



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C08F 2/00 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년01월24일

(11) 등록번호

10-0672873

(24) 등록일자

2007년01월16일

(21) 출원번호

10-1999-7009759

(65) 공개번호

10-2001-0020184

(22) 출원일자

1999년10월22일

(43) 공개일자

2001년03월15일

심사청구일자

2003년03월11일

번역문 제출일자

1999년10월22일

(86) 국제출원번호

PCT/US1998/007069

(87) 국제공개번호

WO 1998/47927

국제출원일자

1998년04월09일

국제공개일자

1998년10월29일

(81) 지정국

국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 멕시코, 미국,

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

(30) 우선권주장

60/045,653

1997년04월23일

미국(US)

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 월밍تون시 마아켓트 스트리이트 1007

커먼웰쓰 사이언티픽 앤 인더스트리알 리서치 오거니제이션  
오스트레일리아 에이시티 2612 캠벨 라임스톤 애버뉴

(72) 발명자

шу페리, 존

오스트레일리아 3161 빅토리아주 컬필드노쓰화이트홀 코트 26/1

모드, 그레메

오스트레일리아 3791 빅토리아주 칼리스타몬 벌크로드 벨라미 137

리자르도, 에지오

오스트레일리아 3150 빅토리아주 휠러스힐 알렉스 애비뉴 26

그리드네브, 알렉세이, 에이.

미국 19803 빨라웨어주 월밍تون 븍록드 라이브 1217

(74) 대리인

주성민

김영

심사관 : 허수준

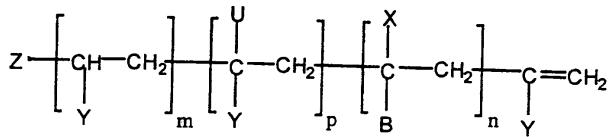
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 거대단량체의 합성 방법

## (57) 요약

본 발명은 (a)  $\text{CH}_2=\text{CHY}$ ; (b) 임의로,  $\text{CH}_2=\text{CXB}$ ; 및 (c) 자유 라디칼 원으로부터 생성된 자유 라디칼을 접촉시키고; a, b, 및 c의 몰비; 온도; 단량체 농도; 및 전환율의 변수 중 하나 이상을 조정함으로써 거대단량체 품질을 조절하는 것을 포함하는, 하기 화학식 1의 거대단량체를 형성하기 위한 자유-라디칼 중합 방법에 관한 것이다.

<화학식 1>



식 중, B, U, X, Y, Z, m, n 및 p는 명세서에서 정의된 바와 같다.

### 특허청구의 범위

#### 청구항 1.

(A) (a)  $\text{CH}_2=\text{CHY}$ ;

(b) 임의로,  $\text{CH}_2=\text{CXB}$ ; 및

(c) 자유 라디칼 원으로부터 생성된 자유 라디칼

을 접촉시키고;

(B) 하기 변수들:

(i) 몰비 (a)/(b)의 증가에 의한 비닐 말단 중합체 비율의 증가;

(ii) 몰비 (c)/(a)+(b)의 감소에 의한 비닐 말단 중합체 비율의 증가;

(iii) 분지도 (p  $\alpha$ )를 다음과 같이 조절:

(d) 온도의 증가에 의한 p의 감소;

(e) 단량체 농도의 감소에 의한 p의 감소;

(f) 전환율의 증가에 의한 p의 증가;

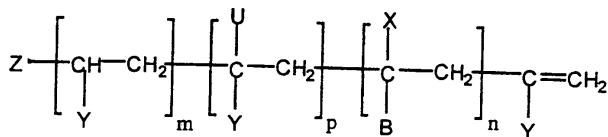
(iv) 중합체의 분자량을 다음과 같이 조절:

(g) 단량체 농도의 감소에 의한 분자량의 감소;

(h) 온도의 증가에 의한 분자량의 감소;

을 조정함으로써 중합체 품질을 조절하는 것을 포함하는, 하기 화학식 1의 중합체의 합성 방법.

<화학식 1>



식 중, X는 할로겐, 또는 임의로 치환된  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  알킬(여기서, 치환기는 히드록시, 알콕시 또는 아릴옥시(OR), 카르복시, 아실옥시 또는 아로일옥시( $\text{O}_2\text{CR}$ ), 알콕시- 또는 아릴옥시-카르보닐( $\text{CO}_2\text{R}$ )로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택됨)로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택되고;

Y는 R,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ , COR, CN,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONHR}$ ,  $\text{CONR}_2$ ,  $\text{O}_2\text{CR}$ , OR 또는 할로겐으로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택되고;

B는 R,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ , COR, CN,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONHR}$ ,  $\text{CONR}_2$ ,  $\text{O}_2\text{CR}$ , OR, 할로겐 또는 중합체 사슬로 구성된 군 중에서 선택되고;

R은 임의로 치환된  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$  알킬,  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$  알케닐, 아릴, 헤테로시클릴, 아르알킬, 알크아릴(여기서, 치환기는 에폭시, 히드록시, 알콕시, 아실, 아실옥시, 카르복시(및 그의 염), 술폰산(및 그의 염), 알콕시- 또는 아릴옥시-카르보닐, 이소시아나토, 시아노, 실릴, 할로 및 디알킬아미노로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택됨)로 구성된 군 중에서 선택되며;

Z는 H, 및 임의로 치환된 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 오르가노실릴, 알콕시알킬, 알콕시아릴, 히드록시, 히드로퍼옥시, 알킬퍼옥시, 알콕시, 아로일옥시기(여기서, 치환기는 R, OR,  $\text{O}_2\text{CR}$ , 할로겐,  $\text{CO}_2\text{H}$ (및 그의 염),  $\text{CO}_2\text{R}$ ,



CN,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONHR}$ ,  $\text{CONR}_2$ , 술페이트, (및 그의 염) 및 (및 그의 염)으로 구성된 군 중에서 선택됨)의 자유 라디칼 개시제-유래의 단편으로 구성된 군 중에서 선택되며;

$m \geq 1$  ;

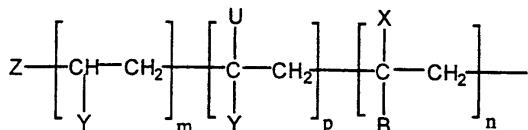
$n \geq 0$  ;

$p \geq 0$  ;

m 및 n 중의 하나 또는 모두가 1 보다 클 때, 반복 단위는 동일하거나 상이하며;

$[\text{CH}_2-\text{CUY}]_p$  잔기는 분지점 U를 함유하고, 화학식 1에서 유래되므로 U는 하기 화학식 2의 랜덤 구조를 갖는다:

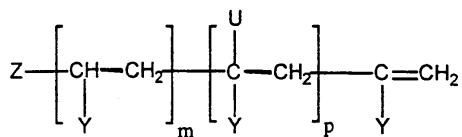
<화학식 2>



청구항 2.

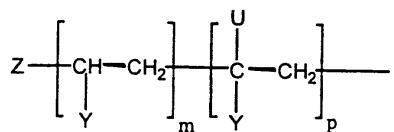
제1항에 있어서, 하기 화학식 10의 단일중합체를 제조하는 방법.

<화학식 10>



식 중, Y는 R, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, COR, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR, CONR<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>CR, OR 및 할로겐으로 구성된 군 중에서 선택되고;

[CH<sub>2</sub>-CUY]<sub>p</sub> 잔기는 분지점을 나타내고, 화학식 10에서 유래되므로 U는

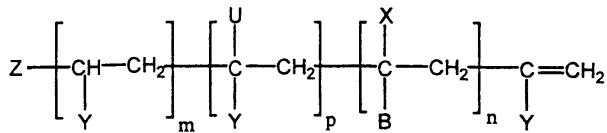


의 구조를 갖는다.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 하기 화학식 11의 랜덤 공중합체를 제조하는 방법.

<화학식 11>



식 중, n ≥ 1;

Y는 R, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, COR, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR, CONR<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>CR, OR 및 할로겐으로 구성된 군 중에서 선택되고;

B는 R, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, COR, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR, CONR<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>CR, OR, 할로겐 및 중합체 사슬로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택된다.

### 청구항 4.

제1항에 있어서, 단계 (B)(i)에 의해 중합체 품질을 조절하는 것을 포함하는 방법.

### 청구항 5.

제1항에 있어서, 단계 (B)(ii)에 의해 중합체 품질을 조절하는 것을 포함하는 방법.

### 청구항 6.

제1항에 있어서, 단계 (B)(iii)에 의해 중합체 품질을 조절하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 7.**

제6항에 있어서, 단계 (B)(iii)(d)를 수행하는 방법.

**청구항 8.**

제6항에 있어서, 단계 (B)(iii)(e)를 수행하는 방법.

**청구항 9.**

제6항에 있어서, 단계 (B)(iii)(f)를 수행하는 방법.

**청구항 10.**

제1항에 있어서, 단계 (B)(iv)를 수행하는 분자량 조절에 의해 중합체 품질을 조절하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 11.**

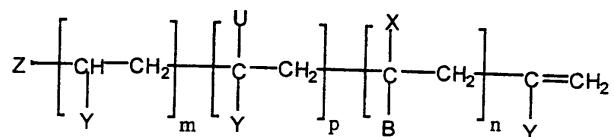
제10항에 있어서, 단계 (B)(iv)(g)를 수행하는 방법.

**청구항 12.**

제10항에 있어서, 단계 (B)(iv)(h)를 수행하는 방법.

**명세서****기술분야**

본 발명은 단일치환된 비닐 단량체를 기본으로 하는 하기 화학식 1의 분자구조의  $\omega$ -불포화 중합체 (거대단량체 (macromonomer))를 제조하기 위한 자유 라디칼 중합 방법에 관한 것이다.

**화학식 1****배경기술**

단일치환된 단량체를 기본으로 하는 거대단량체의 합성은 첨가-단편화 연쇄 전달제(chain transfer agent)의 사용에 의해 이미 달성되었다. 예를 들어, 알릴 솔파이드 연쇄 전달제의 존재하에서 아크릴레이트 단량체를 중합하는 것이다 [Rizzardo 등, *Macromol. Symp.*, 1996, 111, 1]. 또한, 거대단량체의 합성은 단일치환된 단량체를  $\alpha$ -메틸비닐 단량체, 예를 들어 메타크릴레이트 단량체와 코발트 촉매 연쇄 전달제의 존재하에 공중합함으로써 달성되었다 (예를 들어, 국제 특허 출원 공개 제9731030호 참조). 본 발명의 방법은 중합 개시제 이외의 다른 시약을 첨가할 필요가 없다.

종래, 각종 단량체 (특히, 아크릴산 단량체)의 중합은 전환율을 최대화하고 분자량을 조절하도록 선택된 반응 조건하에서 수행되었다. 예를 들면, 미국 특허 제4,546,160호는 분자량을 제한하기 위해 높은 반응 온도에서 반응을 수행함을 특징으로 하는, 아크릴산 및 메타크릴산 단량체를 기본으로한 중합체의 합성 방법을 개시하고 있다. 그러나, 거대단량체의 순도 또는 분자 구조를 최적화하기 위한 반응 조건의 설계에 대해서는 주목하지 않았다.

미국 특허 제5,710,227호는 아크릴산 및 그의 염의 단량체를 기본으로한 거대단량체의 합성을 기재하고 있다. 이 방법은 높은 반응 온도 (통상적으로 225 °C 초과)에서 수행되며, 거대단량체의 순도 또는 분자 형성 정도를 조절하기 위해 필요한 조건에 대해서는 기술된 바 없다. 더욱이, 특허권자는 중합 온도가 200 °C 미만으로 떨어질 경우 거대단량체 순도가 저하된다고 보고하고 있다. 또한, 이 방법은 아크릴산 및 그의 염의 단량체를 함유하는 중합체에 제한된다.

종래의 실시예 있어서, 중합을 높은 반응 온도에서 수행하는 경우에는, 개시제-유래의 라디칼의 양이 많은 조건하에서 수행하는 것이 통상적이다. 이러한 조건은 고 순도 거대단량체 합성을 위해서는 부적절하다. 본 명세서에 개시된 방법은 거대단량체의 분자량 및 거대단량체 내의 분자 정도를 조절할 수 있는 지침을 기술하고 있다. 본 명세서에 기재된 방법에 있어서, 고순도 (90% 초과) 거대단량체는 100 °C 미만의 온도를 포함하는 임의의 중합 온도에서 제조된다. 본 명세서에 기재된 방법은 아크릴레이트, 스티렌 및 비닐 에스테르의  $\omega$ -불포화 단일중합체의 제조에 적용될 수 있다. 또한, 본 방법은 하나 이상의 단일치환된 비닐 단량체를 기본으로 하거나, 또는 하나 이상의  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체를 기본으로 하는 고순도  $\omega$ -불포화 랜덤 공중합체의 제조를 위한 지침을 개시하고 있다.

<발명의 개요>

본 발명은,

(A) (a)  $\text{CH}_2=\text{CHY}$ ;

(b) 임의로,  $\text{CH}_2=\text{CXB}$ ;

(c) 자유 라디칼 원으로부터 생성된 자유 라디칼

을 접촉시키고;

(B) 하기 변수들:

(i) 몰비 (a)/(b)의 증가에 의한 비닐 말단 중합체 비율의 증가;

(ii) 몰비 (c)/(a)+(b)의 감소에 의한 비닐 말단 중합체 비율의 증가;

(iii) 분지도 (p)를 다음과 같이 조절:

(d) 온도의 증가에 의한 p의 감소;

(e) 단량체 농도의 감소에 의한 p의 감소;

(f) 전환율의 증가에 의한 p의 증가;

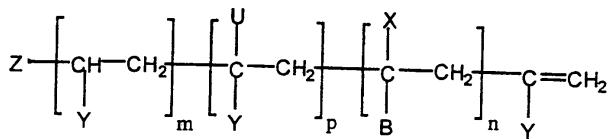
(iv) 중합체의 분자량을 다음과 같이 조절:

(g) 단량체 농도의 감소에 의한 분자량의 감소;

(h) 온도의 증가에 의한 분자량의 감소;

을 조정함으로써 중합체 품질을 조절하는 것을 포함하는, 하기 화학식 1의 중합체의 합성 방법에 관한 것이다.

### 〈화학식 1〉



식 중, X는 할로겐, 또는 임의로 치환된  $C_1 \sim C_4$  알킬(여기서, 치환기는 히드록시, 알콕시 또는 아릴옥시(OR), 카르복시, 아실옥시 또는 아로일옥시( $O_2CR$ ), 알콕시- 또는 아릴옥시-카르보닐( $CO_2R$ )로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택됨)로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택되고;

Y는 R,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ , COR, CN,  $\text{CONH}_2$ , CONHR,  $\text{CONR}_2$ ,  $\text{O}_2\text{CR}$ , OR 또는 할로겐으로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택되고;

B는 R,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}$ , COR, CN,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONHR}$ ,  $\text{CONR}_2$ ,  $\text{O}_2\text{CR}$ , OR, 할로겐 또는 중합체 사슬로 구성된 군 중에서 선택되고;

R은 임의로 치환된  $C_1 \sim C_{18}$  알킬,  $C_2 \sim C_{18}$  알케닐, 아릴, 헤테로시클릴, 아르알킬, 알크아릴 (여기서, 치환기는 에폭시, 히드록시, 알콕시, 아실, 아실옥시, 카르복시 (및 그의 염), 술폰산 (및 그의 염), 알콕시- 또는 아릴옥시-카르보닐, 이소시아나토, 시아노, 실릴, 할로 및 디알킬아미노로 구성된 군 중에서 독립적으로 선택됨)로 구성된 군 중에서 선택되며;

Z는 H, 및 임의로 치환된 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 오르가노실릴, 알콕시알킬, 알콕시아릴, 히드록시, 히드로퍼옥시, 알킬퍼옥시, 알콕시, 아로일옥시기 (여기서, 치환기는 R, OR, O<sub>2</sub>CR, 할로겐, CO<sub>2</sub>H (및 그의 염), CO<sub>2</sub>R,



CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR, CONR<sub>2</sub>, 술페이트,  $\text{H}^+$  (및 그의 염) 및 (및 그의 염)으로 구성된 군 중에서 선택됨)의 자유 라디칼 개시제-유래의 단편으로 구성된 군 중에서 선택되며;

$$m \geq 1 ;$$

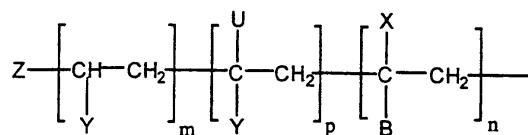
$$n \geq 0;$$

$$p \geq 0 ;$$

$m$  및  $n$  중의 하나 또는 모두가 1 보다 클때, 반복 단위는 동일하거나 상이하며;

$[\text{CH}_2-\text{CUY}]_n$  잔기는 분자점 U를 갖고, 화학식 1에서 유래되므로 U는 하기 화학식 2의 랜덤 구조를 갖는다:

화학식 2



비닐 말단 중합체의 바람직한 비율은 50% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 초과이다. 분지도는 평균적으로 사슬당 10개 이하의 분지 갯수가 바람직하다. 바람직한 중합도( $m+n+p$ )는 1 내지 약 500 이다.

## 발명의 상세한 설명

본 발명자들은 적절히 선택된 반응 조건에서 단일치환된 단량체(들)을 중합시킴으로써 거대단량체(화학식 1)를 합성할 수 있음을 알아내었다. 단량체  $\text{CH}_2=\text{CHY}$  및  $\text{CH}_2=\text{CXB}$ 는 중합가능하거나 공중합가능한 단량체이다. 당업자들이 인식하고 있는 바와 같이, 단량체의 선택은 그의 입체 및 전자 특성에 의해 결정된다. 각종 단량체의 중합가능성 및 공중합가능성을 결정하는 요인은 당 기술분야에 잘 보고되어 있다. 예를 들면, 문헌 [Greenley, in Polymer Handbook 3rd Edition (Brandup and Immergut, Eds.) Wiley, New York, 1989 pII/53] 참조.

하기 중 하나 이상의 단일치환된 단량체 ( $\text{CH}_2=\text{CHY}$ )가 바람직하다: 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트(모든 이성질체), 부틸 아크릴레이트(모든 이성질체), 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트(모든 이성질체), 히드록시부틸 아크릴레이트(모든 이성질체), 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트 중에서 선택된 관능기를 갖는 아크릴레이트, N-t-부틸 아크릴아미드, N-n-부틸 아크릴아미드, N-메틸올 아크릴아미드, N-에틸올 아크릴아미드, 비닐 벤조산(모든 이성질체), 디에틸아미노스티렌(모든 이성질체), p-비닐 벤젠 술폰산, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로록시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로록시실릴프로필 아크릴레이트, 비닐 아세테이트, 및 비닐 부티레이트, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드 및 프로펜.

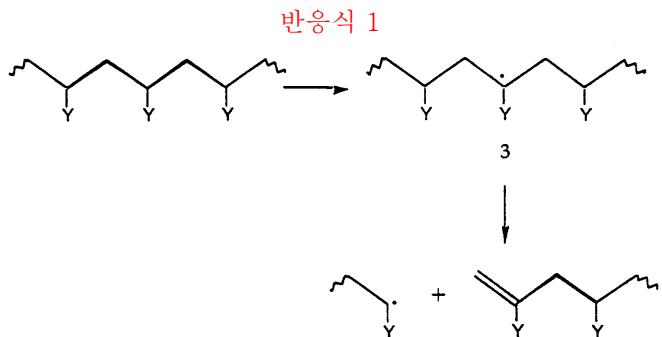
하기 중 하나 이상의 이치환된 단량체  $\text{CH}_2=\text{CXB}$ 가 바람직하다: 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트(모든 이성질체), 부틸 메타크릴레이트(모든 이성질체), 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트(모든 이성질체), 히드록시부틸 메타크릴레이트(모든 이성질체), 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로록시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로록시실릴프로필 메타크릴레이트, 무수 이타콘산, 이타콘산, 메타크릴아미드, N-t-부틸 메타크릴아미드, N-n-부틸 메타크릴아미드, N-메틸올 메타크릴아미드, N-에틸올 메타크릴아미드,  $\alpha$ -메틸 스티렌,  $\alpha$ -메틸비닐 벤조산(모든 이성질체), 디에틸아미노  $\alpha$ -메틸스티렌(모든 이성질체) 및 이소부틸렌.

개시 라디칼 원은, 적절한 화합물(들) (페옥시드 또는 아조 화합물과 같은 열적 개시제)의 열적으로 유도된 균일 분해, 단량체(예, 스티렌)로부터의 자발적 생성, 산화환원 개시계, 광화학 개시계, 또는 전자 빔, X-선 또는  $\gamma$ -선과 같은 고에너지 방사선 등의 적절한 자유 라디칼 생성 방법 중 임의의 것일 수 있다. 또한, 개시제는 반응 매질 및 단량체 혼합물 중에서 필수적으로 용해성을 가지고 있어야 한다.

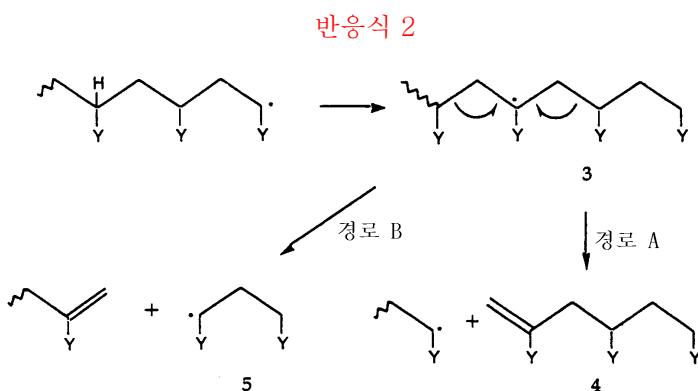
열적 개시제는 중합 온도에서 적절한 반감기를 갖도록 선택한다. 이러한 개시제는 하기 화합물 중 1 종 이상을 포함할 수 있다: 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시아노-2-부탄), 디메틸 2,2'-아조비스디메틸이소부티레이트, 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 2-(t-부틸아조)-2-시아노프로판, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(1,1)-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-히드록시에틸]-프로피온아미드, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아민), 2,2'-아조비스(2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아미드), 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)이수화물, 2,2'-아조비스(2,2,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스-(2-메틸프로판), t-부틸 페옥시아세테이트, t-부틸 페옥시벤조에이트, t-부틸 페옥시옥토에이트, t-부틸 페옥시네오데카노에이트, t-부틸 페옥시이소부티레이트, t-아밀 페옥시피발레이트, t-부틸 페옥시피발레이트, 디-이소프로필 페옥시디카르보네이트, 디시클로헥실 페옥시디카르보네이트, 디쿠밀 페옥시드, 디벤조일 페옥시드, 디라우로일 페옥시드, 칼륨 페옥시디술레이트, 암모늄 페옥시디술레이트, 디-t-부틸 하이포니트라이트, 디쿠밀 하이포니트라이트, 쿠밀 히드로페옥시드, t-부틸 히드로페옥시드.

특정한 메카니즘에 의해 제한되는 것을 바라지 않으면서, 거대단량체의 형성 방법은 하기 반응식 1에 요약된 바와 같이 일어나고, 메탄 주체 수소를 제거하여 화학식 3의 라디칼을 생성하는 것과 관련된다고 생각된다. 아크릴레이트 중합에 있어

서 중합체로의 이러한 연쇄 전달은 문헌 (Lovell 등, *Polym. Commun.*, 1991, 32, 98)에 공지되어 있다. 그러나, 당 기술 분야에서는, 이러한 방법이 분지된 중합체의 형성을 유발한다는 의견이 제시되고 있다. 본 발명자들은 일련의 반응 조건을 제공하여, 형성된 라디칼 (화학식 3)을 단편화함으로써 거대단량체 및 새로운 성장 종을 수득하였다.



주쇄로부터의 수소 제거는 원칙적으로 분자간 (중합체로의 전달) 또는 분자내 (백바이팅 (backbiting)) 방법에 의해 일어날 수 있다. 백바이팅에 의한 주쇄의 수소 제거 메카니즘은 반응식 2에 나타내었다. 이 메카니즘은 분자량이 전환율에 따라 변하는 것으로 관찰된 결과를 잘 설명한다 (실시예 1 참조). 이 메카니즘에 있어서, 두개의 가능한 단편화 경로가 존재한다. 원칙적으로, 단편화는 화학식 4의 삼량체 거대단량체로 유도하는 경로 A 또는 화학식 5의 이량체 전파 라디칼로 유도하는 경로 B에 의해 일어날 수 있다.



청구된 방법의 조건하에서, (임의의 메카니즘에 의해 형성된) 화학식 3의 모든 라디칼이 단편화된다면, 중합체의 분자량은 주쇄 수소 제거의 발생율에 의해 결정될 것이다. 에틸렌 중합의 경우에, 높은 반응 온도가 백바이팅에 이롭다는 것이 공지되어 있다. 유사한 상황이 아크릴레이트 중합에도 적용된다. 결론적으로, 높은 반응 온도는 주쇄 메탄 수소 제거의 발생을 증가시키며 단편화의 발생을 증가시킨다. 이것은 중합체의 분자량을 감소시키는 전반적인 효과를 갖는다 (실시예 7 참조). 유사하게, 낮은 단량체 농도는 중합의 전파 속도를 감소시켜, 주쇄 수소원자 제거의 발생이 증가되는 기회를 제공하고 따라서 단편화가 발생한다. 그 결과, 낮은 분자량이 관찰된다 (실시예 10 및 11 참조).

요약하면, 분자량의 조절은 다음에 의해 달성될 수 있다:

- (a) 반응 온도의 조절 : 반응 온도가 높아질수록 낮은 분자량을 제공한다. 본 명세서에 기재된 방법을 사용하면, 60 °C의 중합 온도에서 거대단량체가 제조된다 (실시예 9, 항목 2 참조). 바람직하게는, 중합 온도는 80 °C를 넘어야 하고 (실시예 9, 항목 1 참조); 가장 바람직하게는 100 °C를 넘어야 한다 (실시예 4, 항목 3 참조).
- (b) 단량체 농도의 조절 : 단량체 농도가 낮을수록 낮은 분자량을 얻는다.

고온에서 수행되는 중합에 대하여, 실험 결과는 화학식 3의 라디칼의 단편화가 심지어 비교적 높은 단량체 농도에서도 단량체와의 이분자 반응보다 우세하다는 것을 나타낸다. 실시예 10 및 실시예 11에서의 결과를 비교해 보면, 150 °C (실시예 10)에서보다 170 °C (실시예 11)에서 더 낮은 분자량이 수득된다. 낮은 반응 온도가 사용된다면, 화학식 3의 라디칼의 단편화와 화학식 3의 라디칼과 단량체와의 반응이 경쟁한다. 그 결과 낮은 반응 온도에서 높은 분지도를 가진 중합체가 수득된다 (실시예 12 참조). 더욱이, 단량체 농도를 증가시킴으로써, 화학식 3의 라디칼과의 이분자 반응 속도가 증가하고, 따

라서 높은 분지도를 가진 중합체가 얻어진다(실시예 13 참조). 그럼에도 불구하고, 분지 구조 생성물은 여전히 거대단량체일 수 있다. 거대단량체로의 전환율이 증가함에 따라, 거대단량체가 반응하여 높은 분지도를 가진 중합체를 제공할 가능성이 높아진다(실시예 14 참조).

요약하면, 분지도는 다음에 의해 조절될 수 있다:

(a) 반응 온도의 조절. 반응 온도를 높일수록 낮은 분지도를 얻는다:

(b) 단량체 농도의 조정. 단량체 농도를 낮출수록 낮은 분지도를 얻는다:

(c) 중합체로의 단량체의 전환 정도. 단량체의 중합체로의 전환 정도를 증가시킴으로써 분지도가 증가될 수 있다.

본 발명의 방법에 의해 형성된 거대단량체는 실험 조건하에서 반응성일 수 있다. 그러나, 초기 생성물은 화학식 3의 또 다른 라디칼이고, 바람직한 반응 조건하에서 이 라디칼들은 단편화될 수 있다. 따라서, 이 방법은 불순물을 형성하지 않는다. 반응은 사슬 길이 평형화의 기회를 제공한다. 즉, 이러한 중합은 다른 경우에서 관찰되는 것에 비해, 더욱 좁은 다분산도를 제공할 수 있다.

반응 조건을 계획함에 있어서, 거대단량체 형성으로 인해 얻어지는 사슬 수에 비해, 사슬 종료 과정(예, 조합, 동종간 주고 받기 반응)에 의해 형성되는 사슬 수가 작도록 개시제 농도(라디칼 유량)를 사용하는 것이 중요하다.

거대단량체 순도는 개시제 농도 및 개시제-유래의 라디칼의 생성 속도에 의해 부분적으로 결정되며, 이는 다시 반응(kinetic) 사슬 길이(연쇄 전달제의 부재하에서 형성되는 중합체 사슬의 길이)를 결정한다.

최대 순도 = (형성된 중합체의 몰) - (개시제-유래의 라디칼의 몰) / (형성된 중합체의 몰)

·형성된 중합체의 몰 = (전환된 단량체의 g) / (중합체의 MW)

·개시제-유래의 라디칼의 몰 = (소모된 개시제의 몰 × 2) × 개시제 효율

거대단량체의 필요한 순도를 얻기 위해 허용되는 개시제 농도 범위는 거대단량체의 분자량에 좌우된다. 상기 식은 단량체, 용매, 개시제 등으로 전혀 전달되지 않는다는 것을 조건으로 한다. 만일 이러한 전달이 일어난다면, 순도가 저하된다. 단량체에 대해 바람직한 개시제 농도는 1 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 미만이다.

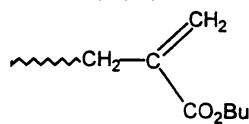
거대단량체의 형성 메카니즘이(백바이팅보다는) 중합체로부터의 분자간 제거 반응과 관련된다면, 하기 화학식 6의 비-거대단량체 생성물이 동량 이하로 형성될 것이다. 최적 조건하에서 거대단량체 순도가 90 % 초과인 관찰결과는 이 경로가 덜 중요함을 시사하는 것이다.



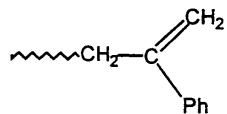
즉, 일반적으로, 거대단량체 순도는 총 단량체(들)에 대한 개시제의 몰비를 감소시킴으로써 증가한다(실시예 4 참조).

상기 강조된 메카니즘 및 일반적인 개선 조건은 단일치환된 비닐 단량체(예, 아크릴레이트, 비닐에스테르, 스티렌 등)와 다른 단일치환된 비닐 단량체와의 공중합 반응에 또한 적용할 수 있다(실시예 15, 16, 23 내지 26 참조). 하나 이상의 단일치환된 비닐 단량체로 공중합체를 제조하는 실시예에서는, 1 종 이상의 말단기를 가진 거대단량체가 수득된다. 예를 들면, 본 발명에 명시된 조건하에서 부틸 아크릴레이트를 스티렌과 공중합시켜 BMA 유래 말단기(화학식 7) 및 AMS 유래 말단기(화학식 8)를 가진  $\omega$ -불포화 중합체를 얻는다.

화학식 7

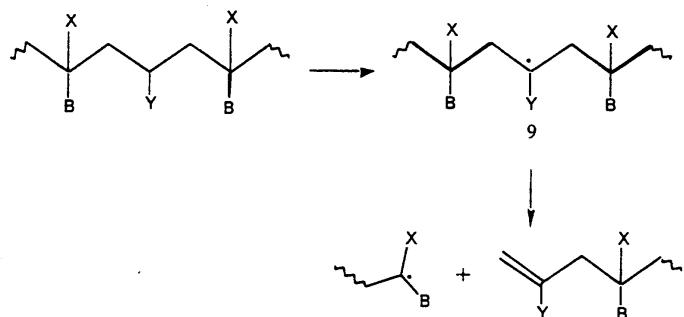


화학식 8



상기 강조된 메카니즘 및 일반적인 개선 조건은 단일치환된 비닐 단량체(예, 아크릴레이트, 비닐에스테르, 스티렌 등)와 다른  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체와의 공중합 반응에 또한 적용할 수 있다. 하나 이상의  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체(들)로 공중합체를 제조하는 실시예에서는, 단일치환된 비닐 단량체로부터 유래된 비닐 말단기를 가진  $\omega$ -불포화 중합체가 형성된다(실시예 17 내지 19, 27, 28 참조). 청구된 방법의 개시된 조건하에서, 주쇄로부터 수소원자의 제거는  $\alpha$ -치환된 단량체 단위로부터는 일어날 수 없고, 단지 단일치환된 단량체 단위로부터 일어날 수 있다. 이것은 화학식 9의 라디칼을 생성하며 이는 하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이 단편화된다.

반응식 3



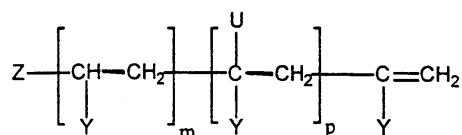
이로써, 단일치환된 비닐 단량체로부터 유래된 말단기를 가진 거대단량체가 수득된다. 이는 유일하게  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체로부터 유래된 말단기를 가진  $\omega$ -불포화 중합체가 개시되어 있는 국제 특허 출원 공개 제97/31030호와는 대조되는 것이다.

또한, 하나 이상의  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체(들)로부터 공중합체를 제조하는 실시예에서, 형성된  $\omega$ -불포화 중합체의 순도는 사용되는  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체(들)의 상대량에 좌우된다(실시예 17 내지 19 참조).  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체 단위의 상대량이 중합체 사슬에서 증가함에 따라, 주쇄의 수소원자 제거 가능성은 적어진다. 이것은 중합체의 분자량을 증가시키는 효과를 가지며, 그러한 효과는 데드(dead)중합체를 유발하는 종결 과정에 진행 라디칼이 관련될 가능성을 증가시키기 때문에, 결국 형성된 거대단량체의 순도가 감소된다.

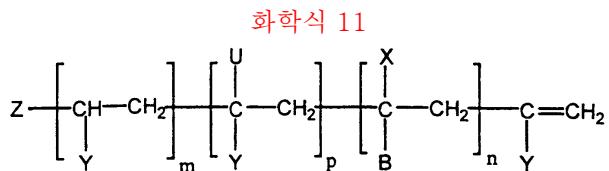
단일치환된 비닐 단량체(들) 및  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체(들)로 구성된 공중합체에 있어서, 공중합체 거대단량체의 순도는  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체(들)의 상대량에 의해 영향을 받을 수 있다.  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체(들)의 비율이 감소됨에 따라, 공중합체 거대단량체의 순도는 증가한다.

이 방법의 연장에서, 상기 개시된 조건을 사용하여, 단일치환된 비닐 단량체를 기본으로 한 1 종의 비닐 말단기를 함유하는 하기 화학식 10의  $\omega$ -불포화 단일중합체를 제조할 수 있다.

화학식 10



이 방법의 또 다른 연장에서, 유일하게 단일치환된 비닐 단량체로부터 유래된 비닐 말단기를 갖는, 하나의 단일치환된 비닐 단량체 및 하나 이상의  $\alpha$ -치환된 비닐 단량체로 구성된 하기 화학식 11의  $\omega$ -불포화 공중합체를 제조할 수 있다.



화학식 1의 거대단량체는 블록 및 그래프트 공중합체의 합성에 적용된다. 이러한 용도의 예는 미국 특허 제5,362,826호 및 국제 특허 출원 공개 제96/15157호 참조. 연속적인 거대단량체 및 블록 또는 그래프트 공중합체 합성을 위한 "단일 용기(one-pot)" 방법도 본 발명의 범위내에 포함된다.

### 실시예

#### 일반적 실험 조건:

모든 경우에서, 사용 직전에 단량체를 정제(저해제를 제거)하고 플래시 증류하였다. 개시제의 양은 총 단량체 양을 기준으로 하여 계산되었다. 앰플에서 중합을 수행하기 위하여, 동결-배기-용해 사이클을 반복함으로써 탈기를 수행하였다. 일단 탈기가 완료되면, 앰플을 진공하에 화염 밀봉하고 특정한 온도에서 특정한 시간 동안 오일 배쓰에 완전히 침액시켰다. 진공하에 휘발성 물질을 제거함으로써 모든 반응 혼합물을 준비하였다. 회분 반응기에서 마이크로파 조사하에서 가열을 수행하였다 (장치의 설명에 대해서는 문헌 [Rainor, K.D., Strauss, C.R., Thorn, T.S., 및 Trainor, R.W. PCT-AU94-00659, 1994; Rainor, K.D., Strauss, C.R., Trainor, R.W., 및 Thorn, T.S., *J.Org.Chem.*, 60, 2456, (1995)] 참조). 다른 언급이 없는 한, % 전환율은 중량을 기준으로 계산되었다.

중합체 및 그래프트 공중합체의 구조는 적절한 크로마토그래피 및 분광분석 방법을 사용하여 확인하였다. 중합체의 분자량 및 분자량 분포 (다분산도)를 입증하기 위하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하였다. 다른 규정이 없는 한, 차동 대기 굴절계 및  $10^6, 10^5, 10^4, 10^3, 500$  및  $100 \text{ \AA}$  울트라스티라겔 (Ultrastyragel) 컬럼이 장착된 워터스 어쏘시에이트 (Waters Associates) 액체 크로마토그래피를 사용하였다. 용리제로서 테트라히드로푸란 (1.0 mL/분의 유속)을 사용하였다. 분자량은 폴리스티렌 당량으로 제공되었다. 용어 Mn, Mw 및 Mw/Mn (PD)는 각각 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량 및 다분산도를 나타낸다. 거대단량체 순도는 하기 식으로 계산되었다:

$$[1 - ( | \text{Mn (계산치)} - \text{Mn (실측치)} | / \text{Mn (실측치)} )] \times 100 \%$$

Mn (실측치)는 GPC 측정에 의해 얻어진 Mn 이다.

Mn (계산치)는 중합체의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼으로부터 결정된다.

폴리(아크릴산) 거대단량체는 폴리(아크릴산) 거대단량체를 다음과 같이 메틸화함으로써 그의 폴리(메틸 아크릴레이트) 유도체로 특징화된다.

영(Young)의 반응기에서, 폴리(아크릴산) 거대단량체를 메탄올 (4mL/0.1g)에 용해시켰다. 이어서, (메탄올 중 25 중량%의) 수산화 테트라메틸암모늄 (1.1 몰 당량) 및 요오드화 메틸 (2 몰 당량)을 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고  $100^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 동안 가열하였다. 반응 혼합물을 증발 건조시키고, 잔류물을 에틸아세테이트에 용해시켰다. 유기 용액을 물 및 염화나트륨 포화 수용액으로 세척한 다음, 무수 황산 마그네슘 상에서 건조시켰다. 유기 용액을 증발시켜 오일상 잔류물로서 폴리(메틸 아크릴레이트)를 수득하였다.

다른 언급이 없는 한, 거대단량체의  $^{13}\text{C-NMR}$  및  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼은 듀테로클로로포름에서 시행되었다. 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체에 대한  $^1\text{H-NMR}$  화학적 이동 데이터는 다른 언급이 없는 한 다음과 같다;

$^1\text{H-NMR} (\text{CDCl}_3)$  : 86.3 및 5.55, br s, 2H, 비닐기의 H; 4.0, br s, 2H,  $\text{OCH}_2$ .

하기 실시예에서,

VAZO(등록상표) 52는 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)이고;

VAZO(등록상표) 67은 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)이고;

VAZO(등록상표) 88은 1,1'-아조비스(시아노시클로헥산)이다.

VR110은 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄)이고 VR160은 아조부탄이다.

### 실시예 1

회분 중합 조건하에서 고전환율로 폴리(부틸 아크릴레이트)(BA) 거대단량체 (macro)의 제조

부틸 아크릴레이트 (1 g), n-부틸 아세테이트 (9 g) 및 VR160 (100 ppm)을 포함하는 반응 혼합물을 각각의 6 개 앰플에 넣었다. 용액을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 지시된 시간 동안 150 °C에서 가열하였다.

[표 1]

150 °C에서 VR160 (100 ppm)을 사용한 n-부틸 아세테이트 (10 중량% BA) 중의 BA 거대단량체						
항목	시간 (시)	Mn	Mw	PD	% 전환율	거대단량체 순도
1	0.5	1942	4189	2.16	28	>90%
2	1.5	1655	3141	1.90	37	>90%
3	2.5	1670	3082	1.85	51	>90%
4	4	1633	2938	1.80	67	>90%
5	6	1591	2812	1.77	75	>90%
6	8	1557	2749	1.77	79	>90%

### 실시예 2

회분 중합 조건하에서 고전환율로 폴리스티렌(STY) 거대단량체의 제조

스티렌 (0.5 g), n-아밀 아세테이트 (9 g) 및 VR160 (1000 ppm)의 반응 혼합물을 앰플에 넣었다. 용액을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 7 시간 동안 170 °C에서 가열하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (아세톤-d6) : δ 7.6-7.2, m, 5H, ArH; 5.2 및 4.8, br s, 2H, 비닐기의 H.

[표 2]

170 °C, nAmAc 중에서 VR160 (1000 ppm)을 사용한 고전화율의 Sty 거대단량체 (5 중량% 단량체)						
항목	시간 (시)	Mn	Mw	PD	%전환율	거대단량체 순도
1	7	3092	5928	1.92	99	>90%

### 실시예 3

회분 중합 조건하에서 마이크로파 반응기를 사용한 폴리(비닐 벤조에이트) (VBz) 거대단량체의 제조

N,N-디메틸포름아미드 (90 g) 및 쿠멘 히드로퍼옥시드(1000 ppm) 중의 비닐 벤조에이트 (10 g)의 모액을 반응기에 넣고 마이크로파 조사하에 30분 동안 220 °C로 가열하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (아세톤-d6) : δ 8.0–7.5, m 및 7.4–6.9, m, 5H, ArH; 5.5–5.4 및 5.35–5.1, br s, 비닐기의 H 및 주쇄 메틴.

[표 3]

220 °C에서 DMF 중의 10 중량% 단량체와 쿠멘 히드로퍼옥시드 (1000 ppm)로부터 VBz 거대단량체의 제조						
항목	시간 (분)	Mn	Mw	PD	%전환율	거대단량체 순도
1	30	908	1243	1.37	14.3	>50% <sup>1</sup>

<sup>1</sup>: 비닐기의 H와 주쇄 메틴과의 시그널 중첩으로 인해, 거대단량체 순도의 정확한 계산이 불가능하다.

#### 실시예 4

회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조 – 거대단량체 순도의 개시제 농도에 대한 의존관계

항목 1 및 2:

부틸 아크릴레이트 (0.5 g), 톨루엔 (9.2 g) 및 VAZO(등록상표) 88 (9000 ppm)을 포함하는 반응 혼합물을 각각의 2 개의 앰플에 넣었다. 용액을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 110 °C에서 지시된 시간 동안 가열하였다.

항목 3:

n-부틸 아크릴레이트 (0.5 g), 톨루엔 (10 g) 및 VAZO(등록상표) 88 (100 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 용액을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 110 °C에서 70분 동안 가열하였다.

[표 4]

110 °C에서 개시제 VAZO(등록상표) 88을 사용한 톨루엔 (5 중량% 단량체) 중 BA 중합						
항목	시간 (분)	개시제 (ppm)	Mn	PD	% 전환율	거대단량체 순도
1	10	9000	2056	1.70	8.6	~75%
2	40	9000	2131	1.73	36.2	~75%
3	70	100	2281	1.69	3	>90%

#### 실시예 5

회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조 – 거대단량체 순도에 대한 전환율의 영향

부틸 아크릴레이트 (1 g), n-부틸 아세테이트 (3 g) 및 VR110 (400 ppm)을 포함하는 반응 혼합물을 4 개의 앰플에 각각 넣었다. 앰플을 탈기시키고, 밀봉하고 150 °C에서 지시된 시간 동안 가열하였다.

[표 5]

폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 순도에 대한 전환율의 영향						
항목	시간 (분)	Mn	Mw	PD	% 전환율	거대단량체 순도

1	5	4595	11,454	2.49	28.3	>95%
2	10	4087	10,322	2.53	49.4	>95%
3	15	3862	9965	2.58	58.3	>95%
4	25	3746	9810	2.62	72.3	>95%
5	40	3538	9749	2.76	82.2	>95%

### 실시예 6

마이크로파 반응기내 회분 중합 조건하에서 폴리(메틸 아크릴레이트) (MA) 거대단량체의 제조

N,N-디메틸포름아미드 (44.6 g) 및 쿠멘 히드로퍼옥시드 (100 ppm) 중의 메틸 아크릴레이트 (15 g)의 모액을 반응기내에 넣고, 마이크로파 조사하에 20분 동안 240 °C로 가열하였다.

<sup>1</sup>H-NMR : 86.2 및 5.55, br s, 2H, 비닐기의 H; 3.65, br s, 3H, OCH<sub>3</sub>.

### [표 6]

240 °C에서 쿠멘 히드로퍼옥시드 (100 ppm)을 사용한 DMF (25 중량% MA) 중에서의 MA 중합						
항목	시간 (분)	Mn	PD	% 전환율	압력 (MPa)	거대단량체 순도
1	20	1092	2.71	58	0.72	>90%

### 실시예 7

회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조 – 수 평균 분자량에 미치는 반응 온도의 영향

항목 1:

부틸 아크릴레이트 (1 g), n-부틸 아세테이트 (3 g) 및 VR110 (400 ppm)을 포함하는 반응 혼합물을 앰플에 넣었다. 앰플을 탈기시키고, 밀봉하고 150 °C에서 지시된 시간 동안 가열하였다.

항목 2 – 4:

n-부틸 아세테이트 (44.6 g) 및 쿠멘 히드로퍼옥시드 (100 ppm) 중의 부틸 아크릴레이트 (15 g)의 모액을 반응기에 넣고, 마이크로파 조사하에 지시된 시간 동안 지시된 온도로 가열하였다.

### [표 7]

쿠멘 히드로퍼옥시드 또는 VR110을 사용한 nBuAc (25 중량%) 중에서의 BA 중합							
항목	온도 °C	시간 (분)	Mn	PD	% 전환율	압력 (MPa)	거대단량체 순도
1	150	20	3677	2.58	70	-	>95%
2	200	20	1810	2.49	94	4.5	>90%
3	220	15	1460	2.70	87	0.6	>95%
4	240	20	1303	1.83	100	0.3	>85%

### 실시예 8

## 회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조 - 각종 용매중에서 수행되는 중합

지시된 용매 (44.6 g) 및 쿠멘 히드로퍼옥시드 (100 ppm) 중의 부틸 아크릴레이트 (15 g)의 모액을 반응기에 넣고, 마이크로파 조사하에 지시된 시간 동안 220 °C로 가열하였다.

[표 8]

쿠멘 히드로퍼옥시드 (100 ppm)를 사용한 BA 중합 (25 중량% BA)							
항목	용매	시간 (분)	Mn	PD	% 전환율	압력 (MPa)	거대단량체 순도
1	nBuAc	15	1459	2.70	87	0.6	100%
2	NMF <sup>1</sup>	20	1303	1.83	71	1.7	>95%
3	DMF	15	1460	2.70	87	0.6	>95%
4	nBuOH <sup>2</sup>	20	1163	1.78	96	0.11	>90%

<sup>1</sup>: N-메틸포름아미드

<sup>2</sup>: n-부탄올

## 실시예 9

회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조 - 반응 온도 및 단량체 농도에 대한 거대단량체 순도의 의존관계

80 °C에 대하여:

부틸 아크릴레이트 (0.5 g), 툴루엔 (10 g) 및 VAZO(등록상표) 52 (100 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 90분 동안 80 °C로 가열하였다.

60 °C에 대하여:

부틸 아크릴레이트 (0.3 g), 툴루엔 (10 g) 및 VAZO(등록상표) 52 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 3 시간 동안 60 °C로 가열하였다.

[표 9]

툴루엔 및 VAZO(등록상표) 52 (200 ppm) 중에서의 BA						
항목	[단량체] 중량	온도 °C	Mn	PD	% 전환율	거대단량체 순도
1	1.5	80	1756	1.96	6.4	>95%
2	4.5	60	26,579	1.77	10	~60%

이 결과는 또한 거대단량체 순도에 미치는 중합체 분자량의 영향을 나타낸다. 반응 사슬 길이가 길수록 부반응(예, 불순물 형성)이 일어날 기회가 많아진다.

## 실시예 10

회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조 - 단량체 농도에 대한 수평균 분자량의 의존관계

25, 40, 60, 80 및 100 중량% 단량체 농도를 갖는 n-부틸 아세테이트 중의 부틸 아크릴레이트에 대해 각각 2 개씩의 앰플을 제조하였다. 앰플에 VR110 (100 ppm)을 첨가하였다. 앰플을 탈기시키고, 밀봉하고 150 °C에서 10분 및 20분 동안 가열하였다.

[표 10]

150 °C에서 개시제로서 100 ppm VR110을 사용한, 상이한 단량체 농도에서의 BA의 회분 종합							
항목	[BA] (중량%)	반응시간 (분)	온도 (°C)	Mn	PD	% 전환율	거대단량체 순도
1	25	10	150	2358	2.39	35	>90%
2	"	20	"	1977	2.39	65	>90%
3	40	10	150	6383	2.55	71	>90%
4	"	20	"	4489	2.95	82	>90%
5	60	10	150	10,355	2.67	>90%	>90%
6	"	20	"	10,512	2.50	>90%	>90%
7	80	10	150	13,135	3.75	73	>80%
8	"	20	"	13,923	3.32	96	>80%
9	100	10	150	14,822	4.66	63	>70%
10	"	20	"	16,332	3.99	67	>70%

### 실시예 11

회분 종합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조 – 단량체 농도에 대한 수 평균 분자량의 의존관계

25, 40, 60, 80 및 100 중량% 단량체 농도를 갖는 n-부틸 아세테이트 중의 부틸 아크릴레이트에 대해 각각 2 개씩의 앰플을 제조하였다. 앰플에 디-t-부틸 퍼옥시드 (100 ppm)을 첨가하였다. 앰플을 탈기시키고, 밀봉하고 170 °C에서 10분 및 20분 동안 가열하였다.

[표 11]

170 °C에서 개시제로서 100 ppm의 디-t-부틸 퍼옥시드를 사용한, 상이한 단량체 농도에서의 BA의 회분 종합							
항목	[BA] (중량%)	반응시간 (분)	온도 (°C)	Mn	PD	% 전환율	거대단량체 순도
1	25	10	170	2094	2.38	66	>90%
2	"	20	"	1974	2.37	74	>90%
3	40	10	170	3357	3.6	96	>90%
4	"	20	"	3396	5.2	~ 100	>90%
5	60	10	170	4445	4.0	~ 100	>90%
6	"	20	"	4400	5.18	~ 100	>90%
7	80	10	170	4785	7.46	99	>90%
8	"	20	"	5877	6.74	~ 100	>90%
9	100	10	170	6641	7.23	83	>90%
10	"	20	"	7257	7.3	85	>90%

### 실시예 12

폴리아크릴레이트 거대단량체의 제조 – 온도에 대한 분지도의 의존관계

항목 1:

부틸 아크릴레이트 (1 g), n-부틸 아세테이트 (3 g) 및 VR110 (400 ppm)을 포함하는 반응 혼합물을 앰플에 넣었다. 앰플을 탈기시키고, 밀봉하고 10분 동안 150 °C에서 가열하였다.

항목 2:

N,N-디메틸포름아미드 (44.6 g) 및 쿠멘 히드로퍼옥시드 (100 ppm) 중의 메틸 아크릴레이트 (15 g)의 모액을 반응기에 넣고, 마이크로파 조사하에 20분 동안 240 °C로 가열하였다.

[표 12]

상이한 온도에서 제조된 아크릴레이트 거대단량체의 분지도						
항목	단량체 및 농도	온도 (°C)	Mn	PD	% 전환율	분지점 수/거대 단량체
1	25 중량% BA	150	4087	2.53	50	1.4
2	25 중량% MA	240	1092	2.71	58	0.3

실시예 13

폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조 – 단량체 농도에 대한 분지도의 의존관계

항목 1:

부틸 아크릴레이트 (1.28 g), n-부틸 아세테이트 (8.87 g) 및 VR160 (1000 ppm)을 포함하는 반응 혼합물을 앰플에 넣었다. 앰플을 탈기시키고, 밀봉하고 16 시간 동안 150 °C에서 가열하였다.

항목 2 – 6:

실시예 12 (항목 2) 및 실시예 10 (항목 3 – 6)에서와 같이 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체를 제조하였다.

[표 13]

nBuAc 중, 150 °C에서 VR110을 사용하여 제조된 BA 거대단량체						
항목	%전환율	BA 농도 (중 량%)	Mn	PD	거대단량체 순도	분지점 수
1	8	13	1802	1.68	>95%	0.9
2	50	25	4087	2.53	>95%	1.4
3	82	40	4469	2.90	>90%	2.0
4	90	60	10,512	2.50	>90%	3.8
5	96	80	13,923	3.32	>90%	4.2
6	67	100	16,332	3.99	>90%	4.8

실시예 14

폴리아크릴레이트 거대단량체의 제조 – 전환율에 대한 분지도의 의존관계

실시예 5에서와 같이 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체를 제조하였다.

[표 14]

VR110을 사용하여 150 °C, 25 중량% BA, nBuAc 중에서 제조된 BA 거대단량체					
항목	% 전환율	Mn	PD	거대단량체 순도	분지점 수
1	50	4087	2.53	>95%	1.4
2	82	3538	2.76	>95%	1.8

### 실시예 15

아크릴레이트 거대단량체의 제조 - 공단량체 비율에 대한 분지도의 의존관계

#### 항목 1:

부틸 아크릴레이트 (0.13 g), 스티렌 (0.94 g), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

#### 항목 2:

부틸 아크릴레이트 (1.15 g), 스티렌 (0.1 g), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (아세톤-d6) : 87.4-6.95, br m, 5H, ArH; 6.15 및 5.5, br s, 2H, BMA 비닐기의 H; 5.3 및 5.05, br s 2H, AMS 비닐기의 H; 4.0, br s, 2H, OCH<sub>2</sub>.

#### 항목 3:

실시예 12에서와 같이 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체를 제조하였다.

[표 15]

200 ppm VR110을 사용하여 nBuAc 중에서, 150 °C에서 40분 동안 제조된 BA/Sty 거대단량체							
항목	단량체 농도 (중량%)	BA/Sty	Mn	PD	% 전환율	% Sty 혼입율	분지점 수/거대단량체
1	10.6	1/10	6343	2.05	20	63	0.2 <sup>1</sup>
2	12	10/1	2340	2.62	18	23	0.54 <sup>1</sup>
3	25	100	3538	2.76	82	-	0.9

<sup>1</sup>: 단지 BA 단위로부터 분지된 것을 기준으로 함. 스티렌으로부터의 분지점은 <sup>13</sup>C-NMR에 의해 결정되지 않는다.

### 실시예 16

관능기를 갖는 공중합체 거대단량체의 제조 - 공단량체 비율에 대한 분지도의 의존관계

#### 항목 1:

부틸 아크릴레이트 (0.64 g), 히드록시에틸 아크릴레이트 (0.58 g) (HEA), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

#### 항목 2:

부틸 아크릴레이트 (1.15 g), 히드록시에틸 아크릴레이트 (0.17 g), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

<sup>1</sup>H-NMR : 86.25–6.15, br m, 1H, 비닐기의 H; 5.65–5.5, br s, H, 비닐기의 H; 3.9–4.4, br s, OCH<sub>2</sub>; 3.9–3.55, br s, HOCH<sub>2</sub>.

#### 항목 3:

실시예 12에서와 같이 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체를 제조하였다.

**[표 16]**

nBuAc 중, 150 °C에서 200 ppm VR110을 사용하여 40분 동안 제조된 BA/HEA 거대단량체							
항목	단량체 농도 (중량%)	BA/HEA	Mn	PD	% 전환율	% HEA 혼입율	분자점 수/거대단 량체
1	12	1/1	3824	2.33	59	57	2
2	12.8	10/1	2495	2.03	65	12	1.2
3	25	100% BA	1950	2.30	65	-	0.9

#### 실시예 17

관능기를 갖는 공중합체 거대단량체의 제조 – 단량체/공단량체의 비율에 대한 거대단량체 순도의 의존관계

#### 항목 1 및 2:

부틸 아크릴레이트 (1.28 g), 글리시딜 메타크릴레이트 (0.15 g) (GMA), n-부틸 아세테이트 (6.9 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 각각 2 개의 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 10분 및 40분간 가열하였다.

#### 항목 3 및 4:

부틸 아크릴레이트 (0.64 g), 글리시딜 메타크릴레이트 (0.71 g), n-부틸 아세테이트 (5.0 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 각각 2 개의 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 10분 및 40분간 가열하였다.

<sup>1</sup>H-NMR : 86.25–6.15, br m, 비닐기의 H; 5.65–5.5, br m, 비닐기의 H; 4.5–4.15, br m, OCH<sub>2</sub>; 4.1–3.65, br m, OCH<sub>2</sub>; 3.25, br s, CHO; 2.85, br s, CHO; 2.6, br s, CHO.

**[표 17]**

nBuAc 중, 150 °C에서 VR110 (200 ppm)을 사용한 BA/GMA의 고온 중합							
항목	시간 (분)	BA/GMA	Mn	PD	% 전환율	%GMA 혼입율	거대단량체 순도
1	10	10/1	3311	2.36	43	11	>95%

2	40	10/1	2687	2.31	69	8	>95%
3	10	1/1	19,774	1.72	14	68	~35%
4	40	1/1	20,244	1.82	35	68	~35%

### 실시예 18

공중합체 거대단량체의 제조 - 단량체/공단량체의 비율에 대한 거대단량체 순도의 의존관계

#### 항목 1:

부틸 아크릴레이트 (1.0 g),  $\alpha$ -메틸스티렌 (AMS)(0.1 g), n-부틸 아세테이트 (10.7 g) 및 VR-110 (100 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

#### 항목 2:

부틸 아크릴레이트 (0.5 g), AMS (0.46 g), n-부틸 아세테이트 (9.0 g) 및 VR-110 (100 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

#### 항목 3:

부틸 아크릴레이트 (0.3 g), AMS (0.69 g), n-부틸 아세테이트 (8.92 g) 및 VR-110 (100 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (아세톤-d6): 87.4–7.4, br m, 5H, ArH; 5.65–5.4, br m, 1H, 비닐기의 H; 4.25–3.8, br m,  $\text{OCH}_2$ ; 3.8–3.1, br m,  $\text{OCH}_2$ .

#### 항목 4:

부틸 아크릴레이트 (1.0 g), n-부틸 아세테이트 (9.0 g) 및 VR-110 (100 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

### [표 18]

nBuAc 중, 150 °C에서 VR110 (100 ppm)을 사용하여 여러 AMS 비율에서 (10 중량% 총 단량체) BA/AMS의 고온 중합								
항목	BA/AMS	%AMS	Mn	Mw	PD	%전환율	%AMS 혼입율	거대단량체 순도
1	10/1	10	3126	5021	1.61	6	23	>90%
2	1/1	50	5721	9707	1.70	4	45	~65%
3	2/5	71	6240	10,343	1.66	1	55	~40%
4	100% BA	0	1846	3343	1.81	45	-	>90%

### 실시예 19

관능기를 갖는 공중합체 거대단량체의 제조 - 단량체/공단량체의 비율에 대한 거대단량체 순도의 의존관계

#### 항목 1:

부틸 아크릴레이트 (1.28 g), 메틸 메타크릴레이트 (0.1 g) (MMA), n-부틸 아세테이트 (14.9 g) 및 VR-110 (100 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

항목 2:

부틸 아크릴레이트 (0.5 g), 메틸 메타크릴레이트 (0.39 g), n-부틸 아세테이트 (8.9 g) 및 VR-110 (100 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

항목 3:

부틸 아크릴레이트 (0.3 g), 메틸 메타크릴레이트 (0.59 g), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (100 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

<sup>1</sup>H-NMR : 86.25-6.1, br m, 비닐기의 H; 5.55-5.45, br m, 비닐기의 H; 4.2-3.85, br m, OCH<sub>2</sub>; 3.65-3.5, br m, OCH<sub>3</sub>.

항목 4:

실시예 18에서와 같이 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체를 제조하였다.

[표 19]

nBuAc 중, 150 °C에서 VR110 (100 ppm)을 사용하여 여러 MMA 비율에서 (10 중량% 총 단량체) BA/MMA의 고온 중합								
항목	BA/MMA	%MMA	Mn	Mw	PD	%전환율	%MMA 흔입율	거대단량체 순도
1	10/1	10	1592	3221	2.02	35	13	>95%
2	1/1	50	5501	10346	1.88	19	55	~45%
3	1/10	91	10446	26231	2.51	5	82	~27%
4	100% BA	0	1846	3343	1.81	45	–	>90%

실시예 20

회분 마이크로파 조건하에서 폴리(아크릴산) 거대단량체의 제조

N,N-디메틸포름아미드 (96g) (DMF) 및 쿠멘 히드로퍼옥시드 (750 ppm) 중의 아크릴산 (5g)(AA)의 모액을 반응기에 넣고, 마이크로파 조사하에 20분 동안 240 °C로 가열하였다.

[표 20]

240 °C에서 쿠멘 히드로퍼옥시드 (750 ppm)을 사용하여 DMF 중 4.8 중량% 단량체에서의 AA 거대단량체의 제조						
항목	시간(분)	Mn	Mw	PD	% 전환율	거대단량체 순도
1	20	399 <sup>1</sup>	532	1.34	96.7	>80%

<sup>1</sup>: 폴리(메틸 아크릴레이트) 유도체로서 특징화됨

실시예 21

회분 마이크로파 조건하에서 폴리(아크릴산) 거대단량체의 제조

물 (100g) 및 t-부틸 히드로퍼옥시드 (90,000 ppm, 이 양은 1 시간의 반응 시간 후에 약 750 ppm의 개시제가 소모되도록 선택됨) 중의 아크릴산 (5g)의 모액을 두꺼운 벽을 가진 반응기에 넣고, 용액을 탈기시키고 60분 동안 150 °C로 가열하였다.

[표 21]

150 °C에서 t-부틸 히드로퍼옥시드 (90,000 ppm)를 사용하여 수중 4.8 중량% 단량체에서의 AA 거대단량체의 제조						
항목	시간(분)	Mn	Mw	PD	% 전환율	거대단량체 순도
1	60	3458 <sup>1</sup>	16,660	4.8	97.8	>75%

<sup>1</sup>: 폴리(메틸 아크릴레이트) 유도체로서 특징화됨

### 실시예 22

회분 마이크로파 조건하에서 폴리(아크릴산) 거대단량체의 제조

N,N-디메틸포름아미드 (96g) 및 VR-110 (750 ppm) 중의 아크릴산 (5g)의 모액을 두꺼운 벽을 가진 반응기에 넣고, 용액을 탈기시키고 30분 동안 150 °C로 가열하였다.

[표 22]

150 °C에서 VR-110 (750 ppm)을 사용하여 DMF 중 4.8 중량% 단량체에서의 AA 거대단량체의 제조						
항목	시간(분)	Mn	Mw	PD	% 전환율	거대단량체 순도
1	30	835 <sup>1</sup>	1171	1.40	39.6	>70%

<sup>1</sup>: 폴리(메틸 아크릴레이트) 유도체로서 특징화됨

### 실시예 23

회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트/스티렌) 공중합체 거대단량체의 제조

부틸 아크릴레이트 (0.64 g), 스티렌 (0.52 g), n-부틸 아세테이트 (3.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 각각 3 개의 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 지시된 시간 동안 150 °C에서 가열하였다.

[표 23]

nBuAc 중, 150 °C에서 VR-110 (200 ppm)을 사용하여 (20 중량% 단량체)에서의 BA/Sty (1:1)의 고온 중합					
항목	시간 (분)	Mn	PD	% 전환율	% Sty 혼입율
1	10	16,487	1.79	9	-
2	20	16,970	1.78	14.5	-
3	40	15,839	1.73	20.5	60

### 실시예 24

회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트/스티렌) 공중합체 거대단량체의 제조

항목 1:

부틸 아크릴레이트 (0.64 g), 스티렌 (0.52 g), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

항목 2:

부틸 아크릴레이트 (1.15 g), 스티렌 (0.1 g), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

항목 3:

부틸 아크릴레이트 (0.13 g), 스티렌 (0.94 g), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

**[표 24]**

nBuAc 중, 150 °C에서 VR-110 (200 ppm)을 사용한 BA/Sty의 고온 중합						
항목	[단량체] 중량%	BA/Sty	Mn <sup>1</sup>	PD	% 전환율	% Sty 훈입율
1	11.4	1/1	6343	2.05	20	60
2	12	10/1	2340	2.62	18	23
3	10.6	1/10	15,839	1.75	16	88

<sup>1</sup>: 모든 경우에서, 부틸 메타크릴레이트 (BMA) 및 AMS 이중결합이 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 검출되었다.

실시예 25

회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트/히드록시에틸 아크릴레이트) 공중합체 거대단량체의 제조

항목 1:

부틸 아크릴레이트 (1.15 g), 히드록시에틸 아크릴레이트 (0.17 g), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

항목 2:

부틸 아크릴레이트 (0.64 g), 히드록시에틸 아크릴레이트 (0.58 g), n-부틸 아세테이트 (8.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 40분간 가열하였다.

**[표 25]**

nBuAc 중, 150 °C에서 VR-110 (200 ppm)을 사용한 BA/HEA의 고온 중합						
항목	[단량체] 중량%	BA/HEA	Mn	PD	% 전환율	% HEA 훈입율
1	12.8	10/1	2495	2.03	59	12
2	12	1/1	3824	2.33	65	57

실시예 26

## 회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트/히드록시에틸 아크릴레이트) 공중합체 거대단량체의 제조

부틸 아크릴레이트 (0.64 g), 히드록시에틸 아크릴레이트 (0.58 g), n-부틸 아세테이트 (3.8 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 각각의 3 개의 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 지시된 시간 동안 가열하였다.

[표 26]

nBuAc 중, 150 °C에서 VR-110 (200 ppm)을 사용한 (20 중량% 단량체) BA/HEA (1:1)의 고온 중합					
항목	시간 (분)	Mn	PD	% 전환율	% HEA 혼입율 <sup>1</sup>
1	10	6763	1.61	48	-
2	20	8077	2.74	64	-
3	40	7631	3.06	68	58

<sup>1</sup> : HEA/[HEA+BA] × 100 으로 계산됨

## 실시예 27

## 회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트/메타크릴산) 공중합체 거대단량체의 제조

부틸 아크릴레이트 (1.28 g), 메타크릴산 (0.17 g)(MAA), n-부틸 아세테이트 (7.0 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 각각의 2 개의 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 10분 및 40분 동안 가열하였다.

[표 27]

nBuAc 중, 150 °C에서 VR-110 (200 ppm)을 사용한 (20 중량% 단량체) BA/MAA (5:1)의 고온 중합							
항목	시간(분)	Mn	Mw	PD	% 전환율	% MAA 혼입율	거대단량체 순도
1	10	3785	6106	1.61	19	66	>80%
2	40	3661	6127	1.67	64	65	>80%

## 실시예 28

## 회분 중합 조건하에서 폴리(부틸 아크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트) 공중합체 거대단량체의 제조

부틸 아크릴레이트 (1.28 g), 글리시딜 메타크릴레이트 (0.15 g), n-부틸 아세테이트 (6.9 g) 및 VR-110 (200 ppm)의 혼합물을 각각 2 개의 앰플에 넣었다. 반응 혼합물을 탈기시키고, 앰플을 밀봉하고 150 °C에서 10분 및 40분 동안 가열하였다.

[표 28]

nBuAc 중, 150 °C에서 VR-110 (200 ppm)을 사용한 (17 중량% 단량체) BA/GMA (10:1)의 고온 중합							
항목	시간(분)	Mn	Mw	PD	% 전환율	% GMA 혼입율	거대단량체 순도
1	10	3311	7825	2.36	43	11	>95%
2	40	2687	6211	2.31	69	8	>95%

실시예 29

회분 마이크로파 조건하에서 저분자량 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조

N,N-디메틸포름아미드 (100 g) 및 쿠멘 히드로퍼옥시드 (100 ppm) 중의 부틸 아크릴레이트 (5 g)의 모액을 반응기에 넣고, 마이크로파 조사하에 20분 동안 240 °C로 가열하였다.

[표 29]

240 °C에서 쿠멘 히드로퍼옥시드 (100 ppm)을 사용하여 DMF 중 4.8 중량% 단량체에서의 BA 거대단량체의 제조						
항목	시간 (분)	Mn	Mw	PD	% 전환율	거대단량체 순도
1	20	667	806	1.21	40.6	~40%

실시예 30

회분 마이크로파 조건하에서 저분자량 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조

N,N-디메틸포름아미드 (100 g) 및 쿠멘 히드로퍼옥시드 (100 ppm) 중의 부틸 아크릴레이트 (1.6 g)의 모액을 반응기에 넣고, 마이크로파 조사하에 20분 동안 240 °C로 가열하였다.

[표 30]

240 °C에서 20분 동안 쿠멘 히드로퍼옥시드(200 ppm)을 사용하여 DMF 중에서의 (1.5 중량% 단량체)BA 중합					
반응 시간	Mn	Mw	PD	%전환율	거대단량체 순도
20분	557	694	1.25	32.2	>60%

실시예 31

폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체를 사용한 폴리(부틸 아크릴레이트)-그래프트-메틸 아크릴레이트의 제조

1. 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체의 제조

교반기, 응축기, 질소 유출입관을 포함하는 3구 둥근바닥 플라스크에 n-아밀 아세테이트 (160 mL)를 첨가하였다. 40분 동안 질소 가스를 용매 중으로 베블합으로써 탈기시켰다. 반응기를 150 °C로 하고 n-부틸 아크릴레이트 (20 g, 0.2 몰)을 첨가하였다. VR-160 개시제 (18 mg)를 첨가하기 전에 추가로 5분간 계속 탈기한 다음, 질소 흐름을 용매 수준 이상으로 올렸다. 추가로 8 시간 동안 서서히 환류시켰다. 휘발성 물질을 진공하에 제거하여 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체를 수득하였다 (19 g, 95%); Mn 2250, PD 2.07.

2. 폴리(부틸 아크릴레이트)-그래프트-메틸 아크릴레이트의 제조

교반기, 응축기, 질소 유출입관 및 열전기쌍이 장착된 100 mL 반응기에 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체 (5 g), 아세톤 (20 g) 및 메틸 아크릴레이트 (24.5 g)의 초기 충진물을 첨가하였다. 혼합물을 40분 동안 질소 기포에 의해 탈기시켰다. 혼합물을 서서히 환류시키고, 아세톤 (1 g) 중의 VAZO(등록상표)-52 (119 mg)의 두번째 용액을 첨가하였다. 15분 후에 반응 혼합물이 점성화되고, 추가 분량의 아세톤 (20 mL)을 교반하에 첨가하였다. 반응 혼합물을 총 2 시간 동안 환류시켰다. 추가 분량의 아세톤 (5 mL)을 첨가한 다음, 아세톤 (1 g) 중 VAZO(등록상표)-52 (19 mg)의 용액을 첨가하였다. 환류

하에 추가 2 시간 후에 아세톤 (1 g) 중의 VAZO(등록상표)-67 (10 mg)의 용액을 첨가하고, 혼합물을 3 시간 동안 더 환류하였다. 휘발성 물질을 진공하에 제거하여 연질 유리질의 고체 (32 g)를 수득하였다. Mn 127,705; PD 2.77.  $^1\text{H-NMR}$  및 GPC 데이터는 폴리(부틸 아크릴레이트) 거대단량체가 소모되었음을 나타낸다.

### 실시예 32

#### 회분 중합 조건하에서 이소보르닐 아크릴레이트 거대단량체의 제조

이소보르닐 아크릴레이트 및 0.8%의 VAZO(등록상표)-88을 함유한 디클로로에탄의 50% 혼합물을 앰플에 넣고, 탈기시키고, 90 °C에서 48 시간 동안 가열하였다. 폴리(이소보르닐 아크릴레이트)의 거대단량체는 (THF 중의) GPC (Mn=9670)를 제공하였다.  $^1\text{H-NMR}$  (아세톤-d6) : 6.1 및 5.5, br s, 2H, 비닐기의 H.

### 실시예 33

이 실시예는 위축된 공급 조건하에서 부틸 아크릴레이트 거대단량체의 합성시 공급 시간이 미치는 영향을 설명한다. 하기 성분들을 가열 맨틀, 환류 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 교반기가 장착된 반응기에 넣었다:

#### 부분 1 중량부

에톡시 에틸프로피오네이트 (EEP) 300.0

#### 부분 2

부틸 아크릴레이트 800.0

에톡시 에틸프로피오네이트 900.0

#### VR-110 0.08

총 2000.08

부분 1을 반응기에 넣고, 15분간 용액내로 질소 기포를 버블링함으로써 탈산소시킨 다음, 질소 블랭킷하에 가열 환류시켰다. 부분 2를 플라스크에 넣고, 15분간 혼합물내로 질소 기포를 버블링함으로써 탈산소시켰다. 이어서, 혼합물을 표 31에 나타낸 바와 같이 3 개의 시간 간격으로 부분 1을 함유한 반응기에 첨가하였다.

### [표 31]

위축된 공급 조건하에 BA의 고온 중합에 있어서 공급 시간의 영향				
항목	공급 시간 (시)	% 전환율	Mn	PD
1	2	68	3667	2.12
2	4	90	3300	2.13
3	6	88	2612	1.96

### 실시예 34

이 실시예는 위축된 공급 조건하에서 부틸 아크릴레이트(BA) 거대단량체의 합성시 개시제 수준의 영향을 설명한다. 하기 성분들을 가열 맨틀, 환류 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 교반기가 장착된 반응기에 넣었다:

#### 부분 1 중량부

에톡시 에틸프로피오네이트 300.0

부분 2

부틸 아크릴레이트 800.0

에톡시 에틸프로피오네이트 900.0

VR-110 표 32에 나타냄

총 2000.08

부분 1을 반응기에 넣고, 15분간 용액내로 질소 기포를 버블링함으로써 탈산소시킨 다음, 질소 블랭킷하에 가열 환류시켰다. 부분 2를 플라스크에 넣고, 15분간 혼합물내로 질소 기포를 버블링함으로써 탈산소시켰다. 이어서, 혼합물을 4 시간에 걸쳐 부분 1을 함유하는 반응기에 첨가하였다.

**[표 32]**

위축된 공급 조건하에 BA의 고온 중합에 있어서 개시제 농도의 영향				
항목	개시제 농도	% 전환율	Mn	PD
1	100 ppm	90	3300	2.13
2	200 ppm	86	2828	1.80
3	300 ppm	83	2653	1.76
4	500 ppm	88	2507	1.69

실시예 35

이 실시예는 위축된 공급 조건하에서 부틸 아크릴레이트 거대단량체의 합성시 반응 온도의 영향을 설명한다. 하기 성분들을 가열 맨틀, 환류 응축기, 온도계, 질소 유입구 및 교반기가 장착된 반응기에 넣었다:

부분 1 중량부

용매 300.0

부분 2

단량체 800.0

용매 900.0

VR-110 0.08

총 2000.08

부분 1을 반응기에 넣고, 15분간 용액내로 질소 기포를 버블링함으로써 탈산소시킨 다음, 질소 블랭킷하에 가열 환류시켰다. 부분 2를 플라스크에 넣고, 15분간 혼합물내로 질소 기포를 버블링함으로써 탈산소시켰다. 이어서, 혼합물을 4 시간에 걸쳐 부분 1을 함유하는 반응기에 첨가하였다.

[표 33]

위축된 공급 조건하에서 BA 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 (EHA)의 고온 충합에 있어서 반응 온도의 영향						
항목	단량체	용매	온도 °C	% 전환율	Mn	PD
1	BA	EEP	162	90	3300	2.13
2	BA	아밀 아세테이트	147	70	4200	2.44
3	EHA	EEP	162	81	2157	1.40
4	EHA	아밀 아세테이트	147	76	2956	1.58