

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup> (11) 공개번호 10- 2004- 0055589  
C08F 12/28 (43) 공개일자 2004년06월26일

(21) 출원번호 10- 2003- 0090484  
(22) 출원일자 2003년12월12일

(30) 우선권주장 02027693.7 2002년12월13일 EP(EP)

(71) 출원인 바이엘 약티엔게젤샤프트  
독일 데- 51368 레버쿠센

(72) 발명자 데트렘블뢰르, 크리스토프  
벨기에4000리지뤼오프42

뤼디거, 클라우스  
독일47798크레펠트콜로스터스트라쎄42

메이어, 룰프- 볼커  
독일53804무흐하이넨부쉬6

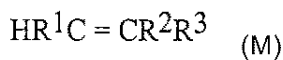
(74) 대리인 장수길  
김영

심사청구 : 없음

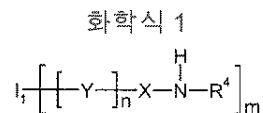
(54) 모노에틸렌 불포화 모노머의 올리고머 또는 폴리머 이차아민과의 현장 중합 반응

요약

(코)올리고머 또는 (코)폴리머의 제조 공정이 개시된다. 본 공정은 첫번째로



의 모노에틸렌 불포화 모노머, 산화제 및 하기 화학식 (1)의 하나 이상의 폴리머 또는 올리고머,



및 임의의 유리 라디칼 개시제를 포함하는 혼합물을 제조한 다음, 0°C 내지 220°C 범위의 온도에서 혼합물을 가열하는 것이다.

색인어

코폴리머, 모노에틸렌 불포화 모노머, 다분산성, 모노머 전환

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 중합 반응, 및 더욱 특히 (코)폴리머의 제조에 관한 것이다.

오늘날, 다수의 산업에서 특정 분자량, 좁은 분자량 분포 및(또는) 명확히 정의된 말단기를 갖는 호모폴리머, 랜덤 코폴리머 및 블록 코폴리머의 필요성이 계속 증가하고 있다. 상기 거대 분자의 구조를 제어하여 신규한 성질을 얻을 수 있고, 맞춤 성질 프로파일을 얻을 수 있다. 예를 들어, 전자 공학, 컴퓨터 과학, 통신, 유전 공학, 생물 공학 및 재료 과학과 같은 분야에서는, 많은 신규 기술들이 폴리머 구조의 제어를 필요로 한다.

많은 폴리머들은 요구되는 조건이 더 적어서, 즉 용매로서 물을 사용할 수 있고, 중합될 수 있는 모노머의 범위가 더 넓을 뿐만 아니라 사용될 수 있는 온도 범위가 더 넓기 때문에, 유리 라디칼 중합 반응에 의해 상업적으로 제조된다. 또한, 라디칼 공중합 반응은 폴리머 성질을 변화시키는 많은 기회를 제공한다. 하지만, 라디칼 중의 중성은 비가역적인 전환 및 종결 반응을 초래하고, 이는 중합 반응도, 중합 분자도, 말단 관능성 및 사슬 구조를 포함하는 거대 분자 구조를 잘 제어하지 못하게 되는 원인이 된다.

반면, 제어된 라디칼 중합 반응 (CRP)은 사슬의 분자 특성 ( $M_n$ ,  $M_w/M_n$ ) 및 그의 거대 분자 구조를 정교하게 제어하는 강력한 수단이다. 예를 들어, 명확하게 정의된 블록 코폴리머는 코모노머의 순차적 첨가에 의해 합성될 수 있고, 말단 관능기를 갖는 폴리머는 개시제 ( $\alpha$ -사슬-말단) 또는 불활성화제 ( $\omega$ -사슬-말단)의 적절한 선택에 의해 제조될 수 있다.

현재 연구 중인 모든 CRP 시스템 중, 니트록실-매개 중합 반응 (NMP)이 가장 효율적인 것 중 하나이다. 이 공정은 니트록실 라디칼로 전파되는 라디칼을 가역적으로 포착하여 휴면 사슬을 형성하는 것에 기초한다. 이러한 시도는 예를 들어, US-A 4,581,429에 개시되어 있다. 그럼에도 불구하고, 이러한 NMP 공정은 느린 중합 반응 속도론, 적절한 모노머의 한정된 범위 및 필요한 니트록실 라디칼의 높은 비용으로 인한 단점이 있다.

아주 최근에, 상기 NMP의 문제점들 중 일부가 해결되었다. 중합 반응 속도의 가속화 및 중합되는 모노머 범위의 확장에 대해서, 호커 등의 문헌 [Hawker et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 3904] 및 예를 들어 WO-A 96/24620에 보고되었다. 스피로 구조를 갖는 니트록실 라디칼을 사용하여 중합 반응 온도를 낮추는 것은, 미우라 등의 문헌 [Miura et al., *Macromolecules* 2001, 34, 447]에 보고되었다.

상기 개선된 NMP 반응은 신규한 폴리머 구조를 얻는데 매력적인 방법이지만, 쉽게 입수하기 힘들고 복잡한 니트록실 라디칼 및(또는) 알콕시아민을 여전히 필요로 하기 때문에 기술적 공정 전반의 비용을 현저히 상승시킨다. 따라서, 광범위한 모노머를 중합하기 위한 더 간단한 NMP 공정이 여전히 필요하다.

WO-A 99/03894 및 US-A 6,262,206은 비닐 모노머의 라디칼 중합 반응을 제어하기 위한 니트론 및 니트로소 화합물의 사용을 개시하고 있다. 상기 화합물이 비닐 모노머의 라디칼 중합 반응에 첨가되면, 개시 라디칼 또는 연장되는 사슬의 니트론 또는 니트로소 화합물과의 반응에 의해, 니트록실 라디칼이 현장에서 형성된다. 따라서, 중합 반응은 NMP 기전에 의해 제어된다.

현장 NMP 공정에 의해 제어되는 비닐 모노머의 유리 라디칼 중합 반응을 촉진시키기 위한 니트론 및 니트로소 화합물의 사용은, 또한 그리신 등의 문헌들 [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 보고되어 있다.

더욱 최근에, 니트로소-tert-옥탄에 의해 매개되는 스티렌의 제어된 라디칼 중합 반응이 카탈라 등의 문헌 [J. M. Catala et al., *Macromolecules* 2001, 34, 8654]에 보고되었다.

니트로소 화합물 또는 니트론을 사용하는 이러한 현장 공정은, 니트록실 라디칼의 장황한 합성을 피하게 해 준다. 하지만, 상기 방법은 유독할 수도 있는 (특히 니트로소 화합물의 경우) 미리 형성된 시약의 사용을 필요로 하며, 이들 중 대부분은 여전히 입수가 힘들고 특별한 방법으로 합성해야만 한다.

US- A 6,320,007 및 JP- A 08208714는 안정한 니트록실 라디칼이 반응기 내의 전구 물질로부터 형성되는, 현장 NMP 공정을 사용하여 좁은 분자량 분포를 갖는 열가소성 폴리머의 제조에 대해 기술하고 있다. 중합 반응 공정은 두 단계로 이루어진다: 첫째, 전구 물질 (이차 아민)로부터 니트록실 라디칼이 형성되고, 둘째, 좁은 분자량 분포를 특징으로 하는 열가소성 폴리머를 형성하기 위해 비닐 모노머의 중합 반응에 니트록실 라디칼이 첨가된다. 두 가지 예에서, 2,2,6,6- 테트라메틸피페리딘 (TMP)은, m- 클로로퍼벤조산 또는 산화제로서의 과산화수소와 텅스텐산 나트륨의 혼합물과 함께 조합될 때 니트록실 라디칼의 전구 물질로서 사용된다. 상기 공정의 단점은 중합 반응 전에 니트록실 라디칼이 형성되는 반응 시간이 길고 중합 반응을 개시하기 위해 유리 라디칼 개시제 (예를 들어, 벤조일 퍼옥사이드와 같은)를 사용한다는 점인데, 이는 중합 반응 전에 모노머, 개시제 및 니트록실 라디칼 간에 예비 반응이 필요하게 한다. 이는 공정 비용의 증가와 관련된다. 또한, 중합 반응은 매우 느리며 완료되는데 여러 날이 소모된다.

본 발명의 목적은, 제어된 분자량 및 제어된 분자 구조를 갖는 호모- 및 코폴리머를 합성하기 위한 신규 합성 경로를 제공하는 것이다. 상기 공정은 선행 기술이 직면한 단점을 극복한, 간단하면서도 저렴한 비닐 모노머의 유리 라디칼 중합 반응 제어 방법이어야만 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

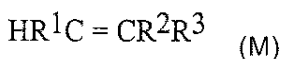
본 발명은 제어된 분자량 및 제어된 분자 구조를 갖는 호모- 및 코폴리머를 합성하기 위한 신규 합성 경로를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

놀랍게도, 만일 폴리머 또는 올리고머에 화학적으로 결합된 하나 이상의 힌더드 이차 아민 및 산화제의 존재하에 비닐 모노머의 중합 반응이 수행되면, 상대적으로 낮은 온도 및 짧은 반응 시간에 제어된 분자량, 좁은 다분산성, 높은 모노머 전환 및 제어된 구조를 갖는 (코)폴리머의 제조 방법을 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 중합 반응 전의 유리 라디칼 개시제의 첨가만이 임의적이다. 또한, 모노머의 첨가 전에 이차 아민과 산화제 간의 예비 반응이 필요하지 않고, 생성물의 임의적인 예비 반응없이 중합 매질이 중합 반응 온도에서 매우 신속하게 가열된다.

본 발명은,

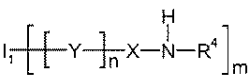
(I) 하나 이상의 하기 화학식 (M)의 모노에틸렌 불포화 모노머



(여기서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴, 할로겐, 시아노, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 에스테르, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬 에스테르, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아미드, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬아미드, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴 에스테르 및 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴아미드로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택됨),

하나 이상의 산화제 (A) 및 하나 이상의 하기 화학식 (1)의 힌더드 이차 아민을 포함하는 하나 이상의 폴리머 또는 올리고머

<화학식 1>



(여기서,

Y는 화학식  $HR^1C = CR^2R^3$ 에 상응하는 에틸렌 불포화 모노머 (M)에 기초한 유기 잔기이고,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 은 상기 정의한 바와 같고,

m은 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 1 내지 10의 정수이고,

n은 1 내지 300, 바람직하게는 1 내지 50, 더욱 바람직하게는 1 내지 20의 정수이고,

I<sub>1</sub> 은 개시제이고,

R<sup>4</sup> 는 이차 또는 삼차 탄소 원자이며, 비치환 또는 NO<sub>2</sub>, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 케톤, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬티오 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬아미노로 치환될 수 있는, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알키닐, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬 및 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고,

X는 이차 또는 삼차 탄소 원자이며, 비치환 또는 NO<sub>2</sub>, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 케톤, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬티오 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬아미노로 치환될 수 있는, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알키닐, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬 및 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택됨),

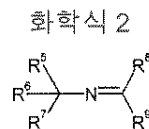
및 임의의 유리 라디칼 개시제 (B)를 포함하는 혼합물을 제조하고,

(II) 0°C 내지 220°C 범위의 온도에서 혼합물을 가열하는 것을 포함하는, 올리고머, 코올리고머, 폴리머, 또는 블록 또는 랜덤 코폴리머의 제조 방법에 관한 것이다.

화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머는, 상기 관능성 폴리머 또는 올리고머를 합성하기 위해 선행 기술에 공지된 임의의 방법으로 합성될 수 있다.

바람직하게, (1)의 합성은 예를 들어 US-A 3,178,398 (5단, 27-51줄) 및 US-A 4,816,520 (2단, 65줄부터 3단, 7줄)에 기술된 바와 같이, 하나 또는 여러 비닐 모노머의 리빙 음이온성 중합 반응 후에 반응성 음이온 사슬의 하기 화학식 (2)의 이민으로의 커플링 반응으로 수행된다.

화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머의 제조를 위해 적절한 질소 화합물은, 하기 화학식 (2)의 화합물이다:



여기서,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 은 각각 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬 및 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴 (비치환 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬로 치환됨)로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되거나; 또는

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 은 이차 또는 삼차 탄소 원자에 결합되고, 동일하거나 또는 다를 수 있거나; 또는

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 은 그들이 결합된 탄소 원자와 함께 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬기, 또는 산소, 황 또는 질소 원자를 함유하는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬기를 임의로 형성하거나; 또는

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 은 그들이 결합된 탄소 원자와 함께 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴, 또는 산소, 황 또는 질소 원자를 함유하는 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-헤테로아릴 잔기를 임의로 형성하거나; 또는

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 은 그들이 결합된 탄소 원자와 함께 다환식 고리계, 또는 산소, 황 또는 질소 원자를 함유하는 다환식 이종원자 지환식 고리계를 임의로 형성하거나;

각 R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬 및 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴 (비치환 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬로 치환됨)로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

바람직한 질소 화합물은, N- 벤질리덴- N- (tert- 부틸)아민, N- (tert- 부틸)- N- (2,2- 디메틸프로필리덴)아민, N- (tert- 부틸)- N- (2- 메틸프로필리덴)아민, N- (tert- 부틸)- N- 에틸리덴아민, N- (tert- 부틸)- N- (1- 메틸에틸리덴)아민, N- (2,2- 디메틸프로필리덴)- N- 이소프로필아민, N- 이소프로필- N- (2- 메틸프로필리덴)아민, N- 벤질리덴- N- 이소프로필아민, N- 이소프로필- N- (1- 페닐에틸리덴)아민, N- (tert- 부틸)- N- (1- 페닐에틸리덴)아민 또는 N- 벤질리덴- N- (페닐)아민이다.

특히 바람직한 것은 N- 벤질리덴- N- (tert- 부틸)아민, N- 벤질리덴- N- (페닐)아민, N- 벤질리덴- N- 이소프로필아민 또는 N- (tert- 부틸)- N- (1- 메틸- 에틸리덴)아민이다.

리빙 음이온성 중합 반응을 사용하여 화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머의 잔기 Y를 제조하기 위해 사용될 수 있는 모노머는, 본원에 참고 문헌으로 삽입된 US- A 3,178,398 (2단, 30줄부터 3단 54줄) 및 US- A 4,816,520 (1단 56줄부터 2단 2줄)에 기술된 바와 같이, 공액 디엔 및 비닐- 치환 방향족 화합물을 포함한다. 공액 디엔은 단독으로 또는 서로 혼합되어 중합되어, 코폴리머 또는 블록 코폴리머를 형성할 수 있다. 비닐- 치환 화합물은 단독으로 또는 서로 혼합되어 중합되어, 코폴리머 또는 블록 코폴리머를 형성할 수 있다. 비닐- 치환 화합물 및 공액 디엔은 단독으로 또는 서로 혼합되어 중합되어, 코폴리머 또는 블록 코폴리머를 형성할 수 있다.

스티렌 및 α - 메틸스티렌과 같은 스티렌 유도체는, 화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머의 잔기 Y의 합성에 바람직한 모노머이다.

적절한 개시제 (I<sub>1</sub>)은 US- A 3,178,398 (4단 29줄부터 5단 26줄)에 기술된 음이온 개시제 중 임의의 것, 및 비닐 모노머와 디엔의 음이온 중합 반응에 대해 선행 기술에 공지된 임의의 개시제일 수 있다.

선행 기술에 공지된 다관능성 개시제 또한 사용될 수 있다. 이관능성 개시제는 예를 들어, 슈와르크 등의 문헌 [Szwarc et al., *J. Am. Chem. Soc.* (1956, 78, 2656)]에 기술된 바와 같은 나프탈렌 라디칼 음이온, 및 n- 부틸리튬 (BuLi)과 디비닐벤젠 (DVB)(Beinert et al., *Makromol. Chem.* 1978, 179, 551; Lutz et al., *Polymer* 1982, 23, 1953)의 조합을 포함한다. BuLi/DVB의 비율을 변화시킴으로써, 다관능성 개시제를 형성할 수도 있다.

본 발명에 따른 공정에 적절한 통상적인 모노에틸렌 불포화 모노머 (M)은, 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트 및 이소부틸 메타크릴레이트; 아크릴산 또는 메타크릴산의 히드 록시알킬 에스테르, 예를 들어 히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 히드록시프로필 메타크릴레이트; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N- tert 부틸아크릴아미드, N- 메틸아크릴아미드, N,N- 디메틸아크릴아미드; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 알릴 알콜, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 포스포에틸 메타크릴레이트, N- 비닐피롤리돈, N- 비닐포름아미드, N- 비닐- 이미다졸, 비닐 아세테이트, 공액 디엔, 예를 들어 부타디엔 또는 이소프렌, 스티렌, 스티렌술폰산염, 비닐술폰산염 및 2- 아크릴아미도- 2- 메틸- 프로판- 술폰산염 및 아크릴로일이다. 적절한 모노머 (M)은 수용성 또는 수불용성일 수 있다.

상기 언급한 모노에틸렌 불포화 모노머와 함께, 기타 에틸렌 불포화 모노머가 부가적으로 사용될 수 있다.

상기 부가적으로 사용되는 (코)모노머는 예를 들어, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>- 에틸렌 불포화 모노카르복실산 및 그의 알칼리 금속 염과 암모늄염이다. C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>- 에틸렌 불포화 모노카르복실산은 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 비닐아세트산 및 아크릴옥시프로피온산을 포함한다. 아크릴산 및 메타크릴산이 바람직한 모노에틸렌 불포화 모노카르복실산 모노머이다.

상기 (코)모노머 뿐만 아니라 또한 사용될 수 있는 C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>- 에틸렌 불포화 페놀 화합물은, 예를 들어 4- 히드록시 스티렌, 4- 히드록시, α - 메틸 스티렌, 2,6- 디- tert- 부틸 및 4- 비닐 페놀이다.

본 발명에서 (코)모노머로서 사용하기에 적합한 다른 카르복실산 모노머 군은, C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>- 에틸렌 불포화 디카르복실산 및 그의 알칼리 금속염과 암모늄염, 및 시스- 디카르복실산 무수물이다. 적절한 예는 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산, 메사콘산, 푸마르산 및 시트라콘산이다. 말레산 무수물 (및 이타콘산)이 바람직한 모노에틸렌 불포화 디카르복실산 모노머이다.

본 발명에 사용하기에 적합한 산성 모노머는, 산의 형태 또는 산의 알칼리 금속염 또는 암모늄염 형태로 존재할 수 있다.

바람직한 모노머 (M)은 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알코올의 (메트)아크릴산 에스테르, 아크릴로니트릴, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알코올의 시아노아크릴산 에스테르, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알코올의 말레산 디에스테르, 말레산 무수물, 비닐피리딘, 비닐(알킬피롤), 비닐옥사졸, 비닐옥사졸린, 비닐티아졸, 비닐이미다졸, 비닐피리미딘, 비닐 케톤, 스티렌, 또는 α-위치에 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-알킬 라디칼 또는 할로겐을 함유하고 방향족 고리 상에 3개 이하의 추가 치환기를 함유하는 스티렌 유도체로 구성된 군으로부터 선택된다.

특히 바람직한 모노머 (M)은 스티렌, 치환 스티렌, 공액 디엔, 아크롤레인, 비닐아세테이트, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2- 에틸헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보로닐 메타크릴레이트 및 말레산 무수물이다.

본 발명에 따른 공정을 위한 적절한 산화제 (A)는, 이차 아민의 니트록실 라디칼로의 산화에 대한 선행 기술로부터 공지된 모든 산화제를 포함한다. 바람직한 산화제는 과산 (peracids), 예를 들어 퍼아세트산, 퍼프로피온산, m- 클로로 퍼벤조산, 디메틸디옥시란, 퍼벤조산, 또는 과산화물, 예를 들어 디벤조일 퍼옥사이드, 포타슘 퍼옥시모노술페이트 (2 KHSO<sub>5</sub> · KHSO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 옥손<sup>®</sup>, 듀폰 스페셜티 케미스트리, 미국), 과산화수소, 과산화수소/텅스텐산 나트륨, 촉매를 포함하는 과산화수소/티타늄, 예를 들어 이산화티타늄 및 티타늄 실리카라이트 (EP- A 0 488 403, 5페이지), 포스포텅스텐산, 및 분자 산소 또는 오존과 같은 산화 기체이다.

임의로 다른 산화제와 함께, 금속 산화물, 예를 들어 산화은, 산화납(IV) 및 텅스텐산 나트륨도 사용될 수 있다. 여러 가지 산화제의 혼합물도 사용될 수 있다.

특히 바람직한 것은 퍼아세트산, 퍼프로피온산, 과산화수소, 촉매를 포함하는 과산화수소/티타늄, 포타슘 퍼옥시모노술페이트 (2KHSO<sub>5</sub> · KHSO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 산화은 및 산화납(IV)이다.

본 발명의 적합한 유리 라디칼 개시제 (B)는 유리 라디칼을 생성하는 임의의 적절한 시약, 예를 들면 열분해에 의해 라디칼을 생성하는 아조 화합물, 과산화물 또는 과산화 에스테르와 같은 전구 물질, 또는 자가 중합 반응에 의해 라디칼을 생성하는 스티렌과 같은 전구 물질이다. 레독스 시스템, 광화학 시스템, 또는 빛이나 X- 레이 또는 γ- 복사와 같은 고에너지 복사에 의해 라디칼을 생성할 수도 있다.

라디칼을 생성하는 기타 유용한 시스템은, 그리나드 시약 (Grignard reagents, 예를 들어 호커 등의 문헌 [Macromolecules 1996, 29, 5245])과 같은 유기금속 화합물, 또는 원자 전이 라디칼 첨가 공정 (ATRA, 예를 들어 WO- A 00/ 61544)에 따른 금속 착물의 존재하에 라디칼을 생성하는 할로겐화 화합물이다.

열분해에 의해 유리 라디칼을 생성하는 유리 라디칼 개시제 (B)는, 예를 들어 2,2'- 아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN), 2,2'- 아조비스(이소발레로니트릴), 2,2'- 아조비스- (메틸이소부티레이트), 4,4'- 아조비스(4- 시아노펜탄산), 1,1'- 아조비스(1- 시클로헥산카르보니트릴), 2- tert- 부틸아조- 2- 시아노프로판, 2,2'- 아조비스 [2- 메틸- N- (1,1- 비스(히드록시메틸)- 2- 히드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'- 아조비스[2- 메틸- N- (2- 히드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'- 아조비스(이소부티라미딘히드로클로라이드), 2,2'- 아조비스(N,N'- 디메틸렌이소부티라민), 2,2'- 아조비스[2- 메틸- N- (1,1- 비스(히드록시메틸)- 2- 에틸)- 프로피온아미드], 2,2'- 아조비스[2- 메틸- N- (2- 히드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'- 아조비스(이소부틸아미드)디히드레이트, 2,2'- 아조비스(2,2,4- 트리메틸펜탄), 2,2'- 아조비스(2- 메틸프로판), tert- 부틸퍼옥시아세테이트, tert- 부틸퍼옥시벤조에이트, tert- 부틸퍼옥시옥토에이트, tert- 부틸퍼옥시네오데카노에이트, tert- 부틸퍼옥시이소부티레이트, tert- 아민퍼옥시피발레이트, tert- 부틸퍼옥시피발레이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트, 디시클로헥실퍼옥시디카르보네이트, 디쿠밀 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 디- tert- 부틸퍼옥사이드, 디라우로일퍼옥사이드, 포타슘 퍼옥시디술페이트, 암모늄 퍼옥시 디술페이트, 디- tert- 부틸 히포니트라이트 및 디쿠밀 히포니트라이트이다.

광분해에 의해 라디칼을 생성하는 개시제는, 예를 들어 벤조인 유도체, 벤조페논, 아실 포스핀 옥사이드 및 포토레독스 시스템이다.

레독스 반응의 결과로 라디칼을 생성하는 개시제는, 통상적으로 산화제 및 환원제의 조합이다. 적절한 산화제는, 예를 들어 tert- 부틸 히드로퍼옥사이드, 쿠밀 히드로퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 및 p- 메탄히드로퍼옥사이드이다. 적절한 환원제는, 예를 들어 Fe(II) 염, Ti(III) 염, 포타슘 티오술페이트, 포타슘 비술페이트, 아스코르브산 및 그의 염, 옥살산 및 그의 염, 덱스트로스 및 롱갈라이트 (Rongalite)<sup>®</sup> (소듐 포름알데히드 술폰실레이트, 바스프 아게, 독일 루드비크샤펜)이다.

바람직한 라디칼 개시제 (B)는, 열분해에 의해 유리 라디칼을 생성하는 화합물이다. AIBN 및 벤조일 퍼옥사이드가 특히 바람직하다.

본 발명의 공정을 수행하는 한 방법은, 첫번째 단계에서 하나 이상의 화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머, 하나 이상의 산화제 (A) 및 하나 이상의 비닐 모노머 (M)을 함께 혼합하는 것이다. 반응 온도는 약 - 20°C 내지 약 150°C, 바람직하게는 약 0°C 내지 약 80°C, 더욱 바람직하게는 약 0°C 내지 약 50°C의 범위일 수 있다. 반응 시간은 약 1분 내지 약 72시간, 바람직하게는 약 5분 내지 약 24시간, 더욱 바람직하게는 약 15분 내지 약 12시간의 범위일 수 있다. 본 발명의 공정 중 첫번째 단계는, 공기 중, 또는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기하에서 수행될 수 있다.

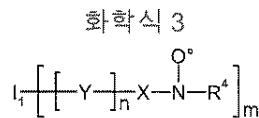
화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머 및 산화제 (A)는, 모노머의 중량에 대해 약 40 중량% 내지 약 0.01 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 0.05 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 0.1 중량% 범위의 양으로 도입된다. 산화제 (A)는, 화학식 (1)에 포함된 이차 아민기에 대해 약 0.01 내지 약 10 당량 범위의 양, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 2.5 당량의 양, 더욱 바람직하게는 약 0.2 내지 약 1.5 당량의 양으로 도입된다.

본 발명에 따른 공정의 두번째 단계에서, 중합 반응은 약 0°C 내지 약 220°C, 바람직하게는 약 50°C 내지 약 180°C, 가장 바람직하게는 약 70°C 내지 약 150°C 범위의 온도에서 첫번째 단계의 혼합물을 가열함으로써 일어난다. 본 발명의 공정의 두번째 단계는, 통상적으로 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기하에서 수행된다. 반응 시간은 약 10분 내지 약 72시간, 바람직하게는 약 30분 내지 약 32시간, 더욱 바람직하게는 약 1시간 내지 약 24시간의 범위일 수 있다.

임의로, 일정량의 유리 라디칼 개시제 (B)는 공정의 첫번째 단계 및(또는) 공정의 두번째 단계 중에 중합 반응 매질에 첨가될 수 있다. 유리 라디칼 개시제는 화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머에 대해 약 0.01 내지 약 10 당량, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5 당량, 더욱 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2 당량 범위의 양으로 도입된다.

본 발명에 따른 공정을 수행하는 다른 방법은, 하나 이상의 화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머, 하나 이상의 산화제 (A) 및 하나 이상의 비닐 모노머 (M)의 혼합물을 가열하는 것이다. 온도는 약 0°C 내지 약 220°C, 바람직하게는 약 50°C 내지 약 180°C, 가장 바람직하게는 약 70°C 내지 약 150°C의 범위이다. 중합 반응은 통상적으로 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기하에서 수행된다. 반응 시간은 약 10분 내지 약 72시간, 바람직하게는 약 30분 내지 약 32시간, 더욱 바람직하게는 약 1시간 내지 약 24시간의 범위이다.

본 발명의 공정을 수행하는 다른 방법은, 화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머를 산화제 (A)와 혼합하여 하기 화학식 (3)의 니트록실 라디칼을 생성하고, 화학식 (3)의 화합물을 단리하는 것이다.



(여기서,

Y는 화학식  $HR^1C = CR^2R^3$  에 상응하는 에틸렌 불포화 모노머 (M)에 기초한 유기 잔기이고,

$R^1, R^2, R^3$  은 수소,  $C_1 - C_{20}$  - 알킬,  $C_1 - C_{20}$  - 시클로알킬,  $C_6 - C_{24}$  - 아릴, 할로젠, 시아노,  $C_1 - C_{20}$  - 알킬 에스테르,  $C_1 - C_{20}$  - 시클로알킬 에스테르,  $C_1 - C_{20}$  - 알킬아미드,  $C_1 - C_{20}$  - 시클로알킬아미드,  $C_6 - C_{24}$  - 아릴 에스테르 및  $C_6 - C_{24}$  - 아릴아미드로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고,

m은 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 20, 더욱 바람직하게는 1 내지 10의 정수이고,

n은 1 내지 300, 바람직하게는 1 내지 50, 더욱 바람직하게는 1 내지 20의 정수이고,

$I_1$  은 개시제이고,

$R^4$  는 이차 또는 삼차 탄소 원자이며, 비치환 또는  $NO_2$ , 할로젠, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 케톤,  $C_1 - C_4$  - 알콕시,  $C_1 - C_4$  - 알킬티오 또는  $C_1 - C_4$  - 알킬아미노로 치환될 수 있는,  $C_1 - C_{18}$  - 알킬,  $C_2 - C_{18}$  - 알케닐,  $C_2 - C_{18}$  - 알키닐,  $C_3 - C_{12}$  - 시클로알킬 또는  $C_3 - C_{12}$  - 헤테로시클로알킬 및  $C_6 - C_{24}$  - 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고,

X는 이차 또는 삼차 탄소 원자이며, 비치환 또는 NO<sub>2</sub>, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 케톤, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬티오 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬아미노로 치환될 수 있는, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알킬닐, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬 및 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택됨).

첫번째 반응 단계의 온도는 약 -20°C 내지 약 150°C, 바람직하게는 약 0°C 내지 약 80°C, 더욱 바람직하게는 약 0°C 내지 약 50°C의 범위일 수 있다. 반응 시간은 약 1분 내지 약 72시간, 바람직하게는 약 5분 내지 약 24시간, 더욱 바람직하게는 약 15분 내지 약 12시간의 범위일 수 있다. 상기 공정의 첫번째 단계는 공기 중, 또는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기하에서 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 반응은 디글로로메탄, 톨루엔 또는 크실렌과 같은 용매의 존재하에 수행된다. 물 또한 공용매로서 사용될 수 있다. 물이 공용매로서 사용되는 경우, 염기성 유기 또는 무기 완충액이나 유기 또는 무기 염기, 예를 들어 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 또는 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 소듐 또는 포타슘 히드로겐 포탈레이트, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 프탈산 또는 그의 혼합물과 같은 카르복실산의 금속염이 첨가될 수 있다. 바람직한 염기는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub> 또는 아세트산의 소듐, 칼슘 또는 포타슘염이다.

화학식 (1)의 화합물에 대한 산화제 (A)의 몰 비율은, 0.01 내지 50, 바람직하게는 0.1 내지 20, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 10이다. 화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머 및 산화제 (A)는, 용매의 중량에 대해 약 80 중량% 내지 약 0.01 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 0.1 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 0.5 중량% 범위의 양으로 도입된다. 화학식 (3)의 폴리머 또는 올리고머는, 합성 및 임의로 정제 후에 최종적으로 회수된다.

상기 공정의 두번째 단계에서, 단계 1에서 제조된 화학식 (3)의 폴리머 또는 올리고머는 비닐 모노머 (M)에 용해되고, 중합 반응은 이 혼합물을 약 0°C 내지 약 220°C, 바람직하게는 약 50°C 내지 약 180°C, 가장 바람직하게는 약 70°C 내지 약 150°C 범위의 온도에서 반응시킴으로써 일어난다. 상기 공정의 두번째 단계는, 통상적으로 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기하에서 수행된다. 반응 시간은 약 10분 내지 약 72시간, 바람직하게는 약 30분 내지 약 32시간, 더욱 바람직하게는 약 1시간 내지 약 24시간의 범위일 수 있다.

임의로, 일정량의 유리 라디칼 개시제 (B)는 공정의 두번째 단계 동안 중합 반응 매질에 첨가될 수 있다. 유리 라디칼 개시제는 (1)에 대해 약 0.01 내지 약 10 당량, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 5 당량, 더욱 바람직하게는 약 0.2 내지 약 2 당량 범위의 양으로 도입된다.

본 발명은 또한,

- a) 하나 이상의 비닐 모노머 또는 에틸렌 불포화 올리고머,
- b) 하나 이상의 화학식 (3)의 폴리머 또는 올리고머, 및
- c) 임의로 유리 라디칼 개시제 (B)

를 포함하는 중합 반응성 혼합물에 관한 것이다.

본 발명에 따른 공정에서, 가능한한 적은 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 만일 유기 용매가 필요하다면, 적절한 용매 또는 용매 혼합물은 통상적으로 순수 알칸, 예를 들어 헥산, 헵탄 또는 시클로알칸, 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 에틸벤젠 또는 크실렌, 할로겐화 탄화수소, 예를 들어 글로로벤젠, 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, 프로필, 부틸 또는 헥실 아세테이트, 에테르, 예를 들어 디에틸 에테르, 디부틸 에테르 또는 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 알코올, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 모노메틸 에테르, 케톤, 아마이드, 술폰사이드 또는 그의 혼합물이다. 또한, 본 발명에 따른 공정에서 물도 사용될 수 있다.

수용성 모노머가 사용될 때, 본 발명의 공정에서 물이 사용될 수 있다. 물은 또한 에멀전, 미니에멀전, 현탁 또는 분산 중합 반응을 제공하기 위해, 수불용성 모노머의 중합 반응에 사용될 수 있다.

사용되는 중합 반응의 형태는 벌크, 용액, 미니에멀전, 에멀전, 분산 또는 현탁 중합 반응일 수 있고, 배치, 세미-배치 또는 연속적으로 수행될 수 있다.

임의로, 일부 첨가제는 중합 반응을 가속화하기 위해 중합 반응 전 또는 중합 반응 공정 동안 중합 반응 매질에 첨가될 수 있다. 상기 첨가제는 당 분야에서 공지되어 있고, 예를 들어 캄포르술폰산, 2-플루오로-1-메틸피리디늄 p-톨루엔술포네이트, 아크릴화 화합물, 예를 들어 아세트산 무수물 (Tetrahedron 1997, 53(45), 15225), 글루코스, 덱스트로스 (Macromolecules 1998, 31, 7559), 아스코르브산 (Macromolecules 2001, 34, 6531) 또는 US-A 6,288,186 (4단, 8-24줄)에 보고된 긴-수명 라디칼 개시제이다.



본 발명에 따라 제조된 폴리머는, 통상적으로 2 미만, 바람직하게는 1.5 미만의 낮은 다분산성 ( $M_w / M_n$ )을 나타낸다.

폴리머 사슬의 평균 분자량 수는 모노머 전환에 선형적으로 증가하며, 이는 맞춘 폴리머 분자량이 얻어질 수 있도록 한다. 또한, 폴리머의 분자량은 모노머 양에 대해 이차 아민 (화합물 (1)) 및(또는) 산화제의 양을 변화시킴으로써 제어될 수 있다. 고분자량 폴리머가 형성될 수 있다.

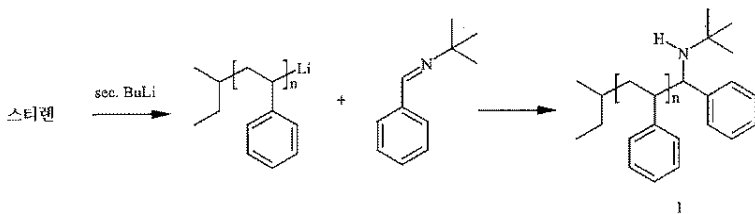
본 발명의 추가의 장점은, (코)폴리머로부터 중합되지 않은 모노머의 제거 후 또는 100%의 전환율에 도달한 후, 첫번째 단계에서 합성된 폴리머에 더 많은 새로운 비닐 모노머 또는 모노머 혼합물 (첫번째 중합 반응 단계에서 사용된 비닐 모노머 또는 모노머 혼합물과 다를 수 있음)을 첨가함으로써, 두번째 중합 반응 단계가 간단하게 개시될 수 있다는 것이다. 그 다음, 첫번째 중합 반응 단계에서 합성된 폴리머 사슬에 의해 두번째 단계에 첨가된 비닐 모노머 또는 모노머 혼합물의 중합 반응이 개시되고, 만일 첫번째 중합 반응 단계에서 합성된 폴리머 사슬이 하나의 단일 성장 사슬 말단을 갖는 선형 사슬로 구성된다면, 예를 들어 다-블록 코폴리머가 제조될 수 있다. 각 블록의 분자량 및 다분산성은, 각 중합 반응 단계 동안 독립적으로 제어될 수 있다. 상기 공정은 수회 반복될 수 있고, 그래서 각 블록에 대해 분자량 및 분자량 분포가 제어된 다중블록 코폴리머를 제공할 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 더욱 자세하게 기술한다.

### 실시에

분자량은 쇼덱스 (Shodex) RI 74 시차 굴절계를 사용하여, 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정했다. 1 ml/min의 유량을 사용했고, 시료는 THF 중에서 제조했다. 보정을 위해 폴리스티렌 표준을 사용했다.

실시에 1: N- 벤질리덴- tert- 부틸아민으로 종결되는 폴리스티렌의 음이온 합성



### 용기의 건조:

기계적 교반기, 환류 응축기 및 온도계를 장착한 300 ml의 4구 편평 바닥 플라스크에, 증류 시클로헥산 (100 ml) 및 스티렌 (1 g)을 아르곤 분위기하에서 첨가했다. 그 다음, 온도를 60°C로 가열하고, 2 ml의 sec- 부틸리튬 (알드리치; 1.3 M)을 첨가했다. 중합 반응 매질이 오렌지색이 되었고, 30분 후 중합 반응 매질을 제거했다. 그 다음, 반응기를 아르곤으로 충전하여 50 ml의 증류 시클로헥산으로 세척했다.

### 중합 반응:

건조시킨 반응기에 200 ml의 시클로헥산 및 10 g의 스티렌 (0.096 mol)을 첨가하고, 온도를 아르곤 분위기하에서 50°C로 상승시켰다. 스티렌의 중합 반응은, 7.69 ml의 sec- 부틸리튬 (알드리치; 1.3 M; 0.01 mol)을 첨가하여 개시했다. 중합 반응 매질이 오렌지색이 되었고, 온도는 60.4°C로 상승했다 (약간의 발열 반응). 1시간의 반응 시간 후 온도는 50.5°C였고, 1.61 g의 N- 벤질리덴- tert- 부틸아민 (0.01 mol)을 첨가했다. 중합 반응 매질이 신속하게 무색으로 되었다. 50.5°C에서 30분 후, 0.77 ml의 이소프로판올 (0.01 mol)을 첨가했다. 그 다음, 유기 용액을 100 ml의 물로 3회 세척하고,  $Na_2SO_4$  로 건조시키고 여과하여, 최종적으로 70°C 진공하에서 용매 및 잔류 모노머를 제거했다. 폴리머를 100 ml의 시클로헥산에 용해하고, 1 N의 HCl 150 ml로 2회 및 물로 1회 세척했다. 최종적으로 시클로헥산을 70°C 진공하에서 제거하여, 백색 고체로서 9.36 g의 1 을 수집했다.

1 의 분자 특성은 GPC로 측정했다:

$M_n = 1136 \text{ g/mol}$

$M_w = 1236 \text{ g/mol}$

$M_w/M_n = 1.09$ .

실시에 2: 본 발명에 따라 실시예 1에서 합성된 1 및 퍼아세트산의 존재하에, 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합 반응

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 100 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 0.192 g의 퍼아세트산 (알드리치, 35 중량%;  $8.83 \times 10^{-4}$  mol)을 첨가했다. 그 다음, 1 g의 1 ( $8.83 \times 10^{-4}$  mol, GPC로 측정된 1의 수평균 분자량  $M_n$ 으로부터 계산됨), 14.67 g의 스티렌 (0.141 mol) 및 4.89 g의 아크릴로니트릴 (0.092 mol)의 혼합물을 신속하게 깔대기로 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 실온에서 30분 후, 혼합물을 2.33시간 동안 환류 하에 가열했다. 2시간 및 2.33시간 후 시료를 반응 플라스크로부터 추출하고, 70°C에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 모노머 전환을 무게 분석으로 측정하고, 폴리머의 분자량은 GPC로 측정했다. 표 1은 GPC로 얻은 결과를 나타낸다.

[ 표 1 ]

시간 (h)	전환 (%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
2	64.5	46330	65270	1.41
2.33	89.5	53460	78310	1.47

모노머 전환율과 폴리머 분자량의 증가 및 좁은 다분산성은, 제어 공정과 일 치된다.

또한, 임의의 추가적 개시제 없이 1 및 퍼아세트산의 존재하에 SAN의 중합 반응은, 신속하게 일어났고 2.5시간 후 거의 완료되었다.

비교예 A: 1 없이 퍼아세트산의 존재하에 스티렌/아크릴로니트릴의 중합 반응.

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 100 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 0.192 g의 퍼아세트산 (알드리치, 35 중량%;  $8.83 \times 10^{-4}$  mol)을 첨가했다. 그 다음, 14.67 g의 스티렌 (0.141 mol) 및 4.89 g의 아크릴로니트릴 (0.092 mol)의 혼합물을 깔대기로 신속하게 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 실온에서 30분 후, 혼합물을 45분 동안 환류하에 가열했다. 폴리머를 클로로포름에 용해하고 메탄올 중에서 침전시킨 다음, 50°C 진공하에서 건조시켰다. 무게 분석으로 모노머 전환을 측정했고, 폴리머의 분자량은 GPC로 측정했다. 표 2는 GPC로 얻은 결과를 나타낸다.

[ 표 2 ]

시간 (h)	전환 (%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
0.75	94.5	116400	276100	2.37

1 이 없을 때 중합 반응은 매우 신속하고 제어되지 않은 방식으로 일어났다. 고분자량 폴리머 및 매우 넓은 다분산성을 얻었다.

비교예 B: 2,2,6,6- 테트라메틸피페리딘- 1- 옥실 (TEMPO)의 존재하에 스티렌/아크릴로니트릴의 중합 반응

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 100 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 14.67 g의 스티렌 (0.141 mol), 4.89 g의 아크릴로니트릴 (0.092 mol) 및 0.137 g의 TEMPO ( $8.8 \times 10^{-4}$  mol)의 혼합물을 신속하게 깔대기로 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 실온에서 30분 후, 혼합물을 24시간 동안 환류하에 가열했다. 2시간 및 24시간 후 반응 플라스크로부터 시료를 추출하고, 70°C에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 무게 분석을 통해 모노머 전환을 측정했고, 폴리머의 분자량은 GPC로 측정했다.

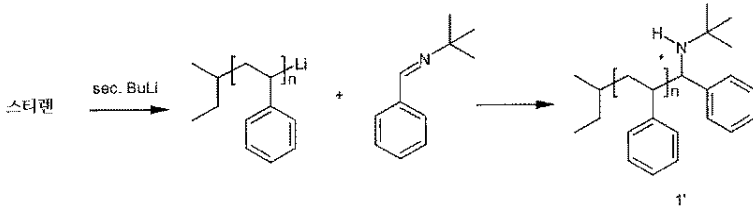
표 3은 GPC로 얻은 결과를 나타낸다.

[ 표 3 ]

시간 (h)	전환 (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2	0	-	-	-
24	55.1	9400	13140	1.39

1 ( $8.8 \times 10^{-4}$  mol)과 동일한 몰 양의 TEMPO ( $8.8 \times 10^{-4}$  mol)를 사용했을 때, 1 과 퍼아세트산 조합의 존재하에 SAN의 중합 반응과 비교해서 TEMPO의 존재하에 SAN의 중합 반응이 훨씬 느렸다. 실제로, 1 과 퍼아세트산의 존재하에 2.33시간 후 89.5%의 모노머 전환에 비해, TEMPO의 존재하에 환류하 24시간 후에는 단 55%의 모노머만 전환되었다.

실시에 3: 실시에 1보다 더 농축된 용액 중의 N- 벤질리덴- tert- 부틸아민으로 종결 되는 폴리스티렌의 음이온 합성



용기의 건조:

기계적 교반기, 환류 응축기 및 온도계를 장착한 300 ml의 4구 편평 바닥 플라스크에, 증류 시클로헥산 (100 ml) 및 스티렌 (1 g)을 아르곤 분위기하에서 첨가했다. 그 다음, 혼합물을 60°C로 가열하고, 2 ml의 sec- 부틸리튬 (알드리치 : 1.3 M)을 첨가했다. 중합 반응 매질이 오렌지색이 되었고, 30분 후 중합 반응 매질을 제거했다. 그 다음, 반응기를 아르곤으로 충전하여 50 ml의 증류 시클로헥산으로 세척했다.

중합 반응:

건조시킨 반응기에 200 ml의 시클로헥산 및 20 g의 스티렌 (0.192 mol)을 첨가하고, 온도를 아르곤 분위기하에서 4 0°C로 상승시켰다. 스티렌의 중합 반응은, 15.4 ml의 sec- 부틸리튬 (알드리치; 1.3 M; 0.02 mol)을 첨가하여 개시했다. 중합 반응 매질이 오렌지색이 되었고, 온도가 64.4°C로 상승했다 (약간의 발열 반응). 1시간의 반응 시간 후, 온도는 41.1°C였고, 3.22 g의 N- 벤질리덴 tert- 부틸아민 (0.02 mol)을 첨가했다. 중합 반응 매질이 신속하게 무색으로 되었다. 41.1°C에서 30분 후, 3.1 ml의 이소프로판올 (0.04 mol)을 첨가했다. 그 다음, 유기 용액을 200 ml의 물로 1회 세척하고 1 N의 HCl 200 ml로 2회 세척하여 200 ml의 물로 1회 세척한 다음, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시키고 여과하여, 최종적으로 70°C 진공하에서 용매 및 잔류 모노머를 제거했다. 백색 고체로서 22.72 g의 1' 을 수집했다.

GPC로 측정된 1' 의 분자 특성은 다음과 같다:

M<sub>n</sub> = 1054 g/mol

M<sub>w</sub> = 1140 g/mol

M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.08.

실시에 4: 본 발명에 따라, 실시에 3에서 합성된 1' 및 퍼아세트산의 존재하에 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합 반응

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 100 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 0.096 g의 퍼아세트산 (알드리치, 35 중량%;  $4.418 \times 10^{-4}$  mol)을 첨가했다. 그 다음, 0.5 g의 1' , 14.67 g의 스티렌 (0.141 mol) 및 4.89 g의 아크릴로니트릴 (0.092 mol)의 혼합물을 신속하게 깔대기로 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 실온에서 30분 후, 혼합물을 2시간 동안 환류 하에 가열했다. 1시간 및 2시간 후 시료를 반응 플라스크로부터 추출하고, 50°C에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 모노머 전환을 무게 분석으로 측정하고, 폴리머의 분자량은 GPC로 측정했다. 표 4는 GPC로 얻은 결과를 보여준다.

[ 표 4 ]

시간 (h)	전환 (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	15.9	24420	34540	1.41
2	71.7	59780	86240	1.44

모노머 전환과 폴리머 분자량의 증가 및 좁은 다분산성은, 제어 공정과 일치된다.

또한, 기타 NMP 시스템이 다른 문헌에 실제 보고된 반면, 임의의 추가적인 개시제가 없을 때 1' 및 퍼아세트산의 존재하에 SAN의 중합 반응은 매우 신속하게 일어났다 (그리고 거의 2.5시간 후에 완료되었다).

실시에 5: 실시에 3에서 합성된 1' 및 퍼아세트산의 존재하에 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합 반응: 제어된 고분자량 SAN의 합성

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 250 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 0.192 g의 퍼아세트산 (알드리치, 35 중량%;  $8.83 \times 10^{-4}$  mol)을 첨가했다. 그 다음, 1 g의 1', 56.68 g의 스티렌 (0.563 mol) 및 19.56 g의 아크릴로니트릴 (0.369 mol)의 혼합물을 신속하게 깔대기로 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 실온에서 30분 후, 혼합물을 5.2시간 동안 환류 하에 가열했다. 1.5시간, 4시간 및 5.33시간 후 시료를 반응 플라스크로부터 추출하고, 50°C에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 모노머 전환을 무게 분석으로 측정하고, 폴리머의 분자량을 GPC로 측정했다.

얻은 결과는 표 5에 요약했다.

[ 표 5 ]

시간 (h)	전환 (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1.5	16.9	49930	77980	1.56
4	48.2	82280	129200	1.57
5.33	71.7	112600	181700	1.61

모노머 전환과 폴리머 분자량의 증가 및 좁은 다분산성은, 제어 공정과 일치된다. 제어된 고분자량의 SAN은 1' 을 사용하여 짧은 반응 시간 내에 합성될 수 있었다.

비교예 C: TEMPO의 존재하에 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합 반응

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 100 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 0.0548 g의 TEMPO ( $3.5 \times 10^{-4}$  mol), 29.34 g의 스티렌 (0.563 mol) 및 9.78 g의 아크릴로니트릴 (0.369 mol)의 혼합물을 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 그 다음, 혼합물을 24시간 동안 환류 하에 가열했다. 2시간, 12시간 및 24시간 후 반응 플라스크로부터 시료를 추출하고, 50°C에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 모노머 전환을 무게 분석으로 측정했고, 폴리머의 분자량을 GPC로 측정했다.

얻은 결과는 표 6에 요약했다.

[ 표 6 ]

시간 (h)	전환 (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2	0.3	-	-	-
12	25.6	26120	36470	1.39
24	64.8	44440	73930	1.66

중합 반응은 매우 느렸고 (2시간의 중합 반응 후 미량의 폴리머만 수득했음), 24시간의 반응 시간 후 단 64.8%의 모노머만 전환되었다.

실시에 6: 실시에 3에서 합성된 1' 및 퍼아세트산의 존재하에 n- 부틸아크릴레이트, 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합 반응

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 100 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 0.192 g의 퍼아세트산 (알드리치, 35 중량%;  $8.83 \times 10^{-4}$  mol)을 첨가했다. 그 다음, 1 g의 1', 19.56 g의 n- 부틸아크릴레이트 (0.152 mol), 14.67 g의 스티렌 (0.141 mol) 및 4.89 g의 아크릴로니트릴 (0.092 mol)의 혼합물을 신속하게 깔대기로 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 실온에서 30분 후, 혼합물을 110°C에서 4시간 동안 가열했다. 1시간, 2시간 및 4시간 후 시료를 반응 플라스크로부터 추출하고, 80°C에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 모노머 전환을 무게 분석으로 측정하고, 폴리머의 분자량은 GPC로 측정했다.

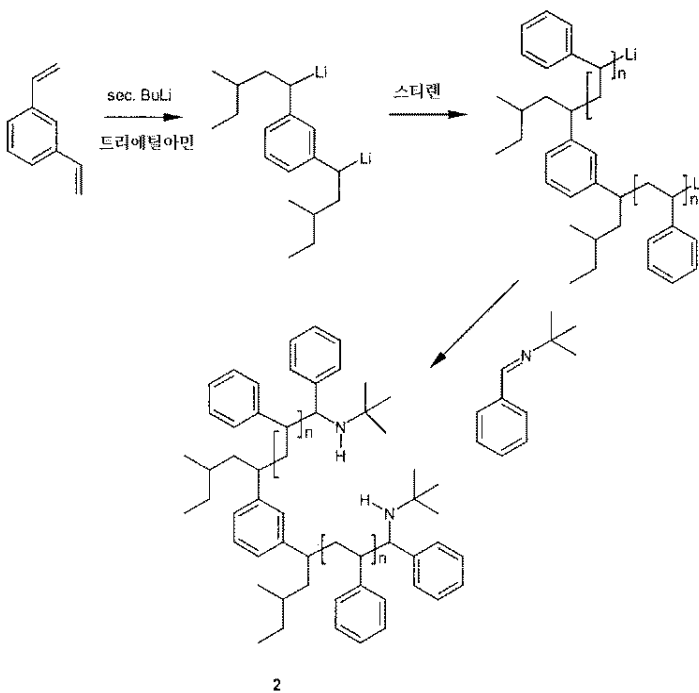
얻은 결과를 표 7에 요약했다.

[ 표 7 ]

시간 (h)	전환 (%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
1	21.1	32090	50200	1.56
2	50.0	54100	82470	1.52
4	76.5	73370	129000	1.75

모노머 전환과 폴리머 분자량의 증가 및 좁은 다분산성은, 제어 공정과 일치된다. 또한, 공중합 반응은 임의의 활성제 추가없이 신속하게 일어났다: 저온 (110°C)에서 4시간 후 76.5%의 모노머 전환.

실시에 7: 두 사슬 말단에 N- 벤질리덴 tert- 부틸아민으로 종결된 폴리스티렌의 음이온 합성



용기의 건조:

기계적 교반기, 환류 응축기 및 온도계를 장착한 300 ml의 4구 편평 바닥 플라스크에, 중류 시클로헥산 (100 ml) 및 스티렌 (1 g)을 아르곤 분위기하에서 첨가했다. 그 다음, 온도를 60°C로 가열하고 2 ml의 sec- 부틸리튬 (알드리치: 1.4 M)을 첨가했다. 중합 반응 매질이 오렌지색이 되었고, 30분 후 중합 반응 매질을 제거했다. 그 다음, 반응기를 아르곤으로 충전하여 50 ml의 중류 시클로헥산으로 세척했다.

중합 반응:

건조시킨 반응기에 200 ml의 시클로헥산 및 14.3 ml의 sec- 부틸리튬 (알드리치; 1.4 M)을 첨가했다. 용액을 40°C에서 가열하고 2 ml의 건조 트리ethyl아민 (시클로헥산 중의 1 M)을 첨가했다. 그 다음, 시클로헥산 중의 디비닐벤젠 용액 (10 ml의 시클로헥산 중의 1.3 g; 0.01 mol; sec- 부틸리튬에 대해 0.5 당량)을 15분에 걸쳐 천천히 반응 플라스크에 첨가했다. 반응 용액이 짙은 적색이 되었다. 40°C에서 30분 후, 20 g의 스티렌 (0.192 mol)을 첨가하고, 반응물을 60°C에서 30분 동안 교반했다. 이 시간 후에, 3.23 g의 N- 벤질리덴 tert- 부틸아민 (0.02 mol)을 첨가했다. 중합 반응 매질이 신속하게 무색으로 되었다. 60°C에서 30분 후, 2 ml의 이소프로판올 (0.026 mol)을 첨가했다. 그 다음, 유기 용액을 1 N의 HCl 200 ml로 2회, 100 ml의 물로 1회 세척하고 1 N의 NaOH 200 ml로 2회 세척한 다음, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시키고 여과하여, 최종적으로 70°C 진공하에서 용매 및 잔류 모노머를 제거했다. 백색 고체로서 24.33 g의 2를 수집했다.

GPC로 측정된 2의 분자 특성은 다음과 같다:

M<sub>n</sub> = 1946

M<sub>w</sub> = 2348

M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.20.

실시예 8: 실시예 7에서 합성한 2 및 퍼아세트산의 존재하에 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합 반응

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 100 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 0.222 g의 퍼아세트산 (알드리치, 35 중량%; 1 × 10<sup>-3</sup> mol)을 첨가했다. 그 다음, 1 g의 2, 29.34 g의 스티렌 (0.281 mol) 및 9.78 g의 아크릴로니트릴 (0.184 mol)의 혼합물을 신속하게 깔대기로 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 실온에서 30분 후, 혼합물을 2시간 동안 환류하에 가열했다. 1시간 및 2시간 후 시료를 반응 플라스크로부터 추출하고, 50°C에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 모노머 전환을 무게 분석으로 측정하고, 폴리머의 분자량은 GPC로 측정했다.

얻은 결과를 표 8에 요약했다.

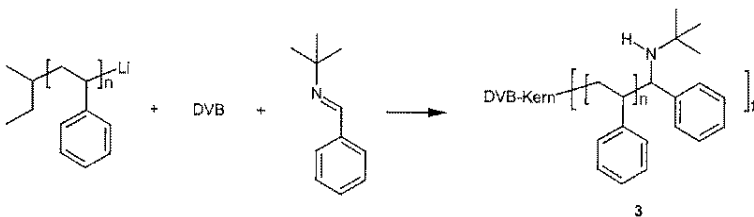
[ 표 8 ]

시간 (h)	전환 (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	20.3	43500	70000	1.61
2	73.2	80000	132400	1.65

모노머 전환과 분자량의 증가 및 좁은 다분산성에서 나타나는 바와 같이, 제어된 중합 반응이 관찰되었다.

놀랍게도, 고분자량의 SAN이 형성되었음에도 불구하고, 통상의 NMP 공정에 비해 중합 반응이 매우 신속하게 일어났다: 환류하에서 단 2시간 후, 73.2%의 모노머 전환이 일어났다.

실시예 9: 각 팔- 말단 (arm- end)에서 N- 벤질리덴 tert- 부틸아민으로 종결되는 별과 유사한 폴리스티렌의 음이온 합성



용기의 건조:

기계적 교반기, 환류 응축기 및 온도계를 장착한 300 ml의 4구 편평 바닥 플라스크에, 증류 시클로헥산 (100 ml) 및 스티렌 (1 g)을 아르곤 분위기하에서 첨가했다. 그 다음, 혼합물을 60°C로 가열하고, 2 ml의 sec- 부틸리튬 (알드리치

: 1.4 M)을 첨가했다. 중합 반응 매질이 오렌지색이 되었고, 30분 후 그것을 제거했다. 그 다음, 반응기를 아르곤으로 충전하여 50 ml의 중류 시클로헥산으로 세척했다.

중합 반응:

건조시킨 반응기에 200 ml의 시클로헥산 및 14.3 ml의 sec- 부틸리튬 (알드리치; 1.4 M)을 첨가했다. 용액을 40°C에서 가열하고 2 ml의 건조 트리에틸아민 (시클로헥산 중의 1 M)을 첨가했다. 그 다음, 시클로헥산 중의 디비닐벤젠의 용액 (10 ml의 시클로헥산에 용해된 1.95 g의 디비닐벤젠)을 15분에 걸쳐 천천히 반응 플라스크에 첨가했다. 40°C에서 30분 후, 20 g의 스티렌 (0.192 mol)을 첨가하고, 60°C에서 30분 동안 반응을 지속시켰다. 이 시간 후에, 3.23 g의 N- 벤질리덴 tert- 부틸아민 (0.02 mol)을 첨가했다. 중합 반응 매질이 신속하게 무색으로 되었다. 60°C에서 30분 후, 2 ml의 이소프로판올 (0.026 mol)을 첨가했다. 그 다음, 유기 용액을 1 N의 HCl 200 ml로 2회, 100 ml의 물로 1회 세척하고 1 N의 NaOH 200 ml로 2회 세척한 다음, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 로 건조시키고 여과하여, 최종적으로 70°C 진공하에서 용매 및 잔류 모노머를 제거했다. 백색 고체로서 24.52 g의 3 을 수집했다.

GPC로 측정된 3 의 분자 특성은 다음과 같다:

Mn = 2795

Mw = 3603

Mw/Mn = 1.28.

실시에 10: 실시에 9에서 합성한 3 및 퍼아세트산의 존재하에 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합 반응

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 100 ml의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 0.2336 g의 퍼아세트산 (알드리치, 35 중량%;  $1 \times 10^{-3}$  mol)을 첨가했다. 그 다음, 1 g의 3 , 14.67 g의 스티렌 (0.14 mol) 및 4.89 g의 아크릴로니트릴 (0.092 mol)의 혼합물을 신속하게 깔대기로 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 실온에서 30분 후, 혼합물을 3시간 동안 환류하에 가열했다.

2시간 및 3시간 후 시료를 반응 플라스크로부터 추출하고, 50°C에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 모노머 전환을 무게 분석으로 측정하고, 폴리머의 분자량을 GPC로 측정했다.

얻은 결과를 표 9에 요약했다.

[ 표 9 ]

시간 (h)	전환 (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2	60.4	64300	106900	1.66
3	79.5	76200	143700	1.88

모노머 전환과 분자량의 증가 및 좁은 다분산성은, 제어된 공정의 표시이다. 또한 놀랍게도, 중합 반응은 매우 신속하게 일어났다 (환류하에서 단 3시간 후, 약 80%의 모노머 전환이 일어났다).

실시에 11: 실시에 9에서 합성한 3 및 퍼아세트산의 존재하에 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합 반응

기계적 교반기, 환류 응축기, 온도계 및 깔대기를 장착한 1 리터의 4구 둥근 바닥 플라스크에, 3.58 g의 퍼아세트산 (알드리치, 35 중량%;  $1.64 \times 10^{-2}$  mol)을 첨가했다. 그 다음, 15.337 g의 3 , 450 g의 스티렌 (4.32 mol) 및 150 g의 아크릴로니트릴 (2.82 mol)의 혼합물을 신속하게 깔대기로 첨가했다. 혼합물을 교반하고, 10분 동안 아르곤으로 버블링하여 탈기했다. 실온에서 30분 후, 혼합물을 8시간 동안 환류하에 가열했다. 그 다음, 반응을 정지시키고 폴리머를 60°C에서 24시간 동안 진공하에서 건조시켰다. 모노머 전환을 무게 분석으로 측정하고, 폴리머의 분자량은 GPC로 측정했다.

얻은 결과를 표 10에 요약했다.

[ 표 10 ]

시간 (h)	전환 (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
8	58.48	176000	298300	1.69

좁은 다분산성을 갖는 고분자량의 SAN이 합성되었다.

상기에서 본 발명을 설명 목적으로 자세하게 기술했지만, 상기 기술은 단지 그 목적일 뿐이고, 당업자에 의해 청구 범위로 제한될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 취지 및 영역에서 벗어나지 않으면서 변화될 수 있다

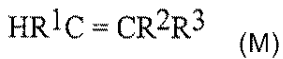
발명의 효과

상기한 구성의 본 발명에 따라, 폴리머 또는 올리고머에 화학적으로 결합된 하나 이상의 힌더드 이차 아민 및 산화제의 존재하에 비닐 모노머의 중합 반응을 수행하여, 상대적으로 낮은 온도 및 짧은 반응 시간에 제어된 분자량, 좁은 다분산성, 높은 모노머 전환 및 제어된 구조를 갖는 (코)폴리머를 제조할 수 있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(I) 하나 이상의 하기 화학식 (M)의 모노에틸렌 불포화 모노머

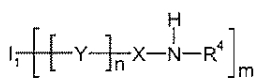


(여기서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 각각 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴, 할로겐, 시아노, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬 에스테르, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬 에스테르, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아미드, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬아미드, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴 에스테르 및 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴아미드로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택됨),

하나 이상의 산화제 (A) 및

하나 이상의 하기 화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머

<화학식 1>



(여기서,

Y는 화학식  $HR^1C = CR^2R^3$ 에 상응하는 에틸렌 불포화 모노머 (M)에 기초한 유기 잔기이고,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>은 상기 정의한 바와 같고,

m은 1 내지 50의 정수이고,

n은 1 내지 300의 정수이고,

I<sub>1</sub>은 개시제이고,

R<sup>4</sup>는 이차 또는 삼차 탄소 원자이며, 비치환 또는 NO<sub>2</sub>, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 케톤, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬티오 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬아미노로 치환될 수 있는, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알키닐, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬 및 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고,



X는 이차 또는 삼차 탄소 원자이며, 비치환 또는 NO<sub>2</sub>, 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 케톤, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬티오 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬아미노로 치환될 수 있는, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-시클로알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-헤테로시클로알킬 및 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택됨),

및 임의의 유리 라디칼 개시제 (B)를 포함하는 혼합물을 제조하고,

(II) 0°C 내지 220°C 범위의 온도에서 혼합물을 가열하는 것을 포함하는,

(코)올리고머 또는 (코)폴리머의 제조 방법.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 혼합물이 물, 알코올, 에스테르, 에테르, 케톤, 아미드, 술폰사이드 및 탄화수소로 구성된 군으로부터 선택된 용매를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 상기 모노머 (M)이 스티렌, 치환 스티렌, 공액 디엔, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 이소보로닐 메타크릴레이트 및 말레산 무수물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 상기 산화제 (A)가 퍼아세트산, 퍼프로피온산, 과산화수소, 촉매를 포함하는 과산화수소/티타늄, 포타슘 퍼옥시모노술페이트 (2KHSO<sub>5</sub> · KHSO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 산화은 및 산화납(IV)으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, (II)에서의 온도가 50 내지 180°C인 방법.

**청구항 6.**

제1항에 있어서, (II)에서의 온도가 70 내지 150°C인 방법.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 상기 혼합물이 0 내지 100°C의 온도에서 제조되는 방법.

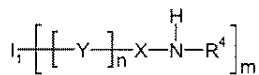
**청구항 8.**

제1항에 있어서, 상기 혼합물이 0 내지 50°C의 온도에서 제조되는 방법.

**청구항 9.**

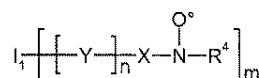
하기 화학식 (1)의 폴리머 또는 올리고머 및 산화제를 포함하는 혼합물을 형성하고, 하기 화학식 (3)의 화합물을 단리하는 것을 포함하는, 화학식 (3)의 니트록실 라디칼의 제조 방법.

<화학식 1>



(여기서, I<sub>1</sub>, Y, n, X, R<sup>4</sup> 및 m은 상기 정의된 바와 같음)

<화학식 3>



(여기서,

Y는 화학식  $HR^1C = CR^2R^3$  에 상응하는 에틸렌 불포화 모노머 (M)에 기초한 유기 잔기이고,

$R^1, R^2, R^3$  은 수소,  $C_1 - C_{20}$  - 알킬,  $C_1 - C_{20}$  - 시클로알킬,  $C_6 - C_{24}$  - 아릴, 할로겐, 시아노,  $C_1 - C_{20}$  - 알킬 에스테르,  $C_1 - C_{20}$  - 시클로알킬 에스테르,  $C_1 - C_{20}$  - 알킬아미드,  $C_1 - C_{20}$  - 시클로알킬아미드,  $C_6 - C_{24}$  - 아릴 에스테르 및  $C_6 - C_{24}$  - 아릴아미드로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고,

m은 1 내지 50의 정수이고,

n은 1 내지 300의 정수이고,

$I_1$  은 개시제이고,

$R^4$  는 이차 또는 삼차 탄소 원자이며, 비치환 또는  $NO_2$ , 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 케톤,  $C_1 - C_4$  - 알콕시,  $C_1 - C_4$  - 알킬티오 또는  $C_1 - C_4$  - 알킬아미노로 치환될 수 있는,  $C_1 - C_{18}$  - 알킬,  $C_2 - C_{18}$  - 알케닐,  $C_2 - C_{18}$  - 알키닐,  $C_3 - C_{12}$  - 시클로알킬 또는  $C_3 - C_{12}$  - 헤테로시클로알킬 및  $C_6 - C_{24}$  - 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되고,

X는 이차 또는 삼차 탄소 원자이며, 비치환 또는  $NO_2$ , 할로겐, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, 케톤,  $C_1 - C_4$  - 알콕시,  $C_1 - C_4$  - 알킬티오 또는  $C_1 - C_4$  - 알킬아미노로 치환될 수 있는,  $C_1 - C_{18}$  - 알킬,  $C_2 - C_{18}$  - 알케닐,  $C_2 - C_{18}$  - 알키닐,  $C_3 - C_{12}$  - 시클로알킬 또는  $C_3 - C_{12}$  - 헤테로시클로알킬 및  $C_6 - C_{24}$  - 아릴로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택됨).