



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0069032
 (43) 공개일자 2014년06월09일

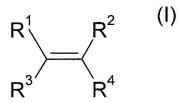
- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 4/10</i> (2006.01) <i>C08F 4/40</i> (2006.01)
 <i>C08F 293/00</i> (2006.01) <i>C08F 297/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7007911</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년08월30일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년03월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/066838</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/030261
 국제공개일자 2013년03월07일</p> <p>(30) 우선권주장
 11179291.7 2011년08월30일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 데-67056 루트비샤펜</p> <p>(72) 발명자
 헤세 파스칼
 독일 68163 만하임 발드파르크담 6
 플라이쉬만 스펜
 독일 67069 루트비히샤펜 오스트링 132
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 제어 라디칼 중합에 의한 중합체 제조

(57) 요약

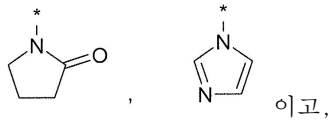
본 발명은 제어 자유-라디칼 중합에 의한 중합체의 제조 방법으로서, 이때 하기 일반식 (I):



[식 중,

R^1, R^2, R^3 은 H, C₁-C₄-알킬이고,

R^4 는 C(=O)OR⁵, C(=O)NHR¹⁵, C(=O)NR^{5,6}, OC(=O)CH₃, C(=O)OH, CN, 아릴, 헤테릴, C(=O)OR⁵OH, C(=O)OR⁵Si(OR⁵)₃, 할로젠, NHC(O)H, P(=O)(OR⁷)₂,



R^5 는 C₁-C₂₀-알킬이고,

R^{15} 는 C₁-C₂₀-알킬이고,

R^6 은 C₁-C₂₀-알킬이고,

R^7 은 H, C₁-C₂₀-알킬임]

의 하나 이상의 라디칼 중합가능 단량체의 중합이:

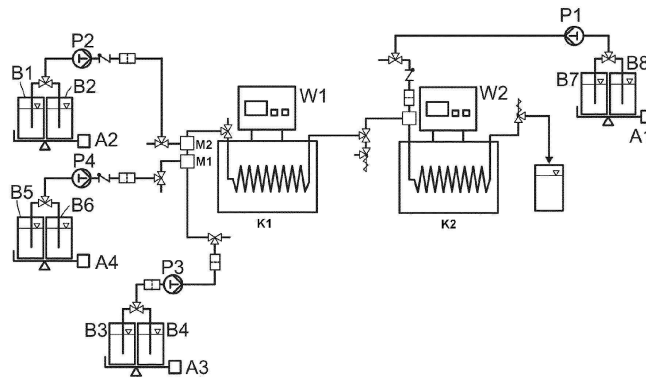
- Cu 를 Cu(0), Cu(I), Cu (II) 또는 이의 혼합물의 형태로 포함하는 하나 이상의 촉매,
- 유기 할로게나이드 또는 슈도할로게나이드의 군에서 선택되는 하나 이상의 개시제,
- 하나 이상의 리간드,
- 임의로는 하나 이상의 용매, 및
- 임의로는 하나 이상의 무기 할로게나이드 염

의 존재 하에 실행되며, 상기 방법이 하기 단계로 이루어지고:

- 촉매 a. 를 첨가하는 단계,
- 임의로는 일반식 (I) 의 단량체를 첨가하는 단계,
- 임의로는 용매 d. 를 첨가하는 단계,
- 리간드 c. 를 첨가하는 단계,
- 개시제 b. 를 첨가하는 단계,
- 일반식 (I) 의 단량체를 첨가하는 단계, 및
- 임의로는 무기 할로게나이드 염 e. 를 첨가하는 단계,

단, 일반식 (I) 의 단량체 적어도 일부의 첨가 단계 i), iv) 및 v) 의 마지막 직전 또는 직후에 실행되는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

벡커 플로리안

독일 68169 만하임 발트호프슈트라쎄 150

필바흐 클라우스

독일 67269 그윈슈타트 임 차운뤼켄 20

홍겐베르크 클라우스-디터

독일 69488 비르케나우 오르츠슈트라쎄 135

브리프 마르쿠스

독일 67117 림부르거호프 뒤르크하이머슈트라쎄 1
데

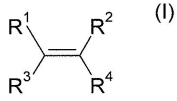
클라이너 마티아스

독일 68161 만하임 괴테슈트라쎄 14

특허청구의 범위

청구항 1

제어 자유-라디칼 중합에 의한 중합체의 제조 방법으로서, 이때 하기 일반식 (I):



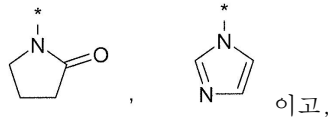
[식 중,

R^1 은 H, C₁-C₄-알킬이고,

R^2 는 H, C₁-C₄-알킬이고,

R^3 은 H, C₁-C₄-알킬이고,

R^4 는 C(=O)OR⁵, C(=O)NHR¹⁵, C(=O)NR⁵R⁶, OC(=O)CH₃, C(=O)OH, CN, 아릴, 헤테릴, C(=O)OR⁵OH, C(=O)OR⁵Si(OR⁵)₃, 할로젠, NHC(O)H, P(=O)(OR⁷)₂,



R^5 는 C₁-C₂₀-알킬이고,

R^{15} 는 C₁-C₂₀-알킬이고,

R^6 은 C₁-C₂₀-알킬이고,

R^7 은 H, C₁-C₂₀-알킬이고,

이때, 치환기 R^5 , R^6 , R^7 및 R^{15} 는 각각 임의의 위치에서 하나 이상의 헤테로원자에 의해 차단될 수 있고/있거나 (이들 헤테로원자의 수는 10 이하임), NR⁸R⁹, C(=O)NR⁸R⁹, C(=O)R¹⁰, C(=O)OR¹⁰, SO₃R¹⁰, CN, NO₂, C₁-C₂₀-알킬, C₁-C₂₀-알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로사이클, 헤테로원자 또는 할로젠에 의해 각각 임의의 위치에서, 5 회 이하 치환될 수 있고, 이때 이들은 마찬가지로, 상기 언급한 기에 의해 2 회 이하 치환될 수 있고,

R^8 , R^9 , R^{10} 은 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로, H, C₁-C₂₀-알킬, C₂-C₂₀-알케닐, C₂-C₂₀-알키닐, C₃-C₁₅-시클로알킬, 아릴임]

의 하나 이상의 자유-라디칼 중합가능 단량체의 중합이:

- a. Cu 를 Cu(0), Cu(I), Cu (II) 또는 이의 혼합물의 형태로 포함하는 하나 이상의 촉매,
- b. 유기 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어지는 균에서 선택되는 하나 이상의 개시제,
- c. 하나 이상의 리간드,
- d. 임의로는 하나 이상의 용매,
- e. 임의로는 하나 이상의 무기 할라이드 염

의 존재 하에 실행되며, 하기 단계를 포함하고:

- i) 촉매 a. 를 첨가하는 단계,
- ii) 임의로는 일반식 (I) 의 단량체를 첨가하는 단계,
- iii) 임의로는 용매 d. 를 첨가하는 단계,
- iv) 리간드 c. 를 첨가하는 단계,
- v) 개시제 b. 를 첨가하는 단계,
- vi) 일반식 (I) 의 단량체를 첨가하는 단계,
- vii) 임의로는 무기 할라이드 염 e. 를 첨가하는 단계,

단, 일반식 (I) 의 단량체 적어도 일부의 첨가가 단계 i), iv) 및 v) 의 마지막 직전 또는 직후에 실행되는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단량체 vi) 의 첨가가 연속적으로 또는 불연속적으로 실행되는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단량체 vi) 이 한꺼번에 또는 다수의 부분량으로 첨가되는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 a. 가 먼저 첨가된 후, 임의로는 일반식 (I) 의 단량체 및 /또는 용매 d. 가 첨가되고, 그 후 리간드 c., 개시제 b. 및 임의로는 무기 할라이드 염 e. 가 첨가되는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 리간드 c. 및 개시제 b. 가 동시에 첨가되는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 용매 d. 가 첨가되는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 여과, 침전, 이온 교환 또는 전기화학적 방법을 사용하는 구리 또는 구리 이온의 잔류 함량 감소에 의한 중합체의 정제가 중합 후 추가 단계로서 실행되는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 전이 금속-리간드 착물이 촉매로서 사용되는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬 (메트)아크릴레이트, 치환 (메트)아크릴레이트, N-치환 (메트)아크릴아미드 또는 N,N-이치환 (메트)아크릴아미드가 단량체로서 사용되는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 여러자리 (polydentate) 아민이 리간드로서 사용되는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득할 수 있는 중합체.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 단일 중합체, 무작위 공중합체, 블록 공중합체, 구배 공중합체, 그래프트 공중합체, 성형 (star) 공중합체 또는 텔레켈릭 (telechelic) 중합체인 중합체.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 따른 중합체의, 밀폐제, 접착제, 개질제 또는 반응성 성분에 대한 텔레켈릭 중합체로서의 용도.

청구항 14

제 11 항 또는 제 12 항에 따른 중합체의, TPE 적용에서의 트리블록 공중합체로서, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트에 대한 충격 개질제로서 또는 PVC 에 대한 가소제/충격 개질제로서의 용도.

청구항 15

제 11 항 또는 제 12 항에 따른 중합체의, 분산제로서의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 제어 자유-라디칼 중합에 의한 중합체 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 방법에 의해 제조된 중합체 및 또한 이들 중합체의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 본 발명의 추가 구현예를 특허청구범위, 상세한 설명 및 실시예에서 발견할 수 있다. 상기 언급한 특징 및 하기에서 설명할 본 발명의 주제가 각각의 경우 구체적으로 나타낸 조합으로 사용될 수 있을 뿐 아니라 본 발명의 범주를 벗어나지 않고 다른 조합으로 사용될 수 있다는 것은 당연한 것이다. 특히, 본 발명의 주제의 모든 특징이 바람직하거나 특히 바람직한 의미를 갖는 본 발명의 구현예가 또한 바람직하거나 특히 바람직하다.

[0003] WO 96/130421 A1 은 "리빙 (living)" 또는 "제어" 자유-라디칼 중합의 특이적 경우로서 ATRP (원자 이동 라디칼 중합) 방법을 기재하고 있다. ATRP 방법은 전이 금속 (예를 들어 Cu(I)/Cu(II)) 사이의 산화환원 반응을 기반으로 하며 스티렌 또는 (메트)아크릴레이트와 같은 단량체의 리빙 자유-라디칼 중합에 사용된다. 유기 할로겐 화합물이 개시제로서 사용되며 전이 금속 착물이 중합 반응에 대한 촉매로서 사용된다. WO 96/130421 A1 에 따르면, 제어되고 좁은 분자 질량 분포를 갖는 중합체가 이러한 방식으로 형성된다.

[0004] WO 97/18247 A1 은 마찬가지로 자유 라디칼을 비활성화시키는 환원 또는 산화된 전이 금속 부분이 반응에 포함되는 ATRP 방법을 기재하고 있다. 상기 방법의 추가 변형은 균일한 시스템으로의 또는 가용화된 개시제/촉매 시스템의 존재 하의 중합을 포함한다.

[0005] WO 98/40415 A1 및 WO 00/56795 A1 은 예를 들어 특정 리간드, 반대이온 또는 금속이 전이 금속 착물에 대해 선택되는 ATRP 방법의 추가 구현예를 기재하고 있다.

[0006] WO 02/38618 A2 는 전이가능 원자기를 갖는 개시제 및 전이 금속을 포함하는 촉매에 의해, 촉매와 배위 화합물을 형성할 수 있는 리간드의 존재 하에 에틸렌성 불포화 단량체가 중합되는 연속적인 방법에 의한 중합체 조성물 제조 방법에 관한 것이다.

[0007] WO 2008/019100 A2 는 Cu(0), Cu₂Te, CuSe, Cu₂S 및/또는 Cu₂O 촉매를 사용하는 SET-LRP (단일 전자 이동 - 리빙 라디칼 중합) 방법을 기재하고 있다. 또한, 중합 반응은 용매 및 임의로는 질소-포함 리간드를 포함하는 성분 및 개시제를 사용하여 실행된다. 이때, 이러한 성분과 단량체와의 상호작용으로 인해 Cu(I) 할라이드의 불균화 반응이 발생하여 Cu(II) 할라이드 및 금속 Cu(0) 가 형성된다.

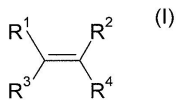
[0008] [Chemical Reviews, 109, 5069-5119 (2009)] 에서, Rosen 등이 SET-LRP 방법을 검토한 바 있다.

[0009] EP 0 850 957 A1 은 단량체 중 하나 이상이 0°C 이하일 수 있는 온도에서 개시제 시스템의 존재 하에 중합되는 (메트)아크릴 단량체 및/또는 추가 단량체의 제어 자유-라디칼 중합 방법을 기재하고 있다. 개시제 시스템은 리간드를 갖는 금속 착물을 포함하는 촉매 및 자유 라디칼을 생성하는 화합물을 포함한다.

- [0010] WO 2009/155303 A2 는 특히 리빙 자유-라디칼 중합 방법을 사용하는 단량체의 제어 자유-라디칼 중합 방법을 기재하고 있다. 여기서, 하나 이상의 단량체, 용매, 금속과 배위할 수 있는 화합물 및 개시제를 포함하는 혼합물이 사용된다. 이러한 혼합물을, 반응 용기 외부의 용기 내에 위치하는 고체-상태 촉매의 표면으로 넘긴다.
- [0011] SET-LRP 방법을 이용하여, 자유-라디칼 중합 반응을 제어된 방식으로, 종래의 ATRP 방법 (Rosen et al. 참조) 과 비교하여 증가한 반응 속도로 실행할 수 있다. 본 발명의 하위목표 중 하나는 이러한 효과를 산업적인 규모로 사용할 수 있게 하고 반응 속도를 더 최적화시키는 것이었다.
- [0012] SET-LRP 방법에서의 특정 도전 과제는 온도 제어에 의해서는 불완전하게만 영향받을 수 있는 단시간에 진전된 반응의 고열에 의해 부여된다. 그러므로 본 발명의 하위목표는 상기 반응에서 신속한 열 진전을 제어할 수 있는 방법을 제공하는 것이었다. 산업적 규모로, 특히 상대적으로 큰 반응량을 사용하여 실행한 SET-LRP 방법은 열의 신속한 진전에 대한 도전 과제를 나타낸다. 그러므로 본 발명의 하위목표는 산업적 규모로 반응이 실행되게 하면서 안전성 요건을 지키는 방법을 제공하는 것이었다.
- [0013] 따라서, 본 발명의 추가 목표는 중합 승온에서도 중합체의 분자 질량 분포 제어가 유지되게 하는, 중합체 제조를 위한 SET-LRP 방법을 제공하는 것이었다. 본 발명의 추가 목표는 매우 단시간 내에 중합체를 이용가능하게 하는, 중합체 제조를 위한 SET-LRP 방법을 제공하는 것이었다.
- [0014] 일반적으로, SET-LRP 방법은 실험실 규모로 자주 실행되며, 따라서 산업적 규모 제조에 대해 반응 조건 및 출발 물질이 조정될 수 있는 방법을 제공할 필요가 있다. 특히 촉매, 반응기 유형 및 반응 실행 방법에 있어서의 개선이 본 발명의 목표이다.
- [0015] 블록 공중합체, 특히 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 블록 공중합체의 제조에 있어서, Cu 염을 사용하는 선행 기술에서 기재된 방법은 반응 속도를 감소시키며 생성된 중합체 내로의 구리 도입을 증가시킨다. 그러므로 본 발명의 또 다른 하위목표는 블록 공중합체 형성에 있어서 이러한 불리한 점을 갖지 않는 방법을 제공하는 것이었다.

발명의 내용

[0016] 본 발명의 개시 내용에서 볼 수 있는 바와 같은 이들 목표 및 기타 목표는, 제어 자유-라디칼 중합에 의해 중합체를 제조하기 위한 본 발명의 방법의 다양한 구현예에 의해 이루어지며, 이때 하기 일반식 (I):



[0017]

[식 중,

[0018]

[0019] R^1 은 H, C_1-C_4 -알킬, 바람직하게는 H, C_1-C_2 -알킬, 특히 바람직하게는 H 이고,

[0020]

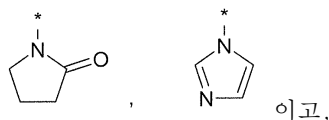
[0020] R^2 는 H, C_1-C_4 -알킬, 바람직하게는 H, C_1-C_2 -알킬, 특히 바람직하게는 H, CH_3 이고,

[0021]

[0021] R^3 은 H, C_1-C_4 -알킬, 바람직하게는 H, C_1-C_2 -알킬, 특히 바람직하게는 H 이고,

[0022]

[0022] R^4 는 $C(=O)OR^5$, $C(=O)NHR^{15}$, $C(=O)NR^5R^6$, $OC(=O)CH_3$, $C(=O)OH$, CN, 아릴, 헤테릴, $C(=O)OR^5OH$, $C(=O)OR^5Si(OR^5)_3$, 할로젠, 바람직하게는 Cl, $NHC(O)H$, $P(=O)(OR^7)_2$,



[0023]

[0024] R^5 는 C_1-C_{20} -알킬, 바람직하게는 C_1-C_{12} -알킬, 특히 에틸헥실이고,

[0024]

- [0025] R^{15} 는 C_1 - C_{20} -알킬, 바람직하게는 이소프로필이고,
- [0026] R^6 은 C_1 - C_{20} -알킬, 바람직하게는 C_1 - C_{10} -알킬, 특히 바람직하게는 C_1 - C_5 -알킬, 특히 C_1 - C_2 -알킬, 매우 특히 바람직하게는 C_1 -알킬이고,
- [0027] R^7 은 H, C_1 - C_{20} -알킬, 바람직하게는 C_1 - C_{10} -알킬, 특히 바람직하게는 C_1 - C_3 -알킬, 특히 C_2 -알킬이고,
- [0028] 이때, 치환기 R^5 , R^6 , R^7 및 R^{15} 는 각각 임의의 위치에서 하나 이상의 헤테로원자에 의해 차단될 수 있고/있거나 (이들 헤테로원자의 수는 10 이하, 바람직하게는 8 이하, 매우 특히 바람직하게는 5 이하, 특히 3 이하임), NR^8R^9 , $C(=O)NR^8R^9$, $C(=O)R^{10}$, $C(=O)OR^{10}$, SO_3R^{10} , CN, NO_2 , C_1 - C_{20} -알킬, C_1 - C_{20} -알콕시, 아릴, 아릴옥시, 헤테로사이클, 헤테로원자 또는 할로젠에 의해 각각 임의의 위치에서, 5 회 이하, 바람직하게는 4 회 이하, 특히 바람직하게는 3 회 이하 치환될 수 있고, 이때 이들은 마찬가지로, 상기 언급한 기에 의해 2 회 이하, 바람직하게는 1 회 이하 치환될 수 있고,
- [0029] R^8 , R^9 , R^{10} 은 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로, H, C_1 - C_{20} -알킬, C_2 - C_{20} -알케닐, C_2 - C_{20} -알키닐, C_3 - C_{15} -시클로알킬, 아릴임]
- [0030] 의 하나 이상의 자유-라디칼 중합가능 단량체의 중합은:
- [0031] a. Cu 를 Cu(0), Cu(I), Cu (II) 또는 이의 혼합물의 형태로 포함하는 하나 이상의 촉매,
- [0032] b. 유기 할라이드 및 슈도할라이드로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 개시제,
- [0033] c. 하나 이상의 리간드,
- [0034] d. 임의로는 하나 이상의 용매,
- [0035] e. 임의로는 하나 이상의 무기 할라이드 염
- [0036] 의 존재 하에 실행되며, 하기 단계를 포함하고:
- [0037] i) 촉매 a. 를 첨가하는 단계,
- [0038] ii) 임의로는 일반식 (I) 의 단량체를 첨가하는 단계,
- [0039] iii) 임의로는 용매 d. 를 첨가하는 단계,
- [0040] iv) 리간드 c. 를 첨가하는 단계,
- [0041] v) 개시제 b. 를 첨가하는 단계,
- [0042] vi) 일반식 (I) 의 단량체를 첨가하는 단계,
- [0043] vii) 임의로는 무기 할라이드 염 e. 를 첨가하는 단계,
- [0044] 단, 일반식 (I) 의 단량체 적어도 일부의 첨가가 단계 i), iv) 및 v) 의 마지막 직전 또는 직후에 실행된다. 바람직하게는, 일반식 (I) 의 단량체 적어도 일부는 단계 i), iv) 및 v) 의 마지막이 실행되기 전에 반응 용기 내에 위치한다. 일반식 (I) 의 단량체 적어도 일부를 단계 i), iv) 및 v) 의 마지막과 동시에 첨가하는 것이 마찬가지로 바람직하다. 일반식 (I) 의 단량체 적어도 일부를 단계 i), iv) 및 v) 의 마지막 이후 60 분 내, 특히 바람직하게는 30 분 내, 매우 특히 바람직하게는 10 분 내, 특히 5 분 내에 첨가하는 것이 또한 바람직하다.
- [0045] 본 발명의 목적을 위해서, C_a - C_b 유형의 표현은 특정 수의 탄소 원자를 갖는 화합물 또는 치환기를 나타낸다. 탄소 원자의 수는 a 및 b (a 는 1 이상이고 b 는 항상 a 보다 큼) 를 포함하는 a ~ b 의 전체 범위에서 선택될 수 있다. 화합물 또는 치환기의 추가 명시는 C_a - C_b -V 유형의 표현에 의해 주어진다. 이때 V 는 화합물의 클래스 또는 치환기의 클래스 (예를 들어 알킬 화합물 또는 알킬 치환기) 이다.
- [0046] 할로젠은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드, 바람직하게는 염소, 브롬 또는 요오드, 특히 바람직하게는 염소 또는

브롬이다.

- [0047] 슈도할로겐은 기 -CN, -N3, -OCN, -NCO, -CNO, -SCN, -NCS, -SeCN, 바람직하게는 -CN, -OCN, -NCO, -SCN, -NCS 이다.
- [0048] 상제하게는, 다양한 치환기에 대해 표현한 집합적 단어는 하기의 의미를 갖는다:
- [0049] C₁-C₂₀-알킬: 20 개 이하의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼, 예를 들어 C₁-C₁₀-알킬 또는 C₁₁-C₂₀-알킬, 바람직하게는 C₁-C₁₀-알킬, 예를 들어 C₁-C₃-알킬 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 또는 C₄-C₆-알킬, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 1,1-디메틸에틸, 펜틸, 2-메틸부틸, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, 1-에틸프로필, 헥실, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1-에틸-2-메틸프로필, 또는 C₇-C₁₀-알킬 예컨대 헵틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 2,4,4-트리메틸펜틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 노닐 또는 데실 및 또는 이의 이성질체.
- [0050] C₁-C₂₀-알콕시는 1 내지 20 개의 탄소 원자 (상기 언급한 바와 같음) 를 가지며 산소 원자를 통해 결합하는 (-O-) 직쇄 또는 분지형 알킬기, 예를 들어 C₁-C₁₀-알콕시 또는 C₁₁-C₂₀-알콕시, 바람직하게는 C₁-C₁₀-알킬옥시, 특히 바람직하게는 C₁-C₃-알콕시 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시를 지칭한다.
- [0051] C₂-C₂₀-알케닐: 2 내지 20 개의 탄소 원자 및 이중 결합을 임의 위치에서 갖는 불포화, 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼, 예를 들어 C₂-C₁₀-알케닐 또는 C₁₁-C₂₀-알케닐, 바람직하게는 C₂-C₁₀-알케닐 예컨대 C₂-C₄-알케닐, 예를 들어 에테닐, 1-프로페닐, 2-프로페닐, 1-메틸에테닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-메틸-1-프로페닐, 2-메틸-1-프로페닐, 1-메틸-2-프로페닐, 2-메틸-2-프로페닐, 또는 C₅-C₆-알케닐 예컨대 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 4-펜테닐, 1-메틸-1-부테닐, 2-메틸-1-부테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1-메틸-2-부테닐, 2-메틸-2-부테닐, 3-메틸-2-부테닐, 1-메틸-3-부테닐, 2-메틸-3-부테닐, 3-메틸-3-부테닐, 1,1-디메틸-2-프로페닐, 1,2-디메틸-1-프로페닐, 1,2-디메틸-2-프로페닐, 1-에틸-1-프로페닐, 1-에틸-2-프로페닐, 1-헥세닐, 2-헥세닐, 3-헥세닐, 4-헥세닐, 5-헥세닐, 1-메틸-1-펜테닐, 2-메틸-1-펜테닐, 3-메틸-1-펜테닐, 4-메틸-1-펜테닐, 1-메틸-2-펜테닐, 2-메틸-2-펜테닐, 3-메틸-2-펜테닐, 4-메틸-2-펜테닐, 1-메틸-3-펜테닐, 2-메틸-3-펜테닐, 3-메틸-3-펜테닐, 4-메틸-3-펜테닐, 1-메틸-4-펜테닐, 2-메틸-4-펜테닐, 3-메틸-4-펜테닐, 4-메틸-4-펜테닐, 1,1-디메틸-2-부테닐, 1,1-디메틸-3-부테닐, 1,2-디메틸-1-부테닐, 1,2-디메틸-2-부테닐, 1,2-디메틸-3-부테닐, 1,3-디메틸-1-부테닐, 1,3-디메틸-2-부테닐, 1,3-디메틸-3-부테닐, 2,2-디메틸-3-부테닐, 2,3-디메틸-1-부테닐, 2,3-디메틸-2-부테닐, 2,3-디메틸-3-부테닐, 3,3-디메틸-1-부테닐, 3,3-디메틸-2-부테닐, 1-에틸-1-부테닐, 1-에틸-2-부테닐, 1-에틸-3-부테닐, 2-에틸-1-부테닐, 2-에틸-2-부테닐, 2-에틸-3-부테닐, 1,1,2-트리메틸-2-프로페닐, 1-에틸-1-메틸-2-프로페닐, 1-에틸-2-메틸-1-프로페닐 또는 1-에틸-2-메틸-2-프로페닐, 및 또한 C₇-C₁₀-알케닐 예컨대 헵테닐, 옥테닐, 노네닐 또는 데세닐의 이성질체.
- [0052] C₂-C₂₀-알킬닐: 2 내지 20 개의 탄소 원자 및 삼중 결합을 임의 위치에서 갖는 직쇄 또는 분지형 탄화수소기, 예를 들어 C₂-C₁₀-알킬닐 또는 C₁₁-C₂₀-알킬닐, 바람직하게는 C₂-C₁₀-알킬닐 예컨대 C₂-C₄-알킬닐, 예를 들어 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 1-부티닐, 2-부티닐, 3-부티닐, 1-메틸-2-프로피닐, 또는 C₅-C₇-알킬닐 예컨대 1-펜티닐, 2-펜티닐, 3-펜티닐, 4-펜티닐, 1-메틸-2-부티닐, 1-메틸-3-부티닐, 2-메틸-3-부티닐, 3-메틸-1-부티닐, 1,1-디메틸-2-프로피닐, 1-에틸-2-프로피닐, 1-헥시닐, 2-헥시닐, 3-헥시닐, 4-헥시닐, 5-헥시닐, 1-메틸-2-펜티닐, 1-메틸-3-펜티닐, 1-메틸-4-펜티닐, 2-메틸-3-펜티닐, 2-메틸-4-펜티닐, 3-메틸-1-펜티닐, 3-메틸-4-펜티닐, 4-메틸-1-펜티닐, 4-메틸-2-펜티닐, 1,1-디메틸-2-부티닐, 1,1-디메틸-3-부티닐, 1,2-디메틸-3-부티닐, 2,2-디메틸-3-부티닐, 3,3-디메틸-1-부티닐, 1-에틸-2-부티닐, 1-에틸-3-부티닐, 2-에틸-3-부티닐 또는 1-에틸-1-메틸-2-프로피닐 및 또한 C₇-C₁₀-알킬닐 예컨대 헵티닐, 옥티닐, 노니닐, 데시닐의 이성질체.
- [0053] C₃-C₁₅-시클로알킬: 3 내지 15 개의 고리 탄소를 갖는 모노시클릭, 포화 탄화수소기, 바람직하게는 C₃-C₈-시클로알킬 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸 및 또한 포화 또는 불포화 시클릭 시스템 예컨대 노르보르닐 또는 노르보르네닐.
- [0054] 아릴: 6 내지 14 개의 고리 탄소를 포함하는 모노시클릭 ~ 트리시클릭 방향족 고리계, 예를 들어 페닐, 나프틸

또는 안트라세닐, 바람직하게는 모노시클릭 ~ 바이시클릭, 특히 바람직하게는 모노시클릭, 방향족 고리계.

- [0055] 아릴옥시: 산소 원자를 통해 결합하는 (-O-) 모노시클릭 ~ 트리시클릭 방향족 고리계 (상기 언급한 바와 같음), 바람직하게는 모노시클릭 ~ 바이시클릭, 특히 바람직하게는 모노시클릭, 방향족 고리계.
- [0056] 헤테릴: 3 가 또는 2 가 헤테로원자에 의한 하나 이상의 메틴 (-C=) 및/또는 비닐린 (-CH=CH-) 기의 대체에 의해 아릴기에서 형식상 유래하는 헤테로시클릭 치환기. 바람직한 헤테로원자는 산소, 질소 및/또는 황이다. 특히 바람직한 것은 질소 및/또는 산소이다.
- [0057] 헤테로사이클: 산소, 질소 및/또는 황 원자를 갖고 임의로는 다수의 고리를 갖는 5- 내지 12-원, 바람직하게는 5- 내지 9-원, 특히 바람직하게는 5- 내지 6-원 고리계, 예를 들어 푸릴, 티오펜, 피릴, 피리딘, 인돌릴, 벤조사졸릴, 디옥솔릴, 디옥실, 벤즈이미다졸릴, 벤조티아졸릴, 디메틸피리디, 메틸퀴놀릴, 디메틸피릴, 메톡시푸릴, 디메톡시피리디, 디플루오로피리디, 메틸티오펜, 이소프로필티오펜 또는 tert-부틸티오펜. 헤테로사이클은 임의의 방식으로, 예를 들어 헤테로사이클의 탄소 원자에 대한 결합 또는 헤테로원자 중 하나에 대한 결합을 통해 화학적으로 결합할 수 있다. 또한 특히, 5- 또는 6-원 포화 질소-포함 고리계는 고리 질소를 통해 결합하며 또한 1 또는 2 개의 추가 질소 원자 또는 추가 산소 또는 황 원자를 포함할 수 있다.
- [0058] 헤테로원자는 인, 산소, 질소 또는 황, 바람직하게는 산소, 질소 또는 황이며, 이의 자유 원자가가 임의로는 H 또는 C₁-C₂₀-알킬을 포함할 수 있다.
- [0059] 일반식 (I) 의 단량체로서, 알킬 (메트)아크릴레이트, 치환 (메트)아크릴레이트, N-치환 (메트)아크릴아미드 또는 N,N-이치환 (메트)아크릴아미드를 본 발명의 방법에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0060] 본 발명의 방법에서 사용하는 성분 a. ~ e. 및 일반식 (I) 의 단량체의 양은 중합체의 원하는 특성에 따라 광범위하게 가변적일 수 있다. 각 경우 성분 a. ~ e. 와 일반식 (I) 의 단량체의 총량을 기준으로 촉매 a. 비율이 0.0001 내지 10 중량% 이고, 개시제 b. 비율이 0.01 내지 10.0 중량% 이고, 리간드 c. 비율이 0.0001 내지 1.0 중량% 이고, 용매 d. 비율이 0 내지 70 중량% 이고, 할라이드 염 e. 비율이 0 내지 5.0 중량% 이고, 일반식 (I) 의 단량체 비율이 4 내지 99.9898 중량% 인 것이 바람직하다. 일반식 (I) 의 단량체 및 성분 a. ~ e. 의 총량은 100 중량% 이다. 촉매 a. 비율이 0.001 내지 5 중량% 이고, 개시제 b. 비율이 0.1 내지 5 중량% 이고, 리간드 c. 비율이 0.001 내지 0.5 중량% 이고, 용매 d. 비율이 0 내지 60 중량% 이고, 할라이드 염 e. 비율이 0 내지 4 중량% 인 것이 특히 바람직하다. 특히, 촉매 a. 비율은 0.002 내지 4 중량% 이고, 개시제 b. 비율은 0.2 내지 4 중량% 이고, 리간드 c. 비율은 0.002 내지 0.4 중량% 이고, 용매 d. 비율은 0 내지 50 중량% 이고, 할라이드 염 e. 비율은 0 내지 3 중량% 이다.
- [0061] 본 발명의 방법의 한 구현예에서, Cu(0) 는 바람직하게는 고체로서, 특히 와이어, 메쉬, 거즈 또는 분말의 형태로, 촉매 a. 중에서 사용된다. 더 바람직한 구현예에서, 상기 촉매 a. 는 Cu(0) 제올라이트를 포함한다. 특히, Cu(II) 는 본 발명의 방법에서 촉매 중 금속 Cu(0) 에 추가로 사용된다. Cu(0) 및 Cu(II) 사용의 이점은 중합 반응이 처음부터 제어된 방식으로 진행된다는 것이다.
- [0062] 더 바람직한 구현예에서, 촉매 a. 는 황동 또는 청동과 같은 구리 합금을 포함한다.
- [0063] 본 발명의 방법의 더 바람직한 구현예에서, 촉매는 Mn, Ni, Pt, Fe, Ru, V 로 이루어지는 군에서 선택되는 금속을 추가로 포함한다.
- [0064] 본 발명의 방법에서, 유기 클로라이드 및 브로마이드, 특히 바람직하게는 2,2-디클로로아세토펜, 치환 술폰산 할라이드, 특히 툴루엔술폰닐 클로라이드, 메틸 2-브로모프로피오네이트, 메틸 2-클로로프로피오네이트, 2-브로모프로피오니트릴 및 디에틸 2,6-디브로모헵탄디오네이트 및 또한 에틸 2,5-디브로모아디페이트를 개시제 b. 로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 방법의 리간드 c. 로서, 촉매의 하나 이상의 성분과 착물을 형성할 수 있는 것들을 사용하는 것이 바람직하며, 유기 질소 화합물, 특히 바람직하게는 유기 여러자리 (polydentate) 아민, 특히 헥사메틸렌트리(2-아미노에틸)아민, 트리(2-아미노에틸)아민, 2,2-바이피리딘 및 폴리이민으로 이루어지는 군에서 리간드 c. 를 선택하는 것이 특히 바람직하다.
- [0066] 본 발명의 방법의 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 용매 d., 예를 들어 알코올 또는 폴리에틸렌, 바람직하게는 디메틸 술폰, 메틸 에틸 케톤, 에틸 아세테이트, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소부탄올, n-부탄올, tert-부탄올, 글리콜, 글리세롤, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 아세톤, 락테이트, 물 및 이들 용매의

혼합물이 사용되며, 용매의 물 함량은 각 경우 용매의 총량을 기준으로 바람직하게는 0 내지 10 중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 7 중량%, 특히 0 내지 5 중량% 이다. 양성자성 및 비양성자성 (aprotic) 용매의 혼합물을 용매로서 또한 사용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0067] 본 발명의 방법의 바람직한 구현예에서, 하나 이상의 할라이드 염 e., 바람직하게는 NaCl, NaBr, CaCl₂, 또한 CuCl₂, CuBr₂ 가 사용된다. NaCl 또는 NaBr 이 특히 바람직하다. NaCl 또는 NaBr 의 사용은 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 블록 공중합체가 유리하게 제조될 수 있게 한다.
- [0068] 본 발명의 방법에서, 단량체 vi) 의 첨가는 연속적으로 또는 불연속적으로 실행된다. 일반식 (I) 의 단량체는 한꺼번에 또는 다수의 부분량으로 단계 vi) 에서 첨가된다.
- [0069] 본 발명의 방법의 한 구현예에서, 제어 자유-라디칼 중합은 반회분식 (semibatch) 방법으로 실행된다. 반회분식 방법은 예를 들어 반응 과정에 걸쳐 중합체 조성물의 변화를 최소화하는 공중합에서의 단량체에 대한 공급 계획에 의해 출발 물질을 첨가하는 더 큰 가변성으로 인해, 자유-라디칼 중합에 대한 회분식 방법과 상이하다. 자유 단량체 농도는 일반적으로 회분식 방법에서보다, 특히 반응 시작시보다 낮아, 임의 시점에서 유리된 열의 최대량에 대한 상기 방법의 위험 가능성을 최소화시킨다.
- [0070] 이는 반응 시작 후 성분 i. ~ v. 를 조합함으로써 단량체 적어도 일부가 천천히 도입된다는 것을 의미한다. 단량체 및 임의의 개시제에 대한 적합한 공급 계획의 결과로서, 상기 방법을 부하 피크를 방지하면서 계속하여 다량의 열을 제거하면서 (또는 높은 반응 속도에서) 실행할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 방법의 또 다른 구현예에서, 제어 자유-라디칼 중합은 연속 방법으로 실행된다. 제어 자유-라디칼 중합에서 좁은 분자량 분포를 얻기 위해서, 연속 중합 방법에서 반응기 내에서 좁은 체류 시간 분포를 얻는 것이 필요하다. 따라서 플러그 흐름 (plug flow) 특징을 갖는 반응기가 유용하다. 이들은 튜브 반응기 뿐 아니라 벨트 반응기, 교반 용기의 캐스케이드 또는 특정 밀리 반응기일 수 있다. 밀리 반응기로는, 이들이 높은 열 전달 영역을 갖기 때문에, 심지어 강한 발열성 반응의 경우에도 양호한 온도 제어가 가능하다.
- [0072] 본 발명의 방법의 바람직한 구현예에서, 일반식 (I) 의 단량체로서 아크릴레이트가 개시제로서 유기 브로마이드를 사용하여 85% 초과로 전환율로 먼저 중합된다. 예를 들어 제 2 중합체 블록을 도입하기 위해 추가의 일반식 (I) 의 단량체로서 메타크릴레이트를 첨가하기 전에, 무기 클로라이드, 특히 바람직하게는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 클로라이드, 특히 NaCl 을 바람직하게 첨가한다. 아크릴레이트 중합체 사슬 말단에 메타크릴레이트기를 갖는 텔레켈릭 (telechelic) 중합체가 또한 이러한 방법에 의해 특히 바람직하게 제조될 수 있다.
- [0073] 일반적으로, 당업자에게 공지되어 있는 바와 같이, 자유-라디칼 중합의 속도는 예를 들어 온도, 사용한 단량체, 용매 또는 개시제 농도에 따라 좌우된다. 따라서 반응 속도는 광범위하게 가변적일 수 있다. 본 발명의 방법은 바람직하게는, 제어 자유-라디칼 중합이 80% 초과, 바람직하게는 85% 초과, 특히 바람직하게는 90% 초과로 전환율로, 단시간 내, 바람직하게는 10 시간 미만 내, 특히 바람직하게는 6 시간 미만 내, 특히 1 시간 미만 내에 진행되도록 실행된다.
- [0074] 본 발명의 방법으로 수득한 중합체는 일반적으로, 80 내지 100% 의 단량체 전환 후에, 평균 몰 질량 Mn (수 평균) 이 1000 내지 1 000 000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 200 000 g/mol, 특히 3000 내지 150 000 g/mol 이다. 당업자에게 공지되어 있는 바와 같이, 평균 몰 질량은 일반적으로, 그 중에서도 개시제의 농도에 따라 좌우된다. 이때, Mn 은 중합체의 원하는 용도에 따라 광범위하게 조정될 수 있다. 밀폐제의 경우, 2000 내지 4000 g/mol 의 값이 요구된다. 수지 및 열가소제의 경우, 100 000 내지 150 000 g/mol 의 값이 통상적이다.
- [0075] 본 발명의 방법으로 수득한 중합체는 일반적으로, 80 내지 100% 의 단량체 전환 후에, 평균 몰 질량 Mw (중량 평균) 가 1100 내지 2 000 000 g/mol, 바람직하게는 2200 내지 300 000 g/mol, 특히 3300 내지 200 000 g/mol 이다.
- [0076] 본 발명의 방법으로 수득한 중합체는 일반적으로, 80 내지 100% 의 단량체 전환 후에, 다분산도 PDI (수 평균 분자량에 대한 중량 평균 분자량 비) 가 1.0 내지 2.5, 바람직하게는 1.05 내지 1.5, 특히 1.1 내지 1.3 이다.
- [0077] 본 발명의 방법의 바람직한 구현예에서, 촉매 a. 가 먼저 첨가된 후, 임의로는 일반식 (I) 의 단량체 및/또는 용매 d. 가 첨가되고, 그 후 리간드 c., 개시제 b. 및 임의로는 무기 할라이드 염 e. 가 첨가된다. 리간드

c. 및 개시제 b. 는 특히 바람직하게는 동시에 첨가된다.

- [0078] 본 발명의 방법의 더 바람직한 구현예에서, 바람직하게는 아주 소량의 일반식 (I) 의 단량체가 단계 ii) 에서 첨가된다. 이때, 성분 a. ~ e. 및 일반식 (I) 의 단량체의 총량을 기준으로 5 내지 15 중량% 의 단량체가 사용되고, 바람직하게는 10 내지 15 중량% 의 단량체가 사용된다.
- [0079] 본 발명의 방법은 당업자에게 공지되어 있는 선행 기술의 장치에서 실행될 수 있다. 중합은 바람직하게는 교반 용기, 튜브 반응기, 모세관 반응기, 벨트 반응기 또는 플러그 흐름 특징을 갖는 또 다른 반응기에서 실행된다. 리간드 및 개시제와 같은 성분의 연속 혼합 또는 최적화된 혼성 (mixing-in) 은 바람직하게는 상기 장치 내에서 일어나며, 당업자에게 공지되어 있는 혼합 장치에 의해 확보될 수 있다.
- [0080] 반응 혼합물은 종종 사용한 장치에 대해 부식성을 가지며, 따라서 장치에 대한 물질로서 X1CrNiMoCuN20-18-6 (1.4547), 특히 바람직하게는 NiCr21Mo14W (2.4602) 와 같은 선택된 강철 합금을 사용하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 유리, 티타늄 (3.0735) 및 화학적 에나멜과 같은 물질이 바람직하다.
- [0081] 바람직한 구현예에서, 성분 a. 의 촉매는 중합 반응이 일어나는 모든 장소에 존재한다. 산업적 규모로의 반응의 경우, 촉매에 포함된 Cu(0) 는 적어도 일부, 바람직하게는 대부분, 분말 형태로 존재하며: Cu(0) 분말의 입자 크기는 바람직하게는 상당히 45 μm 이하이고 45 μm 초과인 입자 비율이 바람직하게는 2 중량% 이하이다. 구리 와이어, 구리 거즈, 구리 메쉬 또는 구리 울은, 중합체가 반응 후에 촉매로부터 쉽게 분리될 수 있다는 이점을 갖는다. 촉매 a. 의 구성 성분으로서 구리 와이어, 구리 거즈, 구리 메쉬 또는 구리 울과 구리 분말과의 조합을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0082] 본 발명의 방법의 더 바람직한 구현예에서, 여과, 침전, 이온 교환 또는 전기화학적 방법을 사용하는 구리 또는 구리 이온의 잔류 함량 감소에 의한 형성 중합체의 정제가 단계 vii) 후 추가적으로 실행된다.
- [0083] 본 발명의 방법은 광범위하게 가변적인 온도에서 실행될 수 있다. 온도의 선택은 예를 들어 형성된 중합체의 원하는 특성에 따라 좌우된다. 본 발명의 방법은 또한 상대적으로 높은 온도에서 유리하게 사용될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 방법은 -70 내지 180 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 0 내지 150 $^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 20 내지 120 $^{\circ}\text{C}$, 특히 30 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실행된다.
- [0084] 바람직한 구현예에서, 중합은 부분 단열적으로 실행되는데, 이는 반응의 열이 가열에 이용되므로 에너지 소비에 대해 긍정적 효과를 갖는다.
- [0085] 반응 속도 및 분자량 제어 면에서, 추가적인 냉각 요건이 생기지 않도록 하기 위해 저온, 즉 예를 들어 20 $^{\circ}\text{C}$ 내지 50 $^{\circ}\text{C}$ 범위, 바람직하게는 30 내지 40 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 중합을 시작하는 것이 유리하다. 좁은 분자량 분포를 초래하는 분자량의 제어를 전체 온도 범위 (예를 들어 30 내지 90 $^{\circ}\text{C}$) 에 걸쳐 유지시킨다.
- [0086] 본 발명의 방법은 광범위하게 가변적인 압력에서 실행될 수 있다. 예를 들어, 중합은 약한 부압 또는 승압에서 실행될 수 있다. 압력은 바람직하게는 1 내지 50 bar, 특히 1 내지 5 bar 이다. 압력 조건은 일반적으로 또한 시스템의 온도 및 조성물에 따라 좌우된다.
- [0087] 본 발명은 또한 본 발명의 방법의 구현예에 의해 수득될 수 있는 중합체를 제공한다. 이들 중합체는 바람직하게는 상기 언급한 범위 내의 평균 분자량 M_n 및 M_w 및 다분산도 (M_w/M_n) 를 갖는다.
- [0088] 본 발명의 중합체는 바람직하게는 단일중합체, 무작위 공중합체, 블록 공중합체, 구배 공중합체, 그래프트 공중합체, 성형 (star) 공중합체 또는 텔레켈릭 중합체이다. 아크릴레이트-메타크릴레이트 디블록 공중합체 및 아크릴레이트-메타크릴레이트 멀티블록 공중합체, 특히 바람직하게는 아크릴레이트-메타크릴레이트 트리블록 공중합체, 및 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 블록 공중합체, 바람직하게는 pBA-b-pMMA, 또는 pMMA-b-pBA-b-pMMA 의 트리블록 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0089] 본 발명은 또한 밀폐제, 접착제, 중합체성 부가제 또는 반응성 성분 (예를 들어 실란-관능화된) 에 대한 텔레켈릭 중합체로서의 본 발명의 중합체 또는 본 발명에 따라 제조된 중합체의 용도를 제공한다. 이들이 밀폐제 또는 접착제로서 사용되는 경우, 예를 들어 이소시아네이트와의 반응을 위한 폴리올 성분으로서 명확한 OH 텔레켈릭 중합체가 사용된다.
- [0090] 본 발명에 따른 중합체의 용도는 바람직하게는, TPE (열가소성 엘라스토머) 적용에 있어서 트리블록 공중합체로서, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트에 대한 충격 개질제로서 또는 PVC 에 대한 가소제/충격 개질제로서 발생한다.

- [0091] 또한, 본 발명에 따른 중합체의 용도는 바람직하게는, 통상 블록 공중합체의 형태로, 분산제로서 발생한다.
- [0092] 본 발명은 중합체의 분자 질량 분포에 대한 제어를 유지하면서 심지어 중합 승온에서도 자유-라디칼 중합 반응이 실행되게 하는 방법을 제공한다. 이들 방법은 매우 단시간 내에 중합체를 제공한다.
- [0093] 본 발명을 하기 실시예에 의해 설명하며, 이 실시예가 본 발명의 주제를 제한하는 것은 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0094] 실시예:
- [0095] 실시예 1: 튜브 반응기 (모세관 반응기) 에서의 연속 반응
- [0096] 단량체: 메틸 아크릴레이트
- [0097] 용매: 디메틸 술폭시드
- [0098] 개시제: 메틸 2-브로모프로피오네이트
- [0099] 리간드: 헥사메틸렌트리(2-아미노에틸)아민 (Me₆TREN)
- [0100] 튜브 반응기에서의 연속 작동 모드에 대한 여러 실험을 실행하였다. 실험 셋업을 도 1 에서 모식적으로 나타내었다.
- [0101] 도 1:
- [0102] 모세관 반응기의 실험 셋업을 도 1 에서 나타내었다.
- [0103] 상기 반응기는 각각 길이가 10 m (4 mm 내부 직경) 인 2 개 모세관 (K1, K2) 을 포함하였으며 이를 통해 각각 직경이 1.6 mm 이고 길이가 10 m 인 구리 와이어를 인발하고 온도조절기 W1 및 W2 에 의해 온도를 유지시켰다. HPLC 펌프 (P3) 을 통해 저장소 (B3) 으로부터 단량체 및 HPLC 펌프 (P4) 를 통해 저장소 (B5) 로부터 용매를 연속적으로 계측하고 고정 혼합기 (M1) 에서 혼합하였다. 개시제/리간드 공급물을 HPLC 펌프 (P2) 에 의해 저장소 (B1) 로부터 계측한 후, 추가의 고정 혼합기 (M2) 를 사용하여 단량체/용매 공급물과 혼합하였다. 펌프 P1 ~ P4 를 통한 흐름을 저울 A1 ~ A4 를 통해 조절하였다. 용기 B2, B4, B6 및 B8 은, 반응기 설정을 위해 용매가 전환될 수 있게 한다. 필요시, 단량체 또는 개시제/리간드를 펌프 P1 에 의해 반응기 (K1) 및 (K2) 사이의 지점에서 저장소 B7 로부터 도입할 수 있다.
- [0104] 여기서, 단량체는 리간드 또는 개시제 첨가 직전 또는 직후에 효과적으로 도입된다.
- [0105] 약 38 분의 체류 시간 (반응 시간에 상응함) 및 70°C 의 온도조절기 (W1) 및 (W2) 의 배스 온도에서, 90% 초과 의 단량체 전환율을 수득하였다 (단량체 대 개시제 대 리간드의 몰비 100:1:0.1; 용매 함량: 73 중량%).
- [0106] 반회분식 실험에 따른 연속 작동 모드로 반응의 상당한 가속이 이루어질 수 있었다. 상기 연속 작동 모드는 튜브 반응기의 대규모 열 교환 영역으로 인해 반응의 양호한 제어를 제공하였다.
- [0107] 실험적 분자량 M_n 은 1.36 의 다분산도 (M_w/M_n) 에서의 이론적 분자량보다 약 38% 더 높았다. 튜브 반응기의 체류 시간 프로파일의 결과로서 분자량 분포가 넓어졌다.
- [0108] 실시예 2: 반회분식 방법
- [0109] 실험 셋업:
- [0110] ReactIR 4000, 소프트웨어 IC Control 4.0, IC-IR 4.0 을 구비한 반응 열량계 METTLER Toledo RC1.
- [0111] 직경이 1 mm 인 2 m 의 Cu 와이어를 배플에 감고, 플랜지 (flange) 를 통해 반응기 내로 도입하였다. 충전 수준을 증가시키에 따라 Cu 와이어와의 접촉부가 증가하여, 단량체 첨가 과정 동안 용액의 부피에 필적하는 Cu 교환을 초래하였다.
- [0112] 반응기로부터 규칙적 간격으로 채취한 샘플을 하기와 같이 분석하였다:
- [0113] 1) Mettler Toledo HR73 IR 건조기에 의해 고체 함량을 측정하였다. 제형 매개변수를 사용하여 그로부터 단량체 전환율을 계산할 수 있다.
- [0114] 2) 중합체의 분자량 분포를 GPC 유닛 (겔 투과 크로마토그래피; Agilent Technologies) 에 의해 측정하였다.

이는 MZ-Analytik (Mainz) 사제 4 개 컬럼을 포함하였다. 컬럼은 치수가 300 x 8 mm 이었고, 입자 크기가 5 μm 인 가교 디비닐벤젠-스티렌 중합체로 충전된다. 다공도는 100, 1000, 10 000 및 100 000 옹스트롬이다. 35°C 에서의 테트라히드로푸란을 용리액으로서 사용하였다. 피크 분자량 M_p 가 2 180 000, 1 000 000, 659 000, 246 000, 128 000, 67 500, 32 500, 18 100, 9130, 3420, 1620 및 374 g/mol 인 PSS (Ready Kal. 유형) 로부터의 좁은-분포 폴리스티렌 표준에 대해 교정을 실행하였다. M_n , M_w 및 PDI 를 측정된 분자량 분포로부터 결정하였다.

[0115] 이론적으로 예측되는 수 평균 분자량, M_n (이론치) 을, 메틸 2-브로모프로피오네이트 (MBP) 와 같은 단관능성 개시제의 경우 각각의 개시제 분자가 사슬을 시작시키는, 사슬 상의 모든 반응 단량체 분자의 동등한 분포의 추정값으로부터 계산한다.

[0116] 사용한 식은 하기와 같다:

$$M_n(\text{이론치}) = m_{\text{단량체}} \cdot M_{\text{개시제}} \cdot X_{\text{단량체}} / m_{\text{개시제}} \quad (1)$$

[0118] $m_{\text{단량체}}$: 초기 충전된 단량체 및 샘플링시까지 실행시킨 단량체의 총 질량

[0119] $m_{\text{개시제}}$: 개시제의 질량 (초기 충전된)

[0120] $X_{\text{단량체}}$: 단량체의 중합체로의 부분적 전환 (오직 초기 충전된 단량체 및 샘플링시까지 실행시킨 단량체만이 다시 고려됨)

[0121] $M_{\text{개시제}}$: 개시제의 몰 질량 (MBP 의 경우 $167 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

[0122] 실험의 설명:

[0123] 초기 충전물: 13.11 g 의 구리 와이어

[0124] 563.15 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 46.929%

[0125] 첨가물: 0.75 g 의 Me_6TREN 0.062%

[0126] 1.69 g 의 메틸 2-브로모프로피오네이트 0.141%

[0127] 40.00 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 3.330%

[0128] 공급 스트림 1: 594.41 g 의 메틸 아크릴레이트 49.535%

[0129] 절차:

[0130] 초기 충전물을 도입하고 8 bar 의 질소로 3 회 불활성화하였다. 반응기를 70°C 로 가열하였다. 홀더를 갖는 구리 와이어를 이후 설치하고, Me_6TREN 및 메틸 2-브로모프로피오네이트를 잠금장치 (lock) 를 통해 첨가하고 이를 DMSO 로 행구었다. 그 직후에, 공급 스트림 1 을 시작시키고 240 분의 기간에 걸쳐 계속하였다.

공급 스트림의 도입 종료 후에, 후-중합을 10 시간 동안 실행하였다. 계속된 첨가 동안, 샘플을 채취하고 0.01 g 의 히드로퀴논으로 안정화시켰다. 혼합물을 이후 냉각하고 배수시켰다.

[0131] 표 1 에서 나타낸 반응 과정을 얻었다:

[0132] 표 1:

t / 분	전환 / %	M_n / (g/mol)	M_n 이론치 / (g/mol)	PDI
0	0.0			
45	5.3	5033	581	1.94
90	9.0	5652	1989	1.76
172	6.3	5312	2661	1.85
200	5.9	5741	2894	1.80
240	5.4	5781	3178	1.82
300	9.1	10446	5360	1.33
420	56.4	54301	33119	1.26
480	72.1	65085	42369	1.30
540	78.1	70006	45902	1.31
1090	87.4	88225	51357	1.11

[0133]

[0134]

때때로, 대안적인 절차로 인해 중합이 상당히 느려진다.

[0135]

실제 반응 전 (즉, 단량체를 첨가하기 상당히 전) 에 제조된 리간드 및 개시제의 사전혼합된 초기 충전물로 인해 중합 반응이 느려졌다. 리간드 및 개시제의 사전혼합과 단량체의 첨가 사이의 시간이 클수록, 이후 일어나는 중합 반응이 더 느려진다. 짐작컨대, 리간드 및 개시제의 사전혼합이 개시제의 활성화를 초래하여, 즉, 단수명 자유 개시제 라디칼의 형성이 추정되며 단량체의 부재 하에 빠르게 소멸된다. 단량체의 후속적 첨가에 있어서, 이들 개시제는 반응에 대해 더 이상 이용가능하지 않은 것으로 추정되며 중합 반응이 상당히 느려지거나 어떠한 반응도 거의 발생하지 않는다.

[0136]

실제 반응 전에 리간드 및 개시제를 사전혼합하는 경우, 실험적 수 평균 분자량이 이론적으로 계산한 분자량보다 상당히 높기 때문에, 분자량 제어가 어려워지는 것이 마찬가지로 발견되었다. 이는 때이른 2 분자 종결 반응의 결과로서 더 적은 자유 개시제 라디칼이 사슬 성장을 시작시킨다는 면에서 비롯된 것일 수 있다.

[0137]

다양한 절차에 대한 분자량 제어 및 반응의 감속에 대한 관찰은, 50°C 보다는 70°C 의 반응 온도에서 덜 강하게 표명되었다.

[0138]

실시예 3:

[0139]

a. 회분식 방법 반응 열량계

[0140]

초기 충전물: 13.11 g 의 구리 와이어

[0141]

563.15 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 46.929%

[0142]

첨가물: 0.75 g 의 Me₆TRE 0.062%

[0143]

1.69 g 의 메틸 2-브로모프로피오네이트 0.141%

[0144]

40.00 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 3.333%

[0145]

594.41 g 의 메틸 아크릴레이트 49.535%

[0146]

절차:

[0147]

초기 충전물을 도입하고 8 bar 의 질소로 3 회 불활성화하였다. 반응기를 70°C 로 가열하였다. 홀더를 갖는 구리 와이어를 이후 설치하고, 메틸 아크릴레이트를 첨가하고, Me₆TREN 및 메틸 2-브로모프로피오네이트를 잠금장치를 통해 그 직후 첨가하고 이를 DMSO 로 행구었다. 샘플을 반응 동안 채취하고, 0.01 g 의 히드로 퀴논으로 안정화시켰다. 혼합물을 이후 냉각하고 배수시켰다. 결과를 표 2 에서 요약하였다.

[0148] 표 2:

t / 분	전환 / %	M_n / (g/mol)	$M_n^{\text{이론치}}$ / (g/mol)	PDI
0	0.0			
15	40.3	32112	23683	1.25
45	70.7	49891	41504	1.18
138	91.2	59818	53539	1.14
190	93.5	61257	54902	1.18
260	95.8	67978	56241	1.18
320	97.0	69533	56964	1.14
410	97.9	70221	57498	1.15
500	100.0	68237	58738	1.25

[0149]

b. 실험실에서의 회분식 방법

[0150]

[0151] 둥근 바닥 플라스크, 환류 응축기, 내부 온도계 및 질소용 기체 유입구를 포함하는 반응 장치를 보호성 기체로 간단히 플러싱하였다. 구리 촉매를 2 m 길이의 와이어로서 상기 장치의 블레이드 교반기에 감거나 구리 분말 (300 mg) 로서 첨가하였다. 1072.8 g (8.37 mol) 의 부틸 아크릴레이트, 250 ml 의 메탄올 및 750 ml 의 메틸 에틸 케톤 및 또한 30.1 g (83.7 mmol) 의 디에틸 디브로모아디페이트 및 1.93 mg (8.37 mmol) 의 $\text{Me}_6\text{-TREN}$ 을 연속하여 첨가하였다. 혼합물을 이후 60°C 에서 유지시킨 가열조에 의해 가열하였다. 5 분 내에, 내부 온도를 환류 온도 (70°C) 까지 상승시켰다. 가열조를 제거하였다. 전환율을 모니터링하기 위해서, 고체 함량을 측정하였다. 가열 약 45 분 후, 온도는 58°C 로 재감소되었고 전환율은 91% 였다. 평균 몰 질량은 $M_n = 13\ 700\ \text{g/mol}$ 이고, PDI M_w/M_n 은 1.17 이었다.

[0152]

추가 실시예에 대한 실험실 실험에서의 SET-LRP 에 대한 일반적 절차:

[0153]

실험실에서, SET-LRP 에 의한 중합을 하기와 같이 기본적으로 실행하였다:

[0154]

유리 장치에는 환류 응축기, 질소용 기체 유입구, 교반기 (블레이드 교반기 또는 자석 교반기), 내부 온도계가 구비되었다. Cu 와이어를 블레이드 교반기 또는 자석 교반기에 감았다. 일부 경우, Cu 분말 또는 Cu 제올라이트를 고체로서 사용하였다. 상기 장치를 반응 전 질소로 플러싱하였다. 플라스크를 단량체, 그 직후 용매, 개시제 및 리간드로 연속하여 충전하였다. 장치를 이후 원하는 외부 온도, 통상 60°C 로 가열하였다. 반응의 시작은, 내부 온도의 증가 및 반응 용액이 녹색이 되는 것으로 표시되었다. 매우 높은 전환율 (Sartorius 사제 IR 건조기에 의해 측정된 고체 함량을 통해 측정할 수 있음) 에 도달한 후, 가열조를 제거하고 Cu 촉매를 제거하여 반응을 중단시켰다. 용도에 따라, 80-100% 의 전환율이 통상 요구된다. 회전식 증발기에 의해 잔류 단량체 및 용매를 제거함으로써 생성물을 최종적으로 위크업하였다. 상기 기재한 조건 하 GPC 에 의해 중합체의 분석을 실행하였다. 500 MHz 분광광도계 (Bruker) 에서 용매로서 CDCl_3 을 사용하여 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 생성물을 추가로 분석하였다.

[0155]

실시예 4: 부틸 아크릴레이트의 중합

[0156]

실험 결과를 표 3 에 요약하였다:

[0157]

표 3:

번호	X	Solv	Mn(이론치) [g/mol]	Mn(예측치) [g/mol]	M_w/M_n	전환 [%]
1	25	MeOH	3800	3200	1.19	95
2	500	DMSO	48000	59800	1.25	75
3	200	-	23400	20000	1.15	78
4	200	MEK	25600	23000	1.25	95
5	200	MEK/MeOH	25600	22100	1.29	95
6	200	MeOH	25600	26200	1.14	95
7	1500	MeOH	150000	116000	1.4	81
8	10000	DMSO	680000	480000	1.4	79

[0158]

[0159] Solv: 용매, MEK: 메틸 에틸 케톤, MeOH: 메탄올, 5 번: MEK/MeOH = 50/50 (부피비);

[0160]

외부 온도 T = 60°C

- [0161] [BA]/[I]/[L] = x/1/0.1 (몰비)
- [0162] 전환: 부틸 아크릴레이트 단량체의 전환
- [0163] 실험 1 번을 4 시간 후 중단시키고, 나머지 실험을 6 시간 후 중단시켰다.
- [0164] 실시예 5: 단량체 첨가 시간에 따른 반응 절차
- [0165] a. 단량체를 (일부) 초기 충전함
- [0166] 초기 충전물: 13.11 g 의 구리 와이어
- [0167] 563.15 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 46.929%
- [0168] 첨가물: 0.75 g 의 Me₆TREN 0.062%
- [0169] 1.69 g 의 메틸 2-브로모프로피오네이트 0.141%
- [0170] 40.00 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 3.333%
- [0171] 74.30 g 의 메틸 아크릴레이트 6.192%
- [0172] 공급 스트림 1: 520.12 g 의 메틸 아크릴레이트 43.343%

[0173] 절차:

[0174] 초기 충전물을 도입하고 8 bar 의 질소로 3 회 불활성화하였다. 반응기를 70°C 로 가열하였다. 홀더를 갖는 구리 와이어를 이후 설치하고, Me₆TREN 및 메틸 2-브로모프로피오네이트를 잠금장치를 통해 첨가하고 이를 DMSO 로 행구었다. 12.5% 의 단량체를 5 분에 걸쳐 계측하였다. 공급 스트림 1 을 이후 210 분에 걸쳐 계측하였다. 공급 스트림 첨가가 완료된 후, 후-중합을 20 시간 동안 실행하였다. 계측된 첨가 동안 샘플 플을 채취하고 0.01 g 의 히드퀴논으로 안정화시켰다. 혼합물을 이후 냉각하고 배수시켰다. 결과를 표 4 에서 요약하였다.

[0175] 표 4:

t / 분	전환 / %	M _n / (g/mol)	M _n ^{이론치} / (g/mol)	PDI
0	0.0			
30	43.9	10060	24411	6.40
93	42.2	15732	23509	2.80
162	35.1	19585	19536	1.70
210	29.2	20288	16249	1.39
275	31.1	22918	17319	1.28
300	45.2	34078	25144	1.21
345	64.0	45591	35628	1.27
390	76.9	51519	42786	1.27
450	82.8	55269	46089	1.31
510	85.2	68523	47389	1.42
1140	92.5	64599	51486	1.46

- [0176]
- [0177] b. 개시제 및 촉매의 첨가와 함께 단량체를 첨가함
- [0178] 참조: 실시예 2.
- [0179] 초기 충전물: 13.11 g 의 구리 와이어
- [0180] 563.15 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 46.929%
- [0181] 첨가물: 0.75 g 의 Me₆TREN 0.062%
- [0182] 1.69 g 의 메틸 2-브로모프로피오네이트 0.141%
- [0183] 40.00 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 3.330%
- [0184] 공급 스트림 1: 594.41 g 의 메틸 아크릴레이트 49.535%
- [0185] 절차:

[0186] 초기 충전물을 도입하고 8 bar 의 질소로 3 회 불활성화하였다. 반응기를 70℃ 로 가열하였다. 홀더를 갖는 구리 와이어를 이후 설치하고, Me₆TREN 및 메틸 2-브로모프로피오네이트를 잠금장치를 통해 첨가하고 이를 DMSO 로 행구었다. 5 분 후, 공급 스트림 1 을 시작시키고 240 분에 걸쳐 계측하였다. 공급 스트림의 첨가가 완료된 후, 후-중합을 10 시간 동안 실행하였다. 계측된 첨가 동안 샘플을 채취하고 0.01 g 의 히드로퀴논으로 안정화시켰다. 혼합물을 이후 냉각하고 배수시켰다. 결과를 표 5 에서 요약하였다.

[0187] 표 5:

t / 분	전환 / %	M _n / (g/mol)	M _n ^{이론치} / (g/mol)	PDI
0	0.0			
45	2.7			
90	5.0	5028	2941	2.05
135	6.0	4297	3542	2.03
195	3.2	4254	1853	2.16
240	3.4	4046	2004	2.11
300	4.4	4868	2597	1.80
360	26.3	28282	15427	1.38
420	60.1	65105	35313	1.11
480	73.7	85683	43305	1.13
857	92.6	105670	54404	1.21

[0188]

[0189] c. 개시제 및 촉매의 첨가 후 단량체를 첨가함

[0190] 초기 충전물: 13.11 g 의 구리 와이어

[0191] 563.15 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 46.929%

[0192] 첨가물: 0.75 g 의 Me₆TREN 0.062%

[0193] 1.69 g 의 메틸 2-브로모프로피오네이트 0.141%

[0194] 40.00 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 3.330%

[0195] 공급 스트림 1: 594.41 g 의 메틸 아크릴레이트 49.535%

[0196] 절차:

[0197] 초기 충전물을 도입하고 8 bar 의 질소로 3 회 불활성화하였다. 반응기를 70℃ 로 가열하였다. 홀더를 갖는 구리 와이어를 이후 설치하고, Me₆TREN 및 메틸 2-브로모프로피오네이트를 잠금장치를 통해 첨가하고 이를 DMSO 로 행구었다. 공급 스트림 1 의 첨가를 시작하기 전에, 초기 충전물을 60 분 동안 교반하고 메틸 아크릴레이트를 이후 240 분에 걸쳐 계측하였다. 공급 스트림의 첨가가 완료된 후, 후-중합을 10 시간 동안 실행하였다. 계측된 첨가 동안 샘플을 채취하고 0.01 g 의 히드로퀴논으로 안정화시켰다. 혼합물을 이후 냉각하고 배수시켰다. 결과를 표 6 에서 요약하였다.

[0198] 표 6:

t / 분	전환 / %	M _n / (g/mol)	M _n ^{이론치} / (g/mol)	PDI
0	0.0			
45	0.0			
90	0.0			
116	0.0			
176	0.0			
240	0.0			
300	0.0			
360	0.0			
420	7.7	15511	4542	1.67
480	33.6	62374	19744	1.16
1200	89.7	154460	52709	1.36

[0199]

[0200] 표 1 및 4 ~ 6 에서의 실험적 분자량에 대해 식 (1) 을 피팅시켜, 이상적 참조와 비교하여 효과적인 개시제 농도를 추정할 수 있다. 이는 실시예 5c 에 대해 33% 이고, 실시예 5b 에 대해 51% 이고, 실시예 2 에 대해 61% 이고, 실시예 5a 에 대해 80% 이다. 좁은 분포 폴리스티렌 표준에 대해 상기 기재한 바와 같이 GPC 를

교정하였다.

- [0201] 실시예 6: 온도 프로파일에 따른 반응 절차
- [0202] a) 30°C 에서 70°C 로의 온도 증가
- [0203] 초기 충전물: 13.11 g 의 구리 와이어
- [0204] 563.15 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 48.024%
- [0205] 첨가물: 0.75 g 의 Me₆TREN 0.064%
- [0206] 1.69 g 의 메틸 2-브로모프로피오네이트 0.144%
- [0207] 40.00 g 의 디메틸 술폭시드 (DMSO) 3.411%
- [0208] 74.30 g 의 메틸 아크릴레이트 6.336%
- [0209] 공급 스트림 1: 520.12 g 의 메틸 아크릴레이트 42.021%

[0210] 절차:

[0211] 초기 충전물을 도입하고 8 bar 의 질소로 3 회 불활성화하였다. 반응기를 30°C 로 가열하였다. 홀더를 갖는 구리 와이어를 이후 설치하고, 15% 의 단량체를 5 분에 걸쳐 계측하고, Me₆TREN 및 메틸 2-브로모프로피오네이트를 잠금장치를 통해 첨가하고 이를 DMSO 로 행구었다. 공급 스트림 1 을 이후 210 분에 걸쳐 계측하고, 계측된 첨가 동안 40 분에 걸쳐 외부 온도를 70°C 로 증가시켰다. 공급 스트림의 첨가가 완료된 후, 후-중합을 16 시간 동안 실행하였다. 계측된 첨가 동안 샘플을 채취하고 0.01 g 의 히드로퀴논으로 안정화시켰다. 혼합물을 이후 냉각하고 배수시켰다. 결과를 표 7 에서 요약하였다.

[0212] 표 7:

t / 분	전환 / %	M _n / (g/mol)	M _n ^{이론치} / (g/mol)	PDI
0	0.0			
30	13.6	9206	7969	3.21
60	28.9	8081	16949	2.31
105	62.2	18146	36554	1.30
150	53.8	24748	31574	1.18
210	39.9	27078	23420	1.18
270	36.8	26288	21617	1.16
330	49.5	35079	29076	1.15
390	69.2	47722	40649	1.18
450	77.8	54632	45689	1.19
510	82.8	58236	48653	1.19
1123	92.9	64353	54594	1.27

[0213]

[0214] b) 70°C 에서의 등온

[0215] 참조: 실시예 5a.

[0216] 실시예 7: 블록 공중합체, 및 염의 영향

[0217] 메타크릴레이트 블록 상의 아크릴레이트 블록

[0218] 염의 부재 하

[0219] 질소 분위기 하에서, 17.9 g (0.14 mmol) 의 부틸 아크릴레이트, 그 직후 15 ml 의 메틸 에틸 케톤 및 5 ml 의 메탄올 및 또한 116 mg (0.7 mmol) 의 메틸 2-브로모프로피오네이트 및 32 mg (0.14 mmol) 의 Me₆TREN 을 연속하여 반응 장치에 도입하였다. 가열조에 의해 반응 용액을 60°C 로 가열하였다. 91% 의 전환율에 도달한 후, 14.0 g (0.14 mmol) 의 메틸 메타크릴레이트 및 추가 32.1 mg (0.14 mmol) 의 Me₆TREN 을 제 2 단계에서 첨가하였다. 6 시간의 반응 시간 후, 제 2 단계에서의 전환율은 78% 였다. 생성물을 메탄올로부터 침전에 의해 단리하고, 몰 질량을 GPC 에 의해 측정하였다. M_n = 40 000 g/mol, PDI = 1.85 (바이모달 (bimodal)).

[0220] CuCl_2 의 존재 하

[0221] 질소 분위기 하에서, 17.9 g (0.14 mmol) 의 부틸 아크릴레이트, 그 직후 15 ml 의 메틸 에틸 케톤 및 5 ml 의 메탄올 및 또한 116 mg (0.7 mmol) 의 메틸 2-브로모프로피오네이트 및 32 mg (0.14 mmol) 의 Me_6TREN 을 연속하여 반응 장치에 도입하였다. 가열조에 의해 반응 용액을 60°C 로 가열하였다. 95% 의 전환율에 도달한 후, 14.0 g (0.14 mmol) 의 메틸 메타크릴레이트 및 추가 32.1 mg (0.14 mmol) 의 Me_6TREN 및 3 mg (0.014 mmol) 의 구리(II) 클로라이드를 제 2 단계에서 첨가하였다. 6 시간의 반응 시간 후, 제 2 단계에서의 전환율은 33% 였다. 생성물을 메탄올로부터 침전에 의해 단리하고, 몰 질량을 GPC 에 의해 측정하였다. $M_n = 26\ 000\ \text{g/mol}$, $M_w/M_n = 1.37$ (모노모달).

[0222] NaCl 의 존재 하

[0223] 질소 분위기 하에서, 17.9 g (0.14 mmol) 의 부틸 아크릴레이트, 그 직후 15 ml 의 메틸 에틸 케톤 및 5 ml 의 메탄올 및 또한 116 mg (0.7 mmol) 의 메틸 2-브로모프로피오네이트 및 32 mg (0.14 mmol) 의 Me_6TREN 을 연속하여 반응 장치에 도입하였다. 가열조에 의해 반응 용액을 60°C 로 가열하였다. 93% 의 전환율에 도달한 후, 14.0 g (0.14 mmol) 의 메틸 메타크릴레이트 및 추가 32.1 mg (0.14 mmol) 의 Me_6TREN 및 80 mg (2 mmol) 의 염화나트륨을 제 2 단계에서 첨가하였다. 6 시간의 반응 시간 후, 제 2 단계에서의 전환율은 80% 였다. 생성물을 메탄올로부터 침전에 의해 단리하고, 몰 질량을 GPC 에 의해 측정하였다. $M_n = 42\ 600\ \text{g/mol}$, $M_w/M_n = 1.30$.

도면

도면1

