(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08F 12/28

(11) 공개번호 10-2004-0055588
(43) 공개일자 2004년06월26일

(21) 출원번호 10-2003-0090476
(22) 출원일자 2003년12월12일

(30) 우선권주장 02027694.5 2002년12월13일 EP(EP)

(71) 출원인 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠센

(72) 발명자 데트렘블뢰르,크리스토프
벨기에4000리지뤼오뜨42

그로스,토마스
독일42489벨프라쓰홀룬더베그12

메이어,롤프-볼커
독일53804무흐하이넨부쉬6

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 모노에틸렌성 불포화 단량체와 2차 아민의 제자리 중합

요약

임의의 명확하게 정의된 단일중합체, 랜덤 및 블럭 공중합체의 제조 방법이 개시되어 있다. 단량체, 부자유 2차 아민 및 산화제의 혼합물의 형성을 수반하는 이 방법은 추가의 자유 라디칼 개시제를 필요치 않는 것을 특징으로 한다.

색인어

모노에틸렌성 불포화 단량체, 제자리 중합반응, 자유 라디칼 개시제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 중합 방법, 보다 구체적으로 추가의 자유 라디칼 개시제를 수반하지 않는 방법에 관한 것이다.

임의의 명확하게 정의된 단일중합체, 랜덤 및 블럭 공중합체의 제조 방법이 개시되어 있다. 단량체, 부자유 2차 아민 및 산화제의 혼합물의 형성을 수반하는 이 방법은 추가의 자유 라디칼 개시제를 필요치 않는 것을 특징으로 한다.

오늘날, 수많은 산업분야에서는 특정 분자량, 좁은 분자량 분포 및(또는) 명확하게 정의된 말단기를 갖는 단일중합체, 랜덤 공중합체 및 블럭 공중합체에 대한 수요가 끊임없이 증가하고 있다. 이 고분자들의 조절된 구조는 이들에게 신규한 성질을 제공하고, 맞춤형 성질 프로파일을 얻을 수 있도록 한다. 예를 들면, 전자, 컴퓨터 과학, 통신, 유전 공학, 생물 공학 및 재료 과학 분야에서, 많은 신규한 기술들은 조절 중합체 구조를 요구하고 있다.

자유 라디칼 중합은 훨씬 힘들지 않은 조건 즉, 용매로서 물을 사용할 수 있 고, 중합할 수 있는 단량체의 범위 뿐만 아니라 사용할 수 있는 온도 범위가 훨씬 넓기 때문에, 많은 중합체들이 이러한 자유 라디칼 중합에 의하여 상업적으로 제조된다. 또한, 라디칼 공중합은 중합체 성질을 개질하는 많은 기회를 제공한다. 그러나, 라디칼종의 중성으로 인해 중합도, 다분자성, 말단 관능기 및 사슬 구조를 포함하는 고분자 구조의 조절을 어렵게 하는 비가역적 전이 및 종결 반응이 발생한다.

한편, 조절된 라디칼 중합(CRP)은 사슬의 분자 특성(M_n, M_w/M_n) 및 그들의 고분자 구조를 정교하게 조절하는 강력한 수단이다. 예를 들면, 명확하게 정의된 블럭 공중합체는 공단량체를 순차적으로 첨가함으로써 합성될 수 있고, 말단 관능기를 가진 중합체는 개시제((α - 사슬- 말단) 또는 탈활성화제(ω - 사슬- 말단)를 현명하게 선택함으로써 이용가능하게 만들 수 있다.

현재 연구 중에 있는 모든 CRP 시스템 중에서, 니트록실- 매개 중합(NMP)은 가장 효율적인 것 중의 하나이다. 이 방법은 휴면(dormant) 사슬을 형성하는 니트록실 라디칼에 의한 성장 라디칼의 가역적 포획에 기초한다. 이 접근은 예를 들면, US-A 4,581,429에 개시되어 있다. 그럼에도 불구하고, 이 NMP 방법은 중합 반응 속도가 늦고, 적절한 단량체 범위가 제한되고, 요구되는 니트록실 라디칼이 고가라는 단점이 있다.

아주 최근에는, 이러한 NMP의 문제점 중 몇 가지가 해결되었다. 중합 속도의 가속화 및 중합되는 단량체 범위의 확장 모두가 문헌[Hawker et al.(J. Am. Chem. Soc. 1999,121, 3904)] 및 예를 들면, WO-A 96/24620에 보고되었다. 중합 온도의 감소는 문헌[Miura et al.(Macromolecules 2001, 34, 447)]에 보고되었고, 스피로 구조를 갖는 니트록실 라디칼의 사용에 의한다.

이러한 개선된 NMP 방법들은 신규한 중합체 구조를 얻는 데 매력적인 방법이지만, 이들은 여전히 기술적 공정의 총 비용을 상당히 증가시키는, 용이하게 입수가능하지 않고 복잡한 니트록실 라디칼 및(또는) 알콕시아민의 사용을 요구한다. 따라서, 넓은 범위의 단량체를 중합할 수 있는 보다 단순한 NMP 방법이 여전히 요구되고 있다.

WO-A 99/03894 및 US-A 6,262,206은 비닐 단량체의 라디칼 중합을 조절하는 니트론 및 니트로소 화합물의 사용을 개시하고 있다. 이들 화합물이 비닐 단량체의 라디칼 중합에 첨가되는 경우, 개시 라디칼 또는 성장 사슬과 니트론 또는 니트로소 화합물의 반응에 의하여 니트록실 라디칼이 제자리에서 형성된다. 따라서, 중합은 NMP 메카니즘에 의하여 조절된다.

또한, 제자리 NMP 방법에 의하여 조절되는 비닐 단량체의 자유 라디칼 중합을 촉진하기 위한 니트론 및 니트로소 화합물의 사용은 예를 들면, 문헌[D. F. Grishin et al., Polymer Science, Ser. A, 1999, 41(4), 401; D. F. Grishin et al, Polymer Science, Ser. B. 2000 42(7-8), 189; D. F. Grishin et al., Russian Journal of Applied Chemistry 2001, 74(3), 494; D.F. Grishin et al. Mendeleev Commun. 1999, 250; D. F. Grishin et al., Russian Journal of Applied Chemistry 2001, 74(9), 1594]에 보고되었다.

보다 최근에는, 니트로소-tert-옥탄에 의해 매개되는 스티렌의 조절된 라디칼 중합이 문헌[J.M. Catala et al., Macromolecules 2001, 34, 8654]에 보고되었다.

니트로소 화합물 또는 니트론을 사용하는 이러한 제자리 방법들로 인해 지루한 니트록실 라디칼 합성을 피할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 이들 방법은 독성이 있을 수 있는 예비형성된 시약(특히, 니트로소 화합물의 경우)의 사용을 요구하고, 이들의 대부분은 여전히 용이하게 이용가능하지 않고 특수한 방법으로 합성해야 한다.

US-A 6,320,007 및 JP-A 08208714는 반응기 내에서 안정한 니트록실 라디칼이 전구 물질로부터 형성되는, 제자리 NMP 방법을 사용하여 좁은 분자량 분포를 갖는 열가소성 중합체의 제조를 기재하고 있다. 중합 방법은 2 단계로 일어난다: 제 1 단계에서 니트록실 라디칼이 전구체(2차 아민)로부터 형성되고, 제 2 단계에서, 좁은 분자량 분포로 특성화되는 열가소성 중합체를 형성하기 위해, 니트록실 라디칼을 비닐 단량체의 중합에 첨가한다. 두 예에서, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(TMP)이 산화제로서의 m-클로로퍼벤조산 또는 과산화수소 및 텅스텐산나트륨의 혼합물과 합쳐지는 경우, 니트록실 라디칼에 대한 전구체로서 사용된다. 이 방법들의 결점은 중합 전 니트록실 라디칼을 형성하는 데 반응 시간이 길고, 중합을 개시하기 위해 자유-라디칼 개시제(예를 들면, 벤조일 퍼옥시드)를 사용하기 때문

에 중합 전에 단량체, 개시제 및 니트록실 라디칼 사이의 예비 반응을 필요로 한다는 것이다. 이는 공정 비용의 증가와 결부되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 조절된 분자량 및 조절된 분자 구조를 갖는 단일중합체 및 공중합체의 신규한 합성 경로를 제공하는 것이다. 이러한 방법은 선행 기술이 직면한 결점들을 극복하는, 비닐 단량체의 자유-라디칼 중합을 조절하는 단순하고 저렴한 방법이어야 한다.

발명의 구성 및 작용

발명의 상세한 설명

지금 본 발명자들은 놀랍게도, 비닐 단량체의 중합을 2차 아민 및 산화제의 존재 하에서 수행하는 경우, 비교적 저온에서, 짧은 반응 시간으로, 조절된 분자량, 좁은 분자량 분포(polydispersity), 높은 단량체 전환율 및 조절된 구조를 갖는 명확하게 정의된 (공)중합체의 제조 방법을 제공하는 것이 가능하다는 것을 발견하였다. 중합 전 자유 라디칼 개시제의 첨가는 불필요하다. 또한, 단량체(들)의 첨가 전에, 2차 아민 및 산화제 사이의 어떠한 예비 반응도 요구되지 않으며, 생성물의 어떠한 예비 반응도 없이, 중합 매질을 중합 온도에서 매우 신속하게 가열할 수 있다.

본 발명의 목적은

(I) a) 하기 화학식 (1)의 하나 이상의 모노에틸렌성 불포화 단량체

b) 하나 이상의 산화제 (A) 및

c) 하나 이상의 하기 화학식 (2)의 2차 아민

을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계, 및

(II) 약 0 내지 220℃의 온도로 혼합물을 가열하는 단계

를 포함하는 올리고머, 코올리고머, 중합체 또는 블럭 또는 랜덤 공중합체의 제조 방법이다.

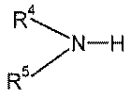
화학식 1

$$HR^1C = CR^2R^3$$

상기 식 중,

R^1, R^2, R^3는 독립적으로 수소, C_1-C_{20}-알킬, C_1-C_{20}-시클로알킬 C_6-C_{24}-아릴, 할로겐, 시아노, C_1-C_{20}-알킬에스테르 C_1-C_{20}-시클로알킬에스테르, C_1-C_{20}-알킬아미드, C_1-C_{20}-시클로알킬아미드 C_6-C_{24}-아릴에스테르 또는 C_6-C_{24}-아릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택된다.

화학식 2



상기 식 중,

R^4 및 R^5 는 독립적으로 NO_2, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 에스테르, 케톤, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-알킬티오, C_1-C_4-알킬아미노로 치환되거나 또는 비치환된 C_1-C_{18}-알킬, C_2-C_{18}-알케닐, C_2-C_{18}-알키닐, C_3-C_{12}-시클로알킬 또는 C_3-C_{12}- 헤테로시클로알킬, C_6-C_{24}-아릴; 및 C_4-C_{12}-알칸올로 이루어진 군으로부터 선택되거나; 또는

R^4 및 R^5 는 임의적으로, 이들을 연결하는 중간 질소 원자와 함께, 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 C_2-C_{13}-헤테로시클로알킬 잔기를 형성하거나; 또는

R^4 및 R^5 는 함께 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 폴리시클릭 고리계 또는 폴리시클릭 헤테로시클로지방족 고리계의 잔기를 형성하고;

각 경우, 질소 원자에 바로 인접한 R^4 및 R^5 라디칼 중의 탄소 원자는 각각 2 또는 3 개의 추가의 유기 치환체들로 치환되고;

임의적으로, 잔기 R^4 및 R^5 중 적어도 하나는 코팅 분야에서 공지된 관능기와 추가로 반응하거나 또는 가교할 수 있고, 예를 들면, 히드록실, 카르복실레이트, 또는 아미노기인 관능기 Y(바람직하게는, Y는 히드록실기임)를 포함하고,

본 발명에 적절한 모노에틸렌성 불포화 단량체 (1)는 아크릴산 또는 메트아크릴산의 알킬 에스테르, 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메트아크릴레이트, 에틸 메트아크릴레이트, 부틸 메트아크릴레이트 및 이소부틸 메트아크릴레이트; 아크릴산 또는 메트아크릴산의 히드록시알킬 에스테르, 예를 들면 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시에틸 메트아크릴레이트 및 히드록시프로필 메트아크릴레이트; 아크릴아미드, 메트아크릴아미드, N-3차 부틸아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드; 아크릴로니트릴, 메트아크릴로니트릴, 알릴 알콜, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메트아크릴레이트, 포스포에틸 메트아크릴레이트, N-비닐피롤리돈, N-비닐포름아미드, N-비닐이미다졸, 비닐 아세테이트, 공액 디엔, 예를 들면 부타디엔 또는 이소프렌, 스티렌, 스티렌술폰산염, 비닐술폰산염 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판-술폰산염 및 아크릴로일을 포함한다. 적절한 단량체는 수용성 또는 수 불용성일 수 있다.

본 발명에 사용하기에 적절한 공단량체의 예로는 C_3-C_6-에틸렌성 불포화 모노카르복실산, 뿐만 아니라 그의 알칼리 금속염 및 암모늄염이 있다. C_3-C_6-에틸렌성 불포화 모노카르복실산은 아크릴산, 메트아크릴산, 크로톤산, 비닐아세트산 및 아크릴옥시프로피온산을 포함한다. 아크릴산 및 메트아크릴산이 바람직한 모노에틸렌성 불포화 모노카르복실산 단량체이다.

또한 공단량체로도 사용될 수 있는 C_8-C_{16}-에틸렌성 불포화 페놀성 화합물의 예로는 4-히드록시스티렌, 4-히드록시, α-메틸 스티렌, 2,6-디tert-부틸 및 4-비닐 페놀이 있다.

본 발명에 공단량체로서 사용하기에 적절한 카르복실산 단량체의 또다른 군은 C_4-C_6-에틸렌성 불포화 디카르복실산 및 그의 알칼리 금속염 및 암모늄염, 뿐만 아니라 시스-디카르복실산의 무수물이다. 예는 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산, 메사콘산, 푸마르산 및 시트라콘산을 포함한다. 말레산 무수물 및 이타콘산이 바람직한 모노에틸렌성 불포화 디카르복실산 단량체이다.

본 발명에 사용하기에 적절한 산 단량체는 그들의 산 형태 또는 산의 알칼리 금속염 또는 암모늄염의 형태일 수 있다.

바람직한 공단량체는 C_1-C_{20}-알콜의 (메트)아크릴산 에스테르, 아크릴로니트릴, C_1-C_{20}-알콜의 시아노아크릴산 에스테르, C_1-C_6-알콜의 말레산 디에스테르, 말레산 무수물, 비닐피리딘, 비닐(알킬피롤), 비닐옥사졸, 비닐옥사졸린, 비닐티아졸, 비닐이미다졸, 비닐피리미딘, 비닐 케톤, 공액 디엔, 아크롤레인, 스티렌 또는 α-위치에 C_1-C_6-알킬 라디칼 또는 할로겐을 포함하고, 방향족 고리 상에 3 개 이하의 추가의 치환체를 포함하는 스티렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

특히 바람직한 단량체는 스티렌, 치환된 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 말레산 무수물이다.

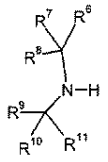
적절한 산화제 (A)는 2차 아민을 니트록실 라디칼로 산화시키는 것으로 당업계에 공지되어 있는 모든 산화제이다. 바람직한 산화제는 과산, 예를 들면 과아세트산, 과프로피온산, m-클로로-과벤조산, 디메틸디옥시란, 과벤조산, 또는 퍼옥시드, 예를 들면 포타슘 퍼옥시모노술페이트($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$, 미국 소재의 듀폰 스페셜티 케미스트리(DuPont Specialty Chemistry)사의 옥손(Oxone)(등록상표)), 과산화수소, 과산화수소/텅스텐산나트륨, 과산화수소/티타늄 포함 촉매, 예를 들면 티타늄 디옥시드 및 티타늄 실리칼리트(EP-A 0 488 403, page 5), 디벤조일 퍼옥시드 포스포텅스텐산 및 산화 기체, 예를 들면 분자 산소 또는 오존이다.

또한, 금속 산화물, 예를 들면 산화은, 산화납(IV) 및 텅스텐산나트륨이, 임의적으로는 다른 산화제와 함께 사용될 수 있다. 또한, 다양한 산화제의 혼합물이 사용될 수 있다.

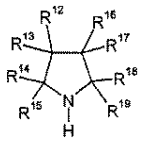
특히 바람직한 것은 과아세트산, 과프로피온산, 과산화수소, 과산화수소/티타늄 포함 촉매, 포타슘 퍼옥시모노술페이트($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$), 디벤조일 퍼옥시드, 산화은 및 산화납(IV)이다.

화학식 (2)의 적절한 입체적 부자유 2차 아민은 하기 화학식 (3) 내지 (7)의 것을 포함한다.

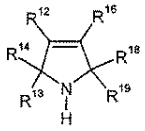
화학식 3



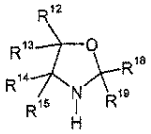
화학식 4



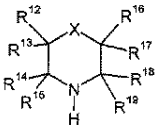
화학식 5



화학식 6



화학식 7



상기 식 중,

R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19} 는 각각 서로 독립적으로 수소, 할로겐 또는 시아노-, 아미드-, 에테르-, 에스테르-, 티오에테르-, 케톤-, 아미드-, 카르보밀-, 아미딘- 또는 디알킬포스포닐- 포함기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이거나; 또는

R^6 내지 R^{19} 는 각각 독립적으로 NO_2, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 에스테르, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-알킬티오, C_1-C_4-알킬아미노로 치환되거나 또는 비치환된 C_1-C_{18}-알킬, C_2-C_{18}-알케닐, C_2-C_{18}-알키닐, C_3-C_{12}-시클로알킬 또는 C_3-C_{12}-헤테로시클로알킬, C_6-C_{24}-아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 것이거나; 또는

R^6 내지 R^{19} 는 이들을 연결하는 중간 탄소 원자와 함께, 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 C_3-C_{12}-시클로알킬 잔기, C_4-C_{12}-알칸올 잔기 또는 C_2-C_{13}-헤테로-시클로알킬 잔기를 형성하거나; 또는

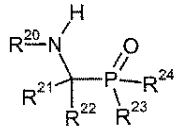
R^6 내지 R^{19} 는 함께 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 폴리시클릭 고리계 또는 폴리시클릭 헤테로시클로지방족 고리계의 잔기를 형성하고;

임의적으로, 잔기 R^6 내지 R^{19} 중 적어도 하나는 코팅 분야에서 공지된 관능기와 추가로 반응하거나 또는 가교할 수 있고, 예를 들면, 히드록실, 카르복실레이트 또는 아미노기인 관능기 Y(바람직하게는, Y는 히드록실기임)를 포함하고,

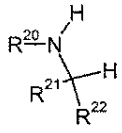
X는 메틸렌, 케톤, 에스테르기 또는 산소 원자, 또는 시아노, 에스테르, 히드록시, 니트로, 에테르 또는 이미도기로 치환될 수 있는 탄화수소 잔기를 나타낸다.

다른 유용한 2차 아민은 하기 화학식(8) 및 (9)의 것을 포함한다.

화학식 8



화학식 9



상기 식 중,

R^{20} 는 NO_2, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-알킬티오 및 C_1-C_4-알킬아미노로 치환되거나 또는 비치환된 C_1-C_{18}-알킬, C_2-C_{18}-알케닐, C_2-C_{18}-알키닐, C_3-C_{12}-시클로알킬 또는 C_3-C_{12}-헤테로시클로알킬, C_6-C_{24}-아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 것이거나; 또는

R^{20} 는 임의적으로, 코팅 분야에서 공지된 관능기와 추가로 반응하거나 또는 가교할 수 있고, 예를 들면, 히드록실, 카르복실레이트, 또는 아미노기인 관능기 Y(바람직하게는, Y는 히드록실기임)를 포함하고,

R^{21} 및 R^{22} 는 서로 독립적으로 수소, 할로겐 및 시아노-, 아미드-, 에테르-, 에스테르-, 티오에테르-, 케톤-, 아미드-, 카르보밀-, 아미딘- 또는 디알킬포스포닐- 포함기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이거나; 바람직하게는

R^{21} 및 R^{22} 는 서로 독립적으로 NO_2, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-알킬티오 및 C_1-C_4-알킬아미노로 치환되거나 또는 비치환된 C_1-C_{18}-알킬, C_2-C_{18}-알케닐, C_2-C_{18}-알키닐, C_3-C_{12}-시클로알킬 또는 C_3-C_{12}-헤테로시클로알킬, C_6-C_{24}-아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 것이거나; 또는

R^{21} 및 R^{22} 는 임의적으로, 이들을 연결하는 탄소 원자와 함께, 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 C_3-C_{12}-시클로알킬 잔기, C_4-C_{12}-알칸올 잔기 또는 C_2-C_{13}-헤테로시클로알킬 잔기를 형성하거나; 또는

R^{21} 및 R^{22} 는 이들을 연결하는 탄소 원자와 함께, 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 폴리시클릭 고리계 또는 폴리시클릭 헤테로시클로지방족 고리계를 형성하고; 이 경우, R^{23} 및 R^{24} 는 임의적으로 이들을 연결하는 중간 인 원자와 함께, 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 C_2-C_{13}-헤테로시클로알킬 잔기를 형성하고; 이 경우, 임의적으로 잔기 R^{20} 내지 R^{24} 중 적어도 하나는 코팅 분야에서 공지된 관능기와 추가로 반응하거나 또는 가교할 수 있는 관능기 Y를 포함하고;

R^{23}, R^{24} 는 서로 독립적으로 NO_2, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-알킬티오, C_1-C_4-알킬아미노로 치환되거나 또는 비치환된 C_1-C_{18}-알킬, C_2-C_{18}-알케닐, C_2-C_{18}-알키닐, C_3-C_{12}-시클로알킬 또는 C_3-C_{12}-헤테로시클로알킬 또는 C_6-C_{24}-아릴; 또는 C_4-C_{12}-알칸올로 이루어진 군으로부터 선택된 것이거난; 또는

R^{23} 및 R^{24} 는 중간 인 원자와 함께, 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 C_3-C_{12}-시클로알킬 잔기, C_4-C_{12}-알칸올 잔기 또는 C_2-C_{13}-헤테로시클로알킬 잔기를 형성하거나;

임의적으로, 잔기 R^{23} 내지 R^{24} 중 적어도 하나는 코팅 분야에서 공지된 관능기와 추가로 반응하거나 또는 가교할 수 있고, 예를 들면, 히드록실, 카르복실레이트 또는 아미노기인 관능기 Y(바람직하게는, Y는 히드록실기임)를 포함하고,

화학식 (2)의 바람직한 2차 아민은 tert-부틸 아민; 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디논; 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 아세테이트; 2,2,6,6-테트라-메틸-4-피페리디닐 스테아레이트; 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 벤조에이트; 2,6-디메틸-2,6-디에틸피페리딘; 디에틸 1-(tert-부틸아미노)-2,2-디메틸프로필-포스포네이트; 디프로필 1-(tert-부틸아미노)-2,2-디메틸프로필포스포네이트; 디부틸 1-(tert-부틸아미노)-2,2-디메틸프로필포스포네이트; N-(tert-부틸)-l-(디에틸-포스포릴)-2,2-디메틸-l-프로필아민; N-(tert-부틸)-l-(디프로필포스포릴)-2,2-디메틸-l-프로필아민; N-(tert-부틸)-2-메틸-1-페닐-l-프로필아민; 2,2,4,6,6-펜타메틸-1,2,5,6-테트라히드로피리미딘; N-[(3E)-2,2-디페닐-1,2-디히드로-3H-인돌-3-일리덴]-N-페닐아민; 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-피페리디논; 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-피페리디놀; 14-옥사-7-아자디스피로[5.1.5.2]펜타데칸; 2,2,4,4-테트라메틸-1,3-옥사졸리딘; 2,2,5,5-테트라메틸-l-피롤리딘; 3-카르복시-2,2,5,5-테트라메틸-l-피롤리딘; 2,5-디페닐-2,5-디메틸피롤리딘; 3-카르복시-2,5-디페닐-2,5-디메틸-피롤리딘; 1,1,3,3-테트라에틸이소인돌린; 1,1,3,3-테트라메틸이소인돌린; 1,1,3,3-테트라프로필이소인돌린이다.

화학식 (2)의 특히 바람직한 2차 아민은 tert-부틸 아민; 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘; 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디논; 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐 아세테이트; 디에틸 1-(tert-부틸아미노)-2,2-디메틸프로필 포스포네이트; 디프로필 1-(tert-부틸아미노)-2,2-디메틸프로필 포스포네이트; 디부틸 1-(tert-부틸아미노)-2,2-디메틸프로필 포스포네이트; 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-피페리디논; 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-피페리디놀; 2,2,5,5-테트라메틸-l-피롤리딘 및 1,1,3,3-테트라메틸이소인돌린이다.

또한, 다관능성 아민이 화학식 (2)의 화합물로서 사용될 수 있다. 본 발명의 내용 중에서, 다관능성 아민은 하나 이상의 2차 아미노기를 갖는 화합물이다. 이들 성질은 공정 중, 중합체의 저점도가 요구되는 경우에 특히 권장된다.

적절한 다관능성 아민의 몇 가지 예로는 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 세바케이트; 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 숙시네이트; 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 아디페이트; 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 프탈레이트; 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 이소프탈레이트; 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘) 테레프탈레이트; 또는 중합체 다관능성 아민, 예를 들면 폴리((6-((1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노)-1,3,5-트리아진-2,4-디일)((2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노)-1,6-헥산디일-((2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이미노))(치마쏘르브(CHIMASSORB)(등록상표) 944, 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals), D-람퍼테임(D-Lampertheim))가 있다.

본 발명을 수행하는 한 방법은, 제 1 단계에서 하나 이상의 화학식 (2)의 2 차 아민, 하나 이상의 산화제 (A) 및 하나 이상의 비닐 단량체 (1)를 함께 혼합하는 것이다. 반응 온도는 약 -20℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 0℃ 내지 약 100℃, 보다 바람직하게는 약 0℃ 내지 약 50℃ 범위일 수 있다. 반응 시간은 약 1 분 내지 약 72 시간, 바람직하게

는 약 5 분 내지 약 24 시간, 보다 바람직하게는 약 15 분 내지 약 12 시간 범위일 수 있다. 본 발명의 방법의 제 1 단계는 공기 중에서 또는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기 중에서 수행될 수 있다. 2차 아민 및 산화제를 단량체(들)의 중량에 기준하여 약 30 중량% 내지 약 0.01 중량%, 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 0.05 중량%, 보다 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 0.06 중량% 범위의 양으로 도입한다.

본 방법의 제 2 단계에서, 제 1 단계의 혼합물을 약 0℃ 내지 약 220℃, 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 180℃, 가장 바람직하게는 약 70℃ 내지 약 150℃의 온도 범위에서 가열함으로써 중합이 일어난다. 일반적으로, 본 발명의 방법의 제 2 단계는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기 중에서 수행된다. 반응 시간은 약 10 분 내지 약 72 시간, 바람직하게는 약 30 분 내지 약 32 시간, 보다 바람직하게는 약 1 시간 내지 약 24 시간 범위일 수 있다.

본 발명을 수행하는 또다른 방법은 한 단계 내에서 하나 이상의 화학식 (2)의 2차 아민, 하나 이상의 산화제 (A) 및 하나 이상의 비닐 단량체 (1)의 혼합물을 가열하는 것이다. 온도 범위는 약 0℃ 내지 약 220℃, 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 180℃, 가장 바람직하게는 약 70℃ 내지 약 150℃이다. 일반적으로, 중합은 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기 중에서 수행된다. 반응 시간 범위는 약 10 분 내지 약 72 시간, 바람직하게는 약 30 분 내지 약 32 시간, 보다 바람직하게는 약 1 시간 내지 약 24 시간이다.

본 발명에 따른 방법에서는 가급적 적은 수의 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 유기 용매가 요구되는 경우, 적절한 용매 또는 용매 혼합물은 전형적으로 순수 알칸, 예를 들면, 헥산, 헵탄 또는 시클로알칸, 탄화수소, 예를 들면 톨루엔, 에틸벤젠 또는 크실렌, 할로겐화 탄화수소, 예를 들면 클로로벤젠, 에스테르, 예를 들면 에틸 아세테이트, 프로필, 부틸 또는 헥실 아세테이트, 에테르, 예를 들면 디에틸 에테르, 디부틸 에테르 또는 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 알콜, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 모노메틸 에테르, 케톤, 아미드, 술폭시드 또는 그들의 혼합물이다. 또한, 본 발명에 따른 방법에서 물을 사용할 수도 있다.

사용되는 중합의 종류는 벌크, 용액, 에멀션, 분산액 또는 현탁액 중합일 수 있고, 회분식, 반회분식 또는 연속적으로 수행될 수 있다.

임의적으로, 중합을 가속화하기 위해, 중합 전 또는 중합 중에 첨가제를 중합 매질에 첨가할 수 있다. 이러한 첨가제는 당업계에 공지되어 있고, 예를 들면 캄포르술폰산, 2-플루오로-1-메틸피리디늄 p-톨루엔술포네이트, 아실화 화합물, 예를 들면 아세트산 무수물(문헌[Tetrahedron 1997, 53(45), 15225] 참조), 글루코오스, 덱스트로오스(문헌[Macromolecules 1998, 31, 7559] 참조), 아스코르브산(문헌[Macromolecules 2001, 34, 6531) 참조] 또는 US-A 6,288,186(colunm 4, lines 8-24)에 보고된 바와 같은 긴 수명의 라디칼 개시제이다.

본 발명에 따라 제조된 중합체는 대개 2 미만이고 바람직하게는 1.5 미만인 좁은 분자량 분포(M_w/M_n)를 나타낸다.

본 발명의 (공)중합체는 500 내지 $2 \cdot 10^6$, 바람직하게는 2000 내지 $5 \cdot 10^5$, 보다 바람직하게는 2000 내지 $2.5 \cdot 10^5$ 의 수평균 분자량을 가질 수 있다.

중합체 사슬의 수평균 분자량은 단량체 전환율과 직선상으로 증가하고, 이것은 맞춤형 중합체 분자량을 얻을 수 있게 한다. 또한, 중합체의 분자량은 단량체의 양과 관련하여 2차 아민(들) 및(또는) 산화제(들)의 양을 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 고 분자량 중합체가 형성될 수 있다.

본 발명의 추가적인 이점은, (공)중합체로부터 중합되지 않은 단량체의 제거 후 또는 약 100%의 전환율에 도달한 후에, 제 1 중합 단계에서 사용된 비닐 단량체 또는 단량체 혼합물과 상이할 수 있는 새로운 비닐 단량체 또는 단량체 혼합물의 일부분을 제 1 단계에서 합성된 중합체에 첨가하는 것 만으로 간단하게 제 2 중합 단계를 개시할 수 있다는 점이다. 그 다음, 제 1 중합 단계에서 합성된 중합체 사슬에 의해 제 2 단계에 첨가된 비닐 단량체 또는 단량체 혼합물의 중합이 개시되고, 제 1 중합 단계에서 합성된 중합체 사슬이 하나의 단일 성장 사슬 말단을 갖는 직쇄 사슬을 이루는 경우, 예를 들면 디-블럭 공중합체가 제조될 수 있다. 각 블럭의 분자량 및 분자량 분포는 각 중합 단계 동안에 독립적으로 조절될 수 있다. 이 방법을 수 회 반복할 수 있고, 그 후 각 블럭에 대한 조절된 분자량 및 분자량 분포를 갖는 다블럭 공중합체를 제공할 수 있다.

생성되는 중합체는 대개 무색이고, 대개의 경우 추가 정제 없이 코팅, 엘라 스토머, 접착제, 플라스틱 및 열가소성 블랜드 중의 상용화제의 제조용으로 사용될 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

실시예

쇼덱스(Shodex) RI 74 시차 굴절계를 사용하여 분자량을 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정하였다. 1 ml/분의 유량을 사용하고, 샘플을 THF 중에서 제조하였다. 검정을 위해 폴리스티렌 표준을 사용하였다.

실시예 1

추가의 자유-라디칼 개시제 없이, 2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘 및 과아세트산의 존재 하의 스티렌/아크릴로니트릴의 중합.

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기가 장착된 250 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에 1.455 g의 과아세트산(알드리치(Aldrich), 35 중량%; $0.67 \cdot 10^{-2}$ mol)을 첨가하였다. 그 다음, 0.955 g의 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(알드리치, 99%; $6.75 \cdot 10^{-3}$ mol), 112.5 g의 스티렌(1.08 mol) 및 37.5 g의 아크릴로니트릴 (0.707 mol)의 혼합물을 깔대기를 통하여 신속하게 첨가하였다. 혼합물을 교반하고, 10 분 동안 아르곤을 통해 버블링으로 탈기시켰다. 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPO)의 형성으로 인해 반응 매질이 빠르게 분홍색으로 변하였다. 실온에서 30 분 경과 후, 혼합물을 33 시간 동안 환류 하에서 가열하였다. 24 및 33 시간 후에, 샘플을 반응 플라스크로부터 추출하고, 진공에서 70℃에서 24 시간 동안 건조하였다. 중량측정 분석으로 단량체 전환율을 측정하고, 중합체의 분자량을 GPC로 측정하였다. 표 1은 GPC에 의해 얻은 결과를 나타낸다.

[표 1]

GPC 결과

시간 (h)	전환율 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
24	37.2	17940	25790	1.43
33	65.7	26660	37530	1.40

단량체 전환율에 따른 중합체 분자량의 증가 및 좁은 분자량 분포는 조절 방법과 일치하였다.

비교예 A

자유-라디칼 개시제(벤조일 퍼옥시드, BPO)가 있는, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 과아세트산 존재 하의 스티렌/아크릴로니트릴 중합.

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기가 장착된 250 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에 1.455 g의 과아세트산(알드리치, 35 중량%; $0.67 \cdot 10^{-2}$ mol)을 첨가하였다. 그 다음, 0.955 g의 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(알드리치, 99%; $6.75 \cdot 10^{-3}$ Mol), 1.376 g의 BPO($5.68 \cdot 10^{-3}$ mol), 112.5 g의 스티렌(1.08 mol) 및 37.5 g의 아크릴로니트릴(0,707 mol)의 혼합물을 깔대기를 통하여 신속하게 첨가하였다. 혼합물을 교반하고, 10 분 동안 아르곤을 통해 버블링으로 탈기시켰다. 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPO)의 형성으로 인해 반응 매질이 빠르게 분홍색으로 변하였다. 실온에서 30 분 경과 후, 혼합물을 1 시간 동안 환류 하에서 가열하였다. 실온에서 냉각시킨 후, 중합체를 클로로포름으로 용해시키고, 알루미늄백으로 옮기고, 밤새 공기 중에서 건조시킨 다음, 진공에서 70℃에서 24 시간 동안 건조시켰다. 중량측정 분석으로 단량체 전환율을 측정하고, 중합체의 분자량을 GPC로 측정하였다. 표 2는 GPC에 의해 얻은 결과를 나타낸다.

[표 2]

GPC 결과

시간 (h)	전환율 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
1	77.1	32450	62150	1.91

통상적인 비조절 중합 방법에 대해 예측되는 바와 같이, BPO의 존재 하에서, 중합은 매우 빠르게 일어나고(1 시간 후 77 % 단량체 전환율), 분자량 분포는 매우 넓다(M_w/M_n=1.91). 또한, 중합은 발열성이고, 대규모 제조의 경우 위험할 수 있다.

실시예 2

본 발명에 따라, 추가 개시제 없이 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 m-클로로퍼벤조산(mCPBA)의 존재 하에서 실시한 원-포트(one-pot) 방법의 스티렌 중합

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기가 장착된 250 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에 4.684 g의 mCPBA(아크로스 오가닉스(Acros Organics), 70-75 중량%; $1.9 \cdot 10^{-2}$ mol)를 첨가하였다. 그 다음, 1.342 g의 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(알드리치, 99%; $9.5 \cdot 10^{-3}$ mol) 및 93.6 g의 스티렌(0.899 mol)의 혼합물을 깔대기를 통하여 신속하게 첨가하였다. 혼합물을 교반하고, 10 분 동안 아르곤을 통해 버블링으로 탈기시켰다. 반응은 약간 발열성(5-8 ℃)이고, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPO)의 형성으로 인해, 혼합물은 오렌지 빛을 띤 분홍색으로 빠르게 변하였다. 실온에서 5 시간 경과 후, 혼합물을 123℃에서 44 시간 동안 가열하였다. 10, 20 및 44 시간 후에, 샘플을 반응 플라스크로부터 추출하고, 진공에서 24 시간 동안 70℃에서 건조시켰다. 중량측정 분석으로 단량체 전환율을 측정하고, 중합체의 분자량을 GPC로 측정하였다. 표 3은 GPC에 의해 얻은 결과를 나타낸다.

[표 3]

GPC 결과

시간 (h)	전환율 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
10	10.3	1770	2240	1.26
20	46.0	7680	9870	1.28
44	85.0	11060	16010	1.44

단량체 전환율에 따른 중합체 분자량의 증가 및 좁은 분자량 분포는 조절 방법과 일치하였다.

비교예 B

2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 m-클로로퍼벤조산(mCPBA)의 존재 하의 스티렌 중합:

a) 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, m-클로로퍼벤조산(mCPBA) 및 벤조일 퍼옥시드(BPO)의 존재 하의 스티렌 중합

US-A 6,320,007의 실시예 1은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, m-클로로퍼벤조산(mCPBA) 및 벤조일 퍼옥시드(BPO)의 존재 하의 하기 3 단계 방법의 스티렌의 중합을 기재하고 있다:

- 상응하는 니트록실 라디칼(TEMPO)을 형성시키기 위해, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 mCPBA와 5 시간 동안 반응시켰다;

- 스티렌, BPO 및 TEMPO(제 1 단계에서 제조됨)의 혼합물을 95℃에서 3.5 시간 동안 반응시켰다. 이 기간 동안, 어떠한 중합체도 형성되지 않았다;

- 중합 온도를 123℃로 증가시킴으로써 조절 중합이 일어났다.

단량체 전환율에 따른 분자량의 직선적 증가 및 좁은 분자량 분포가 분자량의 선형 방출에서 나타내는 바와 같이, 중합이 조절되었다.

b) 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, m-클로로퍼벤조산(mCPBA) 및 벤조일 퍼옥시드(BPO)의 존재 하의 원-포트 방법의 스티렌 중합

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기가 장착된 250 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에 4.684 g의 mCPBA(아크로스 오가닉스, 70-75 중량%; $1.9 \cdot 10^{-2}$ mol)를 첨가하였다. 그 다음, 1.342 g의 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(

알드리치, 99%; 9.5 · 10 $^{-3}$ mol), 1.925 g의 BPO(8 · 10 $^{-3}$ mol) 및 93.6 g의 스티렌(0.899 mol)의 혼합물을 깔대기를 통하여 신속하게 첨가하였다. 혼합물을 교반하고, 10 분 동안 아르곤을 통해 버블링으로 탈기시켰다. 반응은 약간 발열성(5-8℃)이고, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPO)의 형성으로 인해, 혼합물은 오렌지 빛을 띤 분홍색으로 빠르게 변하였다. 실온에서 5 시간 경과 후, 혼합물을 95℃에서 3.5 시간 동안 가열하였다. 그 후, 분석(GPC 및 단량체 전환율)을 위해 샘플을 반응 플라스크로부터 추출하였다. 그 다음, 중합 매질을 123℃에서 가열하고, 10 시간 후에 중합을 종결하였다. 중합체를 진공에서 24 시간 동안 70℃에서 건조시켰다. 중량측정 분석으로 단량체 전환율을 측정하고, 중합체의 분자량을 GPC로 측정하였다. 표 4는 GPC에 의해 얻은 결과를 나타낸다.

[표 4]

GPC 결과

온도 (℃)	시간 (h)	전환율 (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
95	3.5	60.2	11920	41800	3.50
123	10	97.7	13010	21400	1.64

US-A 6,320,007의 실시예 1을 원-포트 방법(모든 반응물들을 공정 개시시에 첨가함)으로 전환한 경우, 단량체 전환율에 따른 분자량의 증가는 관찰되지 않았고, 넓은 분자량 분포가 관찰되었다. 또한, 반응 매질을 95℃로 가열하였을 때, 이미 비조절 중합이 일어났다.

실시예 3

2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디논 및 과아세트산의 존재 하에서의 스티렌과 n-부틸 아크릴레이트의 공중합

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기가 장착된 500 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에 0.7275g의 과아세트산(알드리치, 35 중량%; 3,35 · 10 $^{-3}$ mol)을 첨가하였다. 그 다음, 0.5239 g의 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디논(알드리치, 95%; 3,37 · 10 $^{-3}$ mol), 75 g의 스티렌(0.72 mol) 및 75 g의 n-부틸 아크릴레이트(0.58 mol)의 혼합물을 깔대기를 통하여 신속하게 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 수조 중에서 교반하고, 아르곤을 통하여 10 분 동안 버블링으로 탈기하였다. 실온에서 30 분 후에, 혼합물을 110℃에서 1 시간 동안 가열한 다음, 140℃에서 가열하였다. 분석을 위해 4 및 6 시간 후에, 샘플을 중합 매질로부터 회수하였다. 잔류 단량체의 제거 후에, 중합체를 70℃에서 진공에서 24 시간 동안 건조시켰다.

2 시간 후: M_n = 29300; M_w/M_n = 1,80; 수율 = 18%

6 시간 후: M_n = 42000; M_w/M_n = 1,97; 수율 = 48%

단량체 전환율에 따른 중합체 분자량의 증가는 조절 방법을 나타내는 것이다.

비록 본 발명을 예시의 목적으로 앞서 상세히 기술하였지만, 이러한 상세한 기술은 단지 그 목적을 위한 것으로 이해될 수 있고, 이 기술분야 숙련자들은 청구범위에 의한 한정은 있을 수 있으나, 본 발명의 기술사상 및 범위에서 벗어남이 없이 그 안에서 변화를 줄 수 있다는 점을 이해해야 한다.

발명의 효과

본 발명의 임의의 명확하게 정의된 단일중합체, 랜덤 및 블럭 공중합체의 제조 방법은 단량체, 부자유 2차 아민 및 산화제의 혼합물의 형성을 수반하며, 추가의 자유 라디칼 개시제를 필요로 하지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
(I) 필수적으로

a) 하나 이상의 하기 화학식 (1)의 모노에틸렌성 불포화 단량체,

b) 하나 이상의 산화제 (A) 및

c) 하나 이상의 하기 화학식 (2)의 2차 아민

으로 이루어진 혼합물을 형성하는 단계, 및

(II) 0 내지 220℃ 범위의 중합 온도에서 혼합물을 가열하는 단계

를 포함하는 올리고머, 코올리고머, 중합체 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 중합 화합물의 제조 방법.

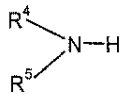
<화학식 1>

$$HR^1C = CR^2R^3$$

(상기 식 중,

R^1, R^2, R^3 는 독립적으로 수소, C_1-C_{20}-알킬, C_1-C_{20}-시클로알킬 C_6-C_{24}-아릴, 할로겐, 시아노, C_1-C_{20}-알킬에스테르 C_1-C_{20}-시클로알킬에스테르, C_1-C_{20}-알킬아미드, C_1-C_{20}-시클로알킬아미드 C_6-C_{24}-아릴에스테르 및 C_6-C_{24}-아릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 나타낸다)

<화학식 2>



(상기 식 중,

R^4 및 R^5 는 독립적으로 C_1-C_{18}-알킬, C_2-C_{18}-알케닐, C_2-C_{18}-알키닐, C_3-C_{12}-시클로알킬, C_3-C_{12}-헤테로-시클로알킬, C_6-C_{24}-아릴 또는 C_4-C_{12}-알칸올로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 나타내거나; 또는

R^4 및 R^5 는 이들을 연결하는 질소 원자와 함께, 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 C_2-C_{13}-헤테로시클로알킬 잔기를 형성하거나; 또는

R^4 및 R^5 는 함께 산소, 황 또는 질소 원자를 포함하는 폴리시클릭 고리계 또는 폴리시클릭 헤테로시클로지방족 고리계의 잔기를 형성하고;

각 경우, 질소 원자에 바로 인접한 라디칼 중의 탄소 원자는 각각 2 또는 3 개의 추가의 유기 치환체들로 치환된다)

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 상기 R^4 및 R^5 가 각각 독립적으로 NO_2, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 에스테르, 케톤, C_1-C_4-알콕시, C_1-C_4-알킬티오, C_1-C_4-알킬아미노기로 이루어진 제 2 군으로부터 선택된 제 2 원으로 치환된, C_1-C_{18}-알킬, C_2-C_{18}-알케닐, C_2-C_{18}-알키닐, C_3-C_{12}-시클로알킬 또는 C_3-C_{12}-헤테로시클로알킬, C_6-C_{24}-아릴로 이루어진 제 1 군으로부터 선택된 제 1 원을 나타내는 방법.

청구항 3.
제 1 항에 있어서, 상기 잔기 중 하나 이상이 코팅 분야에서 공지된 관능기와 추가로 반응하거나 또는 가교할 수 있는 관능기를 포함하는 방법.

청구항 4.
제 1 항에 있어서, 상기 혼합물이 물, 알콜, 에스테르, 에테르, 케톤, 아미드, 술폭시드, 탄화수소 및 할로겐화 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택된 용매를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 단량체 (1)가 스티렌, 치환된 스티렌, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 말레산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원인 방법

청구항 6.
제 1 항에 있어서, 상기 산화제 (A)가 과아세트산, 과프로피온산, 과산화수소, 과산화수소/티타늄-포함 촉매, 디벤조일 퍼옥시드, 포타슘 퍼옥시모노술페이트 ($2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$), 산화은 및 산화납(IV)으로 이루어진 군으로부터 선택된 원인 방법.

청구항 7.
제 1 항에 있어서, 상기 중합 온도가 50 내지 180℃인 방법.

청구항 8.
제 1 항에 있어서, 상기 중합 온도가 70 및 150℃인 방법.

청구항 9.
제 1 항에 있어서, 상기 단계(I)에서 온도가 0 내지 100℃인 방법.

청구항 10.
제 1 항에 있어서, 상기 단계(I)에서 온도가 0 내지 50℃인 방법.