

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07C 69/653 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년06월19일 10-0590637 2006년06월09일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7002646	(65) 공개번호	10-2001-0106459
(22) 출원일자	2001년02월28일	(43) 공개일자	2001년11월29일
번역문 제출일자	2001년02월28일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/018127	(87) 국제공개번호	WO 2000/14050
국제출원일자	1998년09월02일	국제공개일자	2000년03월16일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 올슨데이비드비.
미국미네소타55047마린온세인트크로익스라신애비뉴노스14490

(74) 대리인 장수길
김영

심사관 : 김동석

(54) 브롬화 재료

요약

본 발명은 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 이로부터 제조되는 중합체에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체 및 이로부터 제조된 중합체에 관한 것이다.

배경기술

반응성 화학 단량체를 사용하여 여러가지 특성을 가지며, 여러가지 용도로 사용할 수 있는 중합체 재료를 제조할 수 있다. 한 예로, 광학 특성을 갖는 단량체는 일반적으로 단독으로, 또는 다른 반응성 재료와 함께 굴절률이 높은 유용한 제품의 제조에 사용할 수 있는데, 이 제품은 빛의 흐름 및 세기를 조절하는데 유용하다. 이러한 제품, 또는 이러한 제품을 제조하는 방법을 계속적으로 개선시키기위해, 굴절률이 높은 신규하고 개선된 단량체 재료를 개발하기 위한 계속적인 노력이 있어 왔다.

몇몇 브롬화 방향족 (메트)아크릴레이트 단량체가 굴절률이 높은 단량체로서 유용한 것으로 확인되었다. 이들 단량체는 바람직한 광학 특성을 나타낼 수 있으나, 일반적으로 용점이 비교적 높은 경향이 있으며, 따라서 실온 근처의 온도(예를 들어, 약 20℃ 내지 30℃)에서 고체로 존재하려는 경향이 있다. 종종 이러한 공지된 브롬화 단량체의 용점은 실온을 훨씬 상회한다. 또한, 이들 단량체의 중합 반응(상기 단량체만, 또는 다른 공단량체와 함께)은 종종 이들 단량체의 적용 범위를 제한할 수 있는 유리 전이 온도(Tg)가 비교적 높은 중합체를 형성할 수 있다.

광학 재료를 제조하는데 유용한 단량체를 확인하는 것이 바람직한데, 이 단량체는 비교적 높은 굴절률, 비교적 낮은 용점 및 비교적 낮은 실온에서의 점도를 포함하는 물리적 특성을 가지는데, 이들은 Tg가 비교적 낮은 중합체(예를 들어, 단독중합체 또는 공중합체)를 제조하는 데 사용할 수 있다.

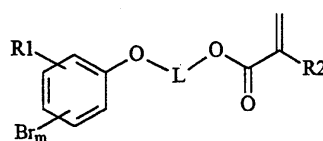
발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체에 관한 것이다. 본 명세서에서 사용한 용어 '(알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트'는 (메트)아크릴레이트, 적어도 브롬 및 알킬기로 치환된 페녹시환 및 (메트)아크릴레이트를 페녹시환에 연결시키는 2가 알킬렌기를 포함하는 화합물을 의미한다. 바람직한 단량체는 비교적 높은 굴절률, 즉 1.50 이상의 굴절률을 나타낸다. 또한, 바람직한 단량체는 비교적 낮은 용점, 즉 약 60℃ 이하, 더 바람직하게는 약 35℃ 또는 30℃ 이하의 용점을 가지며, 실온 또는 실온 근처의 온도(예를 들어, 25℃)에서 액체로 존재하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 바람직한 단량체는 비교적 낮은 실온 점도를 나타내며, 단독으로 또는 하나 이상의 다른 공단량체와 중합반응하여 유리 전이 온도(Tg)가 비교적 낮은, 예를 들어 <50℃인 중합체를 제조할 수 있다.

본 발명의 한 관점은 하기 화학식 I과 같은 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체에 관한 것이다:

화학식 I



상기 식에서,

m은 1 내지 4 이며;

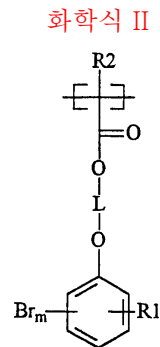
R2는 수소 또는 메틸이고;

R1은 2개 이상의 탄소 원자를 보유하는 직쇄 또는 분지된 알킬이며;

L은 직쇄 또는 분지된 알킬렌이다.

본 발명의 다른 관점은 상기한 바와 같은 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체를 함유하는 중합성 조성물에 관한 것이다. 이 중합성 조성물은 1종 이상의 다른 공단량체를 더 함유할 수 있다.

본 발명의 또 다른 관점은 하기 화학식 II의 세그먼트를 포함하는 중합체 또는 중합체 재료에 관한 것이다:



상기 식에서,

m은 1 내지 4이고;

R2는 -H 또는 메틸이고;

R1은 2개 이상의 탄소 원자를 보유하는 직쇄 또는 분지된 알킬이고;

L은 직쇄 또는 분지된 알킬렌이다.

이러한 중합체는 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체의 중합 반응에 의해 제조할 수 있다.

본 명세서에서 사용한 용어 '단량체'는 개별적으로(즉, 분자 수준에서) 단량체를 의미하고, 거시적으로 이러한 단량체의 조성물을 의미하는데, 이 조성물은 재료의 물리적 상태(예를 들어, 액체, 고체 등) 및 물리적 특성(예를 들어, 융점, 점도, 유리 전이 온도(중합체 형태의 유리 전이 온도) 및 굴절률)을 보유하는 것으로 기술할 수 있다.

본 명세서에서 사용한 용어 '굴절률'은 물질(예를 들어, 단량체)의 절대 굴절률을 의미하는데, 이는 파장이 약 583.9 nm인 나트륨 황색 광을 이용한 조사시, 자유 공간에서 전자기 조사 속도와 상기 물질 내에서 상기 조사 속도와를 비를 의미한다. 굴절률은 공지된 방법으로 측정할 수 있으며, 일반적으로 아베(Abbe) 굴절계를 이용하여 측정한다.

본 명세서에서 사용한 용어 '유리 전이 온도(Tg)'는 열가소성 중합체가 깨지기 쉬운 유리 상태에서 플라스틱 상태로 변화하는 온도 범위를 의미한다. Tg는 분석 화학 분야에서 공지된 방법, 예를 들어 후술하는 실시예에 기술된 방법으로 측정할 수 있다.

본 명세서에서 사용한 용어 '(메트)아크릴레이트'는 아크릴레이트 화합물과 메타크릴레이트 화합물 둘 다를 의미한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 단량체는 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체를 포함하는데, 이때 알킬기는 2개 이상의 탄소 원자를 포함한다(또한, 단수 또는 복수로 기재한 '단량체' 또는 '브로마 단량체'를 의미한다). 상기 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체는 (메트)아크릴레이트; 브로마 및 알킬기를 포함하는 치환체로 치환된 페녹시환; 및 이들 둘을 연결하는 2가 알킬렌기를 포함할 수 있다.

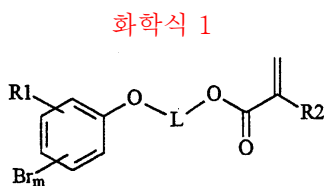
알킬기는 직쇄상 또는 분지된 것일 수 있으며, 바람직하게는 2개 내지 약 12개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 약 3개 내지 약 12개의 탄소 원자를 보유한다. 알킬기의 크기, 위치 및 구조는 단량체 및 그로부터 제조된 중합체의 특성, 예를 들어 단량체의 굴절률과 점도, 이 단량체로 제조된 중합체의 굴절률과 Tg에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 상대적으로 더 크거나, 더 분지된 알킬기는 탄소 원자수가 더 적거나 덜 분지된 기타 유사한 단량체에 비해 비교적 더 낮은 유리 전이 온도를 갖는 중합체로 중합될 수 있는 단량체를 제공할 수 있다. 또한, 상대적으로 더 큰 알킬기는 상대적으로 더 작은 알킬기를 보유하는 유사한 단량체에 비해 상대적으로 더 낮은 굴절률을 갖는 단량체 또는 중합체를 제공할 수 있다.

알킬렌기는 일반적으로 임의의 2가 유기 탄화수소기일 수 있다. 알킬렌기는 직쇄상 또는 분지된 것일 수 있으며, 바람직하게는 약 1개 내지 약 12개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 약 2개 내지 약 6개의 탄소원자를 함유할 수 있다. 상기 알킬렌기의 크기 및 화학 구조는 단량체 및 이로부터 제조된 중합체의 물리적 특성, 예를 들어 상기 단량체의 굴절률과 점도 및 상기 단량체로부터 제조된 중합체의 굴절률과 Tg에 영향을 미칠 수 있다. 상대적으로 더 큰 알킬렌기는 상대적으로 더 작은 알킬렌기를 보유하는 기타 유사한 단량체에 비해 비교적 더 낮은 굴절률을 갖는 단량체 또는 중합체를 제공할 수 있다. 상대적으로 더 크거나 더 분지된 알킬렌기는 상대적으로 더 작거나 덜 분지된 알킬렌기를 보유하는 기타 유사 단량체로부터 제조된 중합체에 비해 중합시 상대적으로 더 낮은 Tg를 갖는 단량체를 제공할 수 있다.

브로마 치환은 단량체의 굴절률에 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로 브로마는 단량체의 굴절률을 증가시키는 것으로 생각된다. 브로마는 임의의 가용한 위치에서 가용한 양으로 상기 단량체의 방향족 부분에서 치환될 수 있으며, 비교적 높은 굴절률, 바람직하게는 약 1.50 이상의 굴절률을 보유하는 단량체를 제공하는 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 이는 예를들어, 2 이상의 브로마를 방향족환에 직접 부착시키는 방법으로 수행할 수 있다.

또한, 브로마의 위치는 브로마 단량체를 제조하기 위해 사용한 재료 및 방법(하기 참조)과 관련되어 있을 수 있다. 또한, 방향족환 상의 알킬기의 위치는 상기 방향족환에 직접 부착된 브로마의 위치에 적어도 부분적으로 영향을 미칠 수 있다. 알킬기가 에스테르 치환체에 대해 4 위치(파라)에 부착되는 경우, 2개의 브로마는 2 및 6 위치에 위치되는 것이 바람직하며, 알킬기가 2위치(오르토)에 위치되는 경우, 브로마는 4 및 6 위치에 위치하는 것이 바람직하다.

유용한 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체의 예로는 하기 화학식 1의 화합물을 포함한다:



상기 식에서,

R2는 수소(-H) 또는 메틸(-CH₃)이고;

m은 약 1 내지 4, 바람직하게는 약 2이고;

L은 바람직하게는 1개 내지 약 12개의 탄소 원자, 더 바람직하게는 약 2개 내지 약 6개의 탄소원자를 함유하는 직쇄 또는 분지된 알킬렌기이고;

R1은 2개 이상의 탄소 원자, 바람직하게는 3개 이상 약 12개 이하의 탄소 원자를 보유하는 직쇄 또는 분지된 알킬이다.

R1은 페녹시 산소에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치로 위치할 수 있다.

상기 단량체는 원하는 굴절률, 융점 및 점도를 나타내는 것이 바람직하다. 상기 단량체의 굴절률은 약 1.5 이상이 바람직하다. 상기 단량체의 융점은 약 60℃ 이하, 바람직하게는 약 35℃ 또는 30℃ 이하이며, 상기 단량체는 실온 또는 실온 근처의 온도에서 액체로 존재하는 것이 바람직하다. 상기 단량체의 실온에서의 점도는 단량체 또는 이의 중합성 조성물을 실온 또는 실온 근처의 온도에서 처리, 예를 들어 펌핑, 순환, 압출, 피복, 형성, 경화 또는 기타 처리를 가능하게 하는 범위의 점도일 수 있다. 하기 하는 범위의 점도도 유용할 수 있지만, 상기 단량체의 바람직한 점도는 23℃에서 측정시 약 20 내지 5000 센티포와즈(cps), 더 바람직하게는 약 50 내지 1000 센티포와즈(cps)이다. 또한, 바람직한 단량체는 중합반응 또는 공중합반응하여 비교적 낮은 Tg, 약 50℃ 이하의 Tg를 갖는 중합체 재료를 제공할 수 있다. 특히 바람직한 단량체는 비교적 높은 굴절률(예를 들어, 약 1.50 이상)을 가지며, 비교적 낮은 Tg(약 50℃ 이하)를 갖는 중합체를 제조할 수 있다.

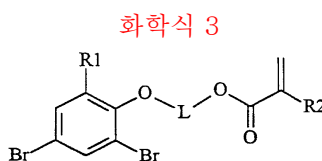
본 발명의 유용한 단량체의 예로는 하기 화학식 2로 나타낸 바와 같이 R1이 페녹시 산소에 오르토 위치된 단량체를 포함한다:



상기 식에서,

R2, m, L 및 R1은 상기한 바와 같다.

특히 바람직한 구체예에서, 브롬 원자는 하기 화학식 3에 나타낸 바와 같이 페녹시환 상의 4 및 6 위치에 위치하며, 페녹시 산소 원자에 대해 오르토 및 파라로 위치한다:

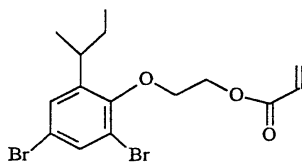


상기 화학식 3의 특히 바람직한 단량체는 R1이 3개 내지 4개의 탄소 원자를 보유하는 알킬이며, 하기 화학식 4 및 화학식 5(식중, R2 및 L은 상기한 바와 같음)에 나타낸 유형의 단량체를 포함하는 4,6-디브로모-2-알킬페녹시 알킬렌 (메트)아크릴레이트를 포함한다:

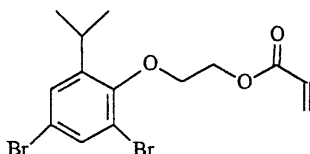


R2가 수소이고, L이 에틸렌이면, 하기 화학식 4.1의 2-(4,6-디브로모-2-에틸-부틸페녹시)에틸 아크릴레이트 및 하기 화학식 5.1의 2-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)에틸 아크릴레이트이다:

화학식 4.1

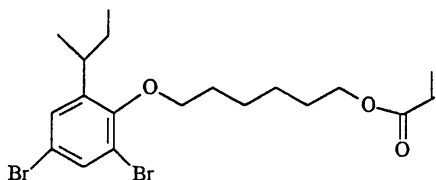


화학식 5.1

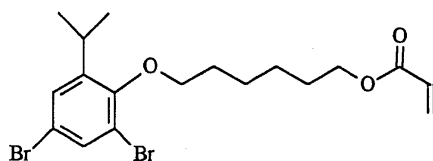


R2가 수소이고, L이 헥실렌이면, 하기 화학식 4.2의 6-(4,6-디브로모-2-이소프로필페녹시)헥실 아크릴레이트 및 하기 화학식 5.2의 6-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)헥실 아크릴레이트이다:

화학식 4.2



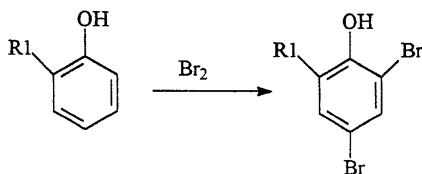
화학식 5.2



본 발명의 (알킬, 브로모)페녹시 알킬(메트)아크릴레이트 단량체는 치환된(예를 들어, 브롬화) 페녹시 화합물 및 (메트)아크릴레이트 단량체를 제조하는 데 일반적으로 유용한 방법으로 제조할 수 있다. 이러한 방법은 유기 화학 분야에 공지되어 있다.

본 발명의 단량체를 제조하는 한 방법으로 하기 반응식 1의 반응을 이용할 수 있다. 먼저, 알킬-치환된 페놀(알킬페놀)을 브롬화하여 브롬화 알킬페놀을 만들고, 필요에 따라 목적하는 브롬화 단량체를 제조할 수 있다.

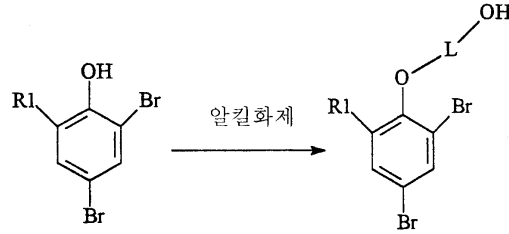
반응식 1



알킬페놀은 미국 뉴욕 웨벳타디에 소재하는 웨벳타디 인터내셔널 인크., 케미칼 디비전에서 시판된다. 알킬페놀은 유기 화학 분야에 공지된 방법으로 브롬화할 수 있으며, 예를 들어 문헌[참조: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 4, 543 (4판, 1992)]에 기술된 방법을 이용할 수 있다.

브롬화 알킬페놀은 공지된 방법으로 알킬화하여 (알킬,브로모)페녹시 알칸올 화합물을 제조할 수 있다.

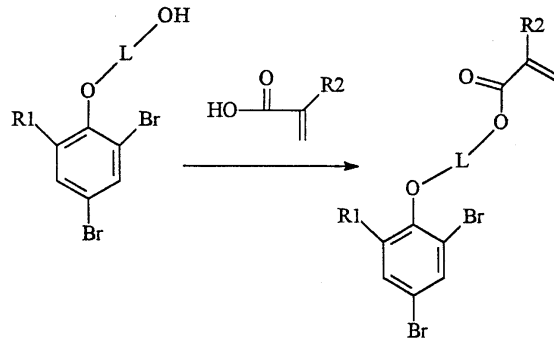
반응식 2



알킬화 방법은 화학 분야에 공지되어 있으며, 일반적으로 알킬화제가 페놀 알콜과 반응하여 알킬화를 일으킬 수 있도록 하는 적합한 조건하에서 알킬화제를 브로마 알킬페놀에 도입함으로써 수행되는데, 상기 알킬화제는 알킬렌 카르보네이트(예를 들어, 에틸렌 카르보네이트), 클로로알칸올(예를 들어, 클로로에탄올) 또는 알킬렌 옥사이드(예를 들어, 에틸렌 옥사이드)중 임의의 하나이다[참조: 미국 특허 제2,448,767호 및 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 6, 146 (4판, 1992)].

또한, 유기 화학 분야의 공지된 방법을 이용하여 생성된 (알킬, 브로모)페녹시 알칸올 화합물을 에스테르화하여 브로마 (메트)아크릴레이트 단량체를 생성할 수 있다:

반응식 3



에스테르화 반응은 화학 분야에 널리 알려져 있고, 예를 들어 문헌[참조: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 1, 291 (4판, 1992)]에 기재되어 있다.

브로마 단량체의 제조에서 바람직한 단계는 정제 단계일 수 있다. 정제는 유기 화학 분야에서 공지된 임의의 방법, 예를 들어 크로마토그래피 및 증류로 수행할 수 있다. 몇몇 브로마 단량체의 경우에는 승온에서 열분해될 수 있기 때문에, 이러한 경우에는 초고진공 연속 증류법을 이용하여 상기 단량체를 정제하는 것이 바람직하다. 이들 방법은 약 1 내지 1000 미크론 수은(Hg) 범위의 압력 및 약 100℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서 수행할 수 있다.

본 발명의 브로마 단량체는 단독으로 또는 다른 중합성 불포화 공단량체와 같은 기타 재료와 함께 중합성 조성물 내에 포함되고, 중합반응 또는 공중합반응되어 유용한 중합체 또는 공중합체를 제조할 수 있다. 본 명세서에서 사용한 용어 '중합성'은 단량체와 올리고머 같은 화합물 및 중합 반응 또는 공중합 반응하여(예를 들어, 불포화 부분에 의해) 고분자량 재료, 예를 들어 올리고머, 중합체, 예비중합체 또는 중합체 재료를 제조할 수 있는 화학 조성물을 의미한다. 본 명세서에서 사용한 용어 '중합체' 및 '중합체 재료'는 혼용할 수 있는 용어로서 이량체, 삼량체, 올리고머, 공중합체, 단독중합체 등을 제조하기 위해 1종 이상의 중합성 재료, 예를 들어 1종 이상의 중합성 단량체, 올리고머, 중합체 또는 예비중합체 등의 반응으로부터 제조된 재료를 의미한다.

본 명세서에 기술한 브로마 단량체와 같은 아크릴 단량체와 반응하기에 유용한 공단량체는 유기 화학 분야에 공지되어 있으며, 다수의 공지된 것들 및 유용한 중합성 부분, 예를 들어 비닐, (메트)아크릴레이트, N-비닐, 아크릴산, 메타크릴산, 알릴, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴 등을 포함할 수 있다. 상기 공단량체는 불포화된 부분에 대해 일관능성 또는 다관능성일 수 있으며, 다관능성인 경우, 불포화된 부분은 동일한 화학을 필요로 하지 않는다.

중합성 조성물에 유용한 특이한 유형의 공단량체는 부틸(메트)아크릴레이트와 같은 (메트)아크릴레이트-관능성 공단량체류 및 메틸 스티렌과 같은 비닐 공단량체를 포함할 수 있다. 특정 공단량체는 어떤 소정의 중합성 조성물에 포함되는데, 이

들의 분자량과 각각의 포함된 양은 중합성 조성물의 원하는 성질 및 특징과 중합체 또는 그로부터 제조되는 중합체 재료의 바라는 특성과 같은 여러 가지 요인(예를 들어, 중합성 조성물 또는 중합체 재료의 굴절률, 유리 전이 온도, 용점, 점도 등)에 따라 선택할 수 있다.

또한, 중합성 조성물은, 중합체 재료 분야의 당업자에게 인식될 수 있는 바와 같이, 이러한 중합성 조성물에 유용할 수 있는 임의의 다른 성분을 함유할 수 있다. 예를 들어, 중합성 조성물은 가교제, 1종 이상의 계면활성제, 색소, 충전제, 중합반응 억제제 또는 중합성 조성물 또는 광학 제품내에 유용할 수 있는 기타 성분을 함유할 수 있다. 이러한 성분들은 그들 개개의 목적을 위해 유효하다고 공지된 양으로 상기 조성물 내에 존재할 수 있다.

가교제는 중합성 조성물을 가교시킴으로써 생성된 중합체의 유리 전이 온도를 증가시키는데 유용할 수 있다. 조성물의 유리 전이 온도는 당업계에 공지된 방법, 예를 들어 시차 주사 열량측정법(DSC), 조정된 DSC(MDSC) 또는 동적 기계 분석법(DMA)을 이용하여 측정할 수 있다.

중합체 비드, 무기 충전제 및/또는 색소는 상기 중합성 조성물에 첨가되어 가공정도를 증가시키고, 중합된 재료에 미끄럼 방지 특성과 찰흔 방지 특성을 부여하거나, 중합된 재료의 광학 특성에 영향을 미칠 수 있다. 유용한 중합체 비드의 예로는 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 스티렌과 아크릴레이트의 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이의 조합으로 제조된 것을 포함할 수 있다. 무기 충전제 및 색소의 예로는 고체 또는 중공 유리 비드, 실리카, 지르코니아, 알루미늄 트리히드록사이드 및 티타늄 디옥사이드를 포함한다.

상기 중합성 조성물은 이 중합성 조성물이 실온 또는 실온 근처에서 처리, 예를 들어 펄핑, 순환, 압출, 피복, 형성, 경화 또는 기타 처리될 수 있도록 하는 정도의 실온 점도를 보유하는 것이 바람직할 수 있다. 하기 점도 범위를 벗어나는 점도가 유용할 수도 있지만, 상기 중합성 조성물의 바람직한 점도는 23℃에서 측정하는 경우 약 20 내지 5000 센티포와즈(cps), 더 바람직하게는 약 50 내지 1000 센티포와즈(cps)의 범위일 수 있다.

조성물의 중합 반응은 공지된 통상적인 방법, 예를 들어 자유 라디칼 개시제의 존재하에서 가열, 적합한 광개시제의 존재하에서 자외선 또는 가시광선과 같은 전자기 조사를 이용한 조사 및 이온 빔에 의해 수행할 수 있다. 편리성과 생성 속도로 인해, 바람직한 중합 반응 방법은 광개시제의 존재하에서 자외선 또는 가시광선을 이용한 조사일 수 있다.

상기 브롬화 단량체로 제조한 중합체 재료(즉, 단독중합체 또는 공중합체)는 비교적 낮은 Tg, 예를 들어 약 50℃ 이하의 Tg를 나타낼 수 있다.

본 발명은 후술하는 비제한적인 실시예에 의해 더욱 상세히 기술될 것이다. 반응 성분들은 g 또는 보통 반응 혼합물을 100 중량%로 한 반응 혼합물의 전체 중량을 기준하여 중량%로 나타냈다. 영어 단위의 치수는 명목상의 것이며, 미터 단위로의 적합한 전환도 가능하다.

실시예

실시예 1

2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)에틸 아크릴레이트의 합성

A. 4,6-디브로모-2-2차-부틸페놀(DBsBP)의 제조

(브롬화)

기계적 교반기, 응축기, 질소 캡, 첨가 깔대기 및 온도 탐침이 구비된 12 l 등근 바닥 플라스크에서 2-2차-부틸 페놀 1500 g을 탈이온수 4500 g과 혼합하였다. 혼합물을 기계적 혼합기로 교반하고 약 10분 동안 질소로 퍼징하였다. 브롬 3319 g을 첨가 깔대기를 통해 적가 방식으로 혼합물에 첨가하였다. 열음조를 사용하여 온도를 약 30℃ 이하로 유지하였다. 브롬을 첨가한 후, 실온에서 1시간 동안 반응 혼합물을 교반하였다. 기계 크로마토그래피에 의해, 출발 물질인 2-2차-부틸페놀 및 모노브롬화된 종의 소멸을 모니터링함으로써 반응 종결을 결정하였다.

반응의 종결시, 에틸 아세테이트 3960 g을 첨가하였다. 혼합물을 15분 동안 교반하고, 상분할하였다. 저부 (수성)층을 제거하고, 13 중량% 아황산수소나트륨 수용액 2686 g을 첨가하였다. 혼합물을 잘 교반한 다음 상분할하였다. 저부 (수성)층을 제거하고, 15 중량% 탄산나트륨 수용액 2760 g을 첨가하였다. 혼합물을 잘 교반하고 상분할하였다. 저부 (수성)층을 제거하고, 회전식 증발기를 사용하여 상층으로부터 용매를 스트리핑하였다. 이 절차로 DBsBP 약 2647 g을 얻었다.

B. 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)에탄올의 제조

(알킬화)

500 ml 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반기, 응축기 및 온도 탐침을 장착하였다. 4,6-디브로모-2-2차-부틸페녹시 40 g, 에틸렌 카르보네이트 12.5 g 및 트리에틸아민 13.1 g을 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 환류하에 가열하고($\sim 120^{\circ}\text{C}$), 약 24시간 동안 그 온도를 유지하였다. 이 시점에서, 기체 크로마토그래피 분석으로부터 잔여 출발 물질이 단 0.9%임을 확인하였으며, 따라서 반응을 실온으로 냉각시켰다. t-부틸 메틸 에테르 170 g을 첨가한 다음, 탈이온수 150 g 중 37% HCl 20.1 g을 첨가하였다. 혼합물을 잘 진탕하고 상분할한 다음, 하부 수성상을 제거하였다. 이어서, 혼합물을 물 150 g 및 탄산나트륨 15 g의 용액으로 세척하고, 저부 수성상을 제거하였다. 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하여 어두운 중간 생성물 약 40 g을 얻었다. 이 생성물 배치는 163°C 포트, 115°C 오버헤드 응축기 및 0.2 mmHg 진공을 이용하여 증류시켜 황색의 목적하는 생성물인 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)에탄올을 얻었다.

C. 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)에틸 아크릴레이트의 제조

(에스테르화)

500 ml 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩, 응축기 및 온도 탐침을 장착하였다. 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸페녹시)에탄올 25 g, 톨루엔 125 g, p-톨루엔 설펡산 0.58 g, 아크릴산 5.5 g 및 메틸 히드로퀴논 및 히드로퀴논 각 ~ 200 ppm을 플라스크에서 함께 혼합하였다. 혼합물을 가열하여 환류시켜 에스테르화 과정에서 형성된 물을 공비시켰다. 5시간 후에, 기체 크로마토그래피 분석으로 반응이 실질적으로 완료($>98\%$)되었음을 확인하였다. 반응 혼합물을 3회, 즉 처음에는 수중 HCl 용액으로, 그 다음에는 수중 NaCO_3 용액으로, 마지막으로 수중 NaCl 용액으로 냉각 세척하고, 진공에서 톨루엔을 스트리핑하였다. 생성물은 1 미크론 Hg 진공 및 130°C 에서 권취형 필름 증발기(미국 일리노이주 줄리엣에 소재하는 UIC 인코포레이티드에서 입수가능)에서 연속 증류시켜 정제함으로써 NMR로 확인시 순도가 $>98\%$ 인 생성물을 얻었다.

실시예 2

6-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)헥실 아크릴레이트의 제조

A. 4,6-디브로모-2-이소프로필 페놀(DBiPP)의 제조

(브롬화)

2-2차-부틸페놀 대신에 2-이소프로필페놀 1400 g, 물 4630 g, 브롬 3417 g, 에틸 아세테이트 4075 g, 13%(w/w) 수성 아황산수소나트륨 2765 g 및 15%(w/w) 수성 탄산나트륨 2842 g을 사용하여 DBsBP의 제조에 관해 개시한 절차에 따라서 DBiPP 2556 g을 얻었다.

B. 6-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)헥산올의 제조

(알킬화)

냉각조 중 12 l의 4목 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 응축기, 온도 탐침 및 첨가 깔대기를 장착하였다. 4,6-디브로모-2-이소프로필 페놀(DBiPP) 800 g을 탈이온수 4902 g 및 요오드화나트륨 408 g과 함께 플라스크에 첨가하였다. 첨가 깔대기를 사용하여 50% 수산화나트륨 용액 435 g을 첨가하고, 이때 온도를 25°C 이하로 유지하였다. 그 다음 냉각조를 제

거하고, 반응 혼합물을 가열하여 환류시켰다(100 °C). 깨끗한 첨가 깔대기를 사용하여, 6-클로로헥사놀 744 g을 1시간 30분 동안 첨가하였다. 반응 혼합물은 추가의 2시간 동안 혼합하고, 기체 크로마토그래피(GC) 분석으로 남은 출발 물질 DBiPP의 0.3%가 미반응되었음을 확인하였다. 용액을 냉각하고, 실온(22~25°C)에서 밤새 방치하였다.

에틸 아세테이트 4196 g을 반응 플라스크에 첨가하고, 10 분 동안 혼합하였다(t-부틸 메틸 에테르 또는 기타 적절한 유기 용매를 사용할 수 있다). 혼합물을 상분할시켰다. 저부 수성층을 진공으로 제거하고, pH 11을 기록하였다. 제2의 세척 단계는 탈이온수 980 g 중 37% HCl 27 g 용액을 사용하여 세척 단계를 반복하였다. 제거된 수성상의 pH는 1이었다. 제3의 세척 단계는 3%(w/w) 탄산나트륨 수용액 980 g을 사용하여 세척 단계를 반복하였다. 다시 수성상을 제거하고, pH 11을 기록하였다. 최종 세척 단계는 4.7%(w/w) 염화나트륨(982 g) 수용액으로 수행하였다. 수성상을 다시 진공으로 분리하였다. 유기상을 여과하고, 물 흡입기를 사용하여 회전식 증발기에서 농축하였다. 자기 교반기로 농축물을 교반하면서 진공 펌프를 사용하여 잔여 용매를 제거하였다. 황색 액체 1250 g을 얻었다. 권취형 필름 증발기를 사용하여 연속 증류시켜 황색 액체를 정제하였다. 처음의 6-클로로헥산을 및 6-요오도헥산올은 130°C 오일조 및 5~20 미크론 Hg 진공 조건하에서 제거하였다. 그 다음 잔여물은 130°C 오일조 및 1 미크론 Hg 진공 조건하에 권취형 필름 증발기에서 연속 증류시켰다. 백색의 알킬화된 생성물 6-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)헥산을 832 g을 회수하였다. 경우에 따라 와이프형 필름 증발기를 권취형 필름 증발기 대신에 사용할 수 있음을 알 수 있다.

C. 6-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)헥실 아크릴레이트의 제조

(에스테르화)

5 l의 4목 둥근 바닥 플라스크에 기계적 교반기, 딘 스타크(Dean Stark) 트랩, 응축기 및 온도 탐침을 장착하였다. 플라스크에 6-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시) 헥산을 600 g; 톨루엔 2805 g, 메틸 히드로퀴논 및 히드로퀴논 각각 ~200 ppm, p-톨루엔 설펡산 15.2 g 및 아크릴산 131 g을 투입하였다. 교반하면서 가열하여 혼합물을 환류하여 물을 공비시켰다. 환류 6 시간 후에, 물 30 ml를 제거하고, 기체 크로마토그래피(GC) 분석을 기초로 6-(4,6-디브로모-2-이소-프로필 페녹시)헥산올의 99.2%가 6-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)헥실 아크릴레이트로 전환되었음을 확인하였다. 그 다음 이 용액을 냉각하고, 밤새 혼합하였다.

0.27% HCl 용액 828 g을 반응 플라스크에 첨가하고 5분 동안 혼합하였다. 혼합물을 상분할하고, 저부 수성상(pH=1)을 진공으로 제거하였다. 탄산나트륨 8.9%(w/w) 수용액 903 g을 첨가하여 세척을 반복하였다. 상 분리후에 수성상을 제거하였다. 5.1%(w/w) 염화나트륨 수용액 867 g을 사용하여 제3 세척을 수행하였다. 진공으로 다시 수성상을 제거하였다. 유기상을 여과시키고, 물 흡입기를 사용하여 회전식 증발기에서 농축시켰다. 자기 교반기로 농축물을 교반하면서 진공 펌프를 사용하여 잔여 용매를 제거하였다. 뿌연 연황색 액체 650 g을 얻었다. 그 다음 175°C 오일조 및 1 미크론 Hg 진공 조건하에 권취형 필름 증발기 중에서 연속 증류시켜 황색 액체를 정제함으로써 백색 생성물을 얻었다. NMR 분석으로 증류 전에 순도가 98.8%이고, 증류된 생성물 6-(4,6-디브로모-2-이소-프로필 페녹시)헥실 아크릴레이트의 순도가 >99%임을 확인하였다.

실시예 3

2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시) 2-메틸 에틸 아크릴레이트 및 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시) 1-메틸 에틸 아크릴레이트의 혼합물 제조

A. 4,6-디브로모-2-2차-부틸 페놀(DBsBP)의 제조

(브롬화)

4,6-디브로모-2-2차-부틸 페놀(DBsBP)은 실시예 1에 개시된 절차에 따라 제조하였다.

B. 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시) 2-메틸 에탄올 및 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시) 1-메틸 에탄올의 혼합물 제조

(알킬화)

500 ml 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반기, 응축기 및 온도 탐침기를 장착하였다. 4,6-디브로모-2-2차-부틸 페놀(DBsBP) 60 g, 프로필렌 카르보네이트 21.9 g 및 트리에틸아민 19.7 g을 플라스크에 투입하였다. 혼합물을 가열하여

(120℃) 환류시키고, 약 24 시간 동안 그 온도를 유지하였다. 혼합물을 실온으로 냉각하고, 플라스크에 t-부틸 메틸 에테르 170 g을 투입하였다. 4.3% HCl 수용액 170 g을 반응 플라스크에 첨가하고 혼합하였다. 혼합물을 상분리시키고, 수성상을 제거하였다. 9.1% 탄산나트륨 수용액 165 g을 플라스크에 첨가하고, 혼합하여 상분리시켰다. 수성상을 다시 제거하였다. 그 다음 회전식 증발기를 사용하여 에테르 용매를 제거하였다. 어두운 알킬화된 생성물 68 g을 회수하였다. ¹³C NMR 분석 결과 회수된 생성물은 주로 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)2-메틸 에탄올 및 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)1-메틸 에탄올의 혼합물임을 확인하였다.

C. 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시) 2-메틸 에틸 아크릴레이트 및 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시) 1-메틸 에틸 아크릴레이트의 혼합물 제조

(에스테르화)

5 l의 4목 둥근 바닥 플라스크에 자기 교반기, 딘 스타크(Dean Stark) 트랩, 응축기 및 온도 탐침을 장착하였다. 실시예 3B에서 얻은 중간물질인 알킬화된 생성물 25 g, 톨루엔 125 g, 아크릴산 5.9 g, p-톨루엔 설폰산 0.58 g 및 메틸 히드로퀴논 및 히드로퀴논 각각 약 200 ppm을 플라스크에 투입하였다. 혼합물은 가열 환류시켜 에스테르화 과정에서 생성된 물을 공비시켰다. 환류 3시간 후에 기체 크로마토그래피 분석 결과 매우 소량만이 전환되었음을 확인하였다. 그 다음 회전식 증발기를 사용하여 톨루엔을 스트립핑하고, 동량의 크실렌을 플라스크에 다시 첨가하였다. 혼합물을 가열 환류시켜(~140℃) 물을 공비시켰다. 1시간 후에, 기체 크로마토그래피 결과 알코올이 33% 전환되었음을 확인하였다. 아크릴산(2 g)을 플라스크에 첨가하고, 추가의 2시간 동안 계속 환류시켰다. 이 때, 전환율은 >90%였다. 그 다음 반응 혼합물을 냉각하고, 상기 섹션 1C에 개시된 바와 같이 세척하고, 회전식 증발기를 사용하여 크실렌을 스트립핑하였다. 증발기 플라스크내에 남아있는 미정제 생성물은 메틸렌 클로라이드를 사용한 점광 크로마토그래피 컬럼에 통과시켜 소정의 생성물을 분리하였다. 회전식 증발기를 사용하여 용매를 다시 제거하였다. 자기 교반기로 농축물을 교반하면서 진공 펌프를 사용하여 잔여 용매를 제거하였다. 생성물의 ¹³C NMR 분석으로 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)2-메틸 에틸 아크릴레이트(~77%) 및 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)1-메틸 에틸 아크릴레이트(~11%)의 혼합물임을 확인하였다.

실시예 4 내지 16

실시예 1 내지 3에 개시된 바와 유사한 브로마화, 알킬화 및 에스테르화 단계를 이용하여, 각종 (알킬, 브로모) 페녹시 알킬 (메트)아크릴레이트 단량체를 제조하였다. 적절한 출발 물질, 화학양론적 양 및 실시예 1 내지 3에 개시된 방법을 이용하여, 유기 화학 분야의 전문가라면 표 1에 제시된 실시예 4~16의 물질을 제조할 수 있다.

【표 1】
합성된 단량체

실시예	명칭
1	2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)에틸 아크릴레이트
2	6-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)헥실 아크릴레이트
3	2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)2-메틸 에틸 아크릴레이트 및 2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)1-메틸 에틸 아크릴레이트
4	6-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)헥실 아크릴레이트
5	2-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)에틸 아크릴레이트
6	6-(4,6-디브로모-2-도데실 페녹시)헥실 아크릴레이트
7	2-(4,6-디브로모-2-도데실 페녹시)에틸 아크릴레이트
8	2-(2,6-디브로모-4-노닐 페녹시)에틸 아크릴레이트
9	2-(2,6-디브로모-4-도데실 페녹시)에틸 아크릴레이트
10	6-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)헥실 메타크릴레이트
11	6-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)헥실 메타크릴레이트
12	2-(4,6-디브로모-2-2차-부틸 페녹시)에틸 메타크릴레이트
13	2-(4,6-디브로모-2-이소프로필 페녹시)에틸 메타크릴레이트
14	2-(4,6-디브로모-2-도데실 페녹시)에틸 메타크릴레이트
15	2-(2,6-디브로모-4-노닐 페녹시)에틸 메타크릴레이트
16	2-(2,6-디브로모-4-도데실 페녹시)에틸 메타크릴레이트

실험 방법

단독 중합 반응

상기 언급한 일부 단량체의 단독중합체는, 4 온스(118.3 ml) 유리 병에서 단량체 2 g을 에틸 아세테이트 용매 10 g 및 Vazo 64 또는 Vazo 88 개시제(듀폰에서 시판됨) 0.006 g과 혼합하여 제조하였다. 1 l/분의 유속으로 질소를 사용하여 1 분 동안 병을 퍼징하였다. 병을 밀봉한 다음 24시간 동안 55℃(Vazo 88 개시제를 사용한 경우 65℃)의 회전식 수조에 두어 거의 완전한 중합반응을 실시하였다. 단독 중합체는 105℃의 용매를 증발시켜 Tg 분석을 위해 회수하였다.

유리 전이 온도(Tg)

유리 전이 온도(Tg)는 미국 코네티컷 노르워크에 소재하는 퍼킨 엘머에서 제조되는 시차 주사 열량계(DSC-7)를 사용하여 측정하였다. 중합체 시료 10 mg을 20℃/분의 속도로 가열하고, 40℃/분의 속도로 냉각한 다음 20℃/분의 속도로 재가열하였다. 제2 가열 사이클에 대해 Tg를 계산하였다.

점도

정상 전단 점도 측정은, 미국 뉴저지주 08854 피스카터웨이 포섬타운 로드 1에 소재하는 레오메트릭스, 사이언티픽에서 시판하는 기구인 레오메트릭스 스트레스 레오미터(DSR)상에 40 mm 평행 평판 고정물을 이용하여 25℃에서 수행하였다. 단량체의 시료를 두 판사이에 끼우고, 간격 설정이 0.45~0.5 mm가 될 때까지 압착하였다. 과량의 재료를 씻어내고, 소정의 전단 속도 세트를 시료에 가하였다. 각 전단 속도에서, 토오크가 정상 상태일 때 점도를 측정하였다. 분석 결과 점도는 전단 속도와 무관한 것으로 밝혀졌다. 점도는 센티포와즈(cps)로 표 2에 제시되어 있다.

굴절률

수지 조성물 및 경화된 필름의 굴절률은, 일본 도쿄에 소재하는 에르마 인코포레이티드가 제조하고 피셔 사이언티픽이 배포한 아베 굴절계를 사용하여 측정하였다.

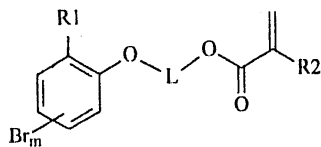
【표 2】
단량체 및 단독중합체의 특성

실시에	단량체 굴절률	단량체 점도(cps)	단독중합체의 Tg(℃)
1	1.5455	120	33
2	1.5340	90	-10
3	1.5432		
4	1.5265	90	-20
5	1.5490	120	
6	1.5135	80	
7	1.5210	80	
8	1.5355	~ 1000	
9	1.5280	~ 1000	
10	1.5300	~ 100	
11	1.5335	~ 100	7
12	1.5460	120	39
13	1.5470	120	
14	1.5120	고체	
15	1.5330	~ 1000	
16	1.5280	~ 1000	

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식의 단량체:



상기 식에서,

m은 1 내지 4이고,

R2는 -H 또는 메틸이고,

R1은 2 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고,

L은 1 내지 12개의 탄소 원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 굴절률이 1.50 이상인 것인 단량체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 융점이 60℃ 이하인 것인 단량체.

청구항 4.

제1항에 있어서, 25℃에서 액체로서 존재하는 것인 단량체.

청구항 5.

제1항에 있어서, 23℃에서 측정된 점도가 50~2000 센티포와즈(cps)인 것인 단량체.

청구항 6.

제1항에 있어서, 굴절률이 1.50 이상이고, 23℃에서 측정한 점도가 50~2000 센티포와즈(cps)인 것인 단량체.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

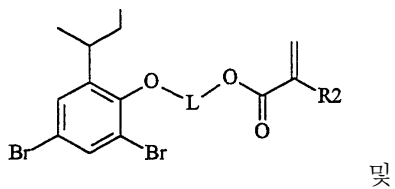
청구항 11.

삭제

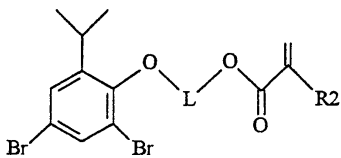
청구항 12.

제1항에 있어서,

화학식 4



화학식 5



[여기서, L은 1개 내지 12개의 탄소 원자를 함유하고, R2는 수소 또는 메틸임]로 구성된 군에서 선택된 것인 단량체.

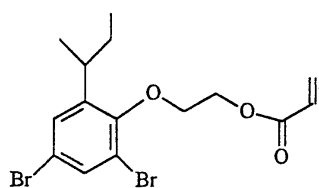
청구항 13.

제12항에 있어서, L이 2개 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 것인 단량체.

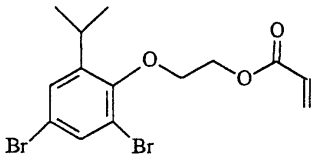
청구항 14.

제1항에 있어서,

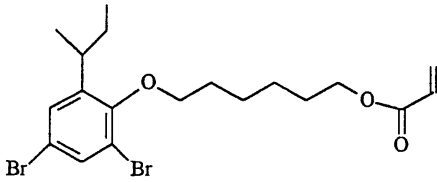
화학식 4.1



화학식 5.1

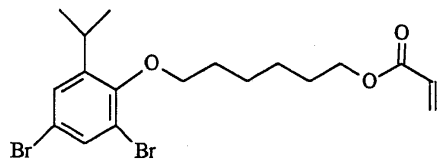


화학식 4.2



및

화학식 5.2



로 구성된 군에서 선택된 것인 단량체.

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제