서 화합물(410) 0.25몰%를 사용한 중합반응**

[0378] 슈렌크 플라스크에서 0.59 g (1.1 밀리몰)의 화합물(410) 및 55.9 g (436 밀리몰)의 n-BuA를 100 ml 삼차부틸 벤젠에 용해시키고 탈기시켰다. 수득한 투명 용액을 아르곤하에서 85℃까지 가열하고 6시간 동안 중합반응을 실

시하였다. 잔류 단량체 및 용매를 진공하 40℃에서 증발에 의해 제거하였다. 31.1 g (55.7%)의 초기 단량체를 반응시켰다. 투명한 무색 점성 유체를 얻었다.

[0379] $M_n = 72740$, $M_w = 133400$, $PD = 1.8$

[0380] 실시예 B28: 85℃에서 MMA를 사용한 중합체(B27)의 재개시

[0381] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크 플라스크에 2.50 g 중합체(B27)($M_n = 72740$) 및 15.0 g (150 밀리몰)의 MMA를 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체를 진공하 40℃에서 제거하였다. 11.6 g (77.0%)의 단량체가 전환되며 무색 고체를 얻었다.

[0382] $M_n = 125300$, $M_w = 207000$, $PD = 1.7$

[0383] 스티렌(sty)/아크릴로니트릴(AN)을 사용한 통계학적 공중합체

[0384] 실시예 B29: 화합물(410) 0.25몰%를 사용한 Sty/AN (3:1)의 중합반응

[0385] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 오토클레이브에서 75 g (720 밀리몰)의 스티렌 및 25 g (471 밀리몰)의 아크릴로니트릴을 혼합하고 500 U/분으로 교반하였다. 1.6 g (3.0 밀리몰)의 화합물(410)을 부가한 후, 균질 용액을 얼음욕에서 냉각시키고 아르곤으로 30분간 탈기시켰다. 용액을 85℃로 가열하고 6시간 동안 중합반응을 실시하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 통계학적 중합체를 메탄올에 석출시키고 진공 오븐중, 40℃에서 건조시켰다. 42.2% 전환율로 중합체를 백색 고체로 수득하였다.

[0386] $M_n = 21630$, $M_w = 28620$, $PD = 1.3$

[0387] 실시예 B30: 화합물(410) 0.25몰%를 사용한 Sty/AN (1:1)의 중합반응

[0388] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 오토클레이브에서 50 g (480 밀리몰)의 스티렌 및 50 g (942 밀리몰)의 아크릴로니트릴을 혼합하고 500 U/분으로 교반하였다. 1.9 g (3.5 밀리몰)의 화합물(410)을 부가한 후, 균질 용액을 얼음욕에서 냉각시키고 아르곤으로 30분간 탈기시켰다. 용액을 85℃로 가열하고 6시간 동안 중합반응을 실시하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 통계학적 중합체를 메탄올에 석출시키고 진공 오븐중, 40℃에서 건조시켰다. 31.1% 전환율로 중합체를 백색 고체로 수득하였다.

[0389] $M_n = 15730$, $M_w = 21920$, $PD = 1.4$

[0390] 실시예 B31: 화합물(410) 0.25몰%를 사용한 Sty/AN (1:3)의 중합반응

[0391] 온도계 및 자기 교반기를 구비한 오토클레이브에서 25 g (240 밀리몰)의 스티렌 및 75 g (1414 밀리몰)의 아크릴로니트릴을 혼합하고 500 U/분으로 교반하였다. 2.2 g (4.1 밀리몰)의 화합물(410)을 부가한 후, 균질 용액을 얼음욕에서 냉각시키고 아르곤으로 30분간 탈기시켰다. 용액을 85℃로 가열하고 6시간 동안 중합반응을 실시하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 통계학적 중합체를 메탄올에 석출시키고 진공 오븐중, 40℃에서 건조시켰다. 17.1% 전환율로 중합체를 백색 고체로 수득하였다.

[0392] $M_n = 8730$, $M_w = 11930$, $PD = 1.4$

[0393] 실시예 B32: 85℃에서 스티렌을 사용한 중합체(B29)의 재개시

[0394] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크 플라스크에 1.25 g의 통계학적 중합체(B29) ($M_n = 21630$) 및 7.5 g (72 밀리몰)의 스티렌을 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체는 고진공하 70℃에서 제거하였다. 1.11 g (14.8%)의 단량체가 전환되며 무색 고체로 수득하였다.

[0395] $M_n = 31120$, $M_w = 43680$, $PD = 1.4$

[0396] 실시예 B33: 85℃에서 스티렌을 사용한 중합체(B30)의 재개시

[0397] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크 플라스크에 1.25 g의 통계학적 중합체(B30) ($M_n = 15730$) 및 7.5 g (58.5 밀리몰)의 n-BuA를 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체는 고진공하 40℃에서 제거하였다. 6.88 g (91.8%)의 단량체가 전환되며 무색 고체로 수득하였다.

[0398] $M_n = 207700$, $M_w = 441100$, $PD = 2.1$

[0399] 실시예 B34: 85℃에서 MMA를 사용한 중합체(B31)의 재개시

[0400] 스톱퍼 및 자기 교반기를 구비한 100 ml 슈링크 플라스크에 0.51 g의 통계학적 중합체(B31) ($M_n = 8730$) 및 3.0

g (30 밀리몰)의 MMA를 넣고 탈기시켰다. 투명 용액을 85℃에서 6시간 동안 교반하였다. 잔류 단량체는 고진공 하 40℃에서 제거하였다. 1.93 g (64.3%)의 단량체가 전환되며 무색 고체로 수득하였다.

[0401] $M_n = 67350$, $M_w = 91580$, $PD = 1.4$