



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0017156  
(43) 공개일자 2018년02월20일

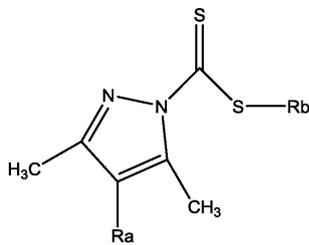
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 2/38* (2006.01) *C07D 231/12* (2006.01)  
*C07D 231/16* (2006.01) *C08F 212/08* (2006.01)  
*C08F 218/08* (2006.01) *C08F 220/14* (2006.01)  
*C08F 220/34* (2006.01) *C08F 222/06* (2006.01)  
*C08F 293/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08F 2/38* (2013.01)  
*C07D 231/12* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7001012  
(22) 출원일자(국제) 2016년05월27일  
 심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2018년01월11일  
(86) 국제출원번호 PCT/AU2016/050419  
(87) 국제공개번호 WO 2016/197187  
 국제공개일자 2016년12월15일
- (30) 우선권주장  
 2015902355 2015년06월12일 오스트레일리아(AU)
- (71) 출원인  
 커먼웰스 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치  
 오가니제이션  
 오스트레일리아 오스트레일리안 캐피탈 테리토리  
 2601 액턴 클러니즈 로스 스트리트
- (72) 발명자  
 가디너 제임스  
 오스트레일리아 3170 빅토리아 멀그레이브 카툼바  
 드라이브 3/22  
 차낙치디스 존  
 오스트레일리아 3156 빅토리아 리스터필드 크로스  
 리 코트 7
- (74) 대리인  
 김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **다목적 RAFT 제제**

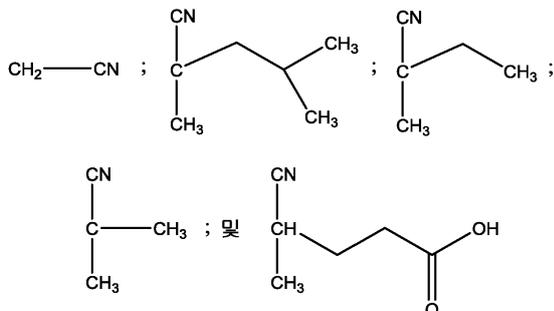
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 (I)의 RAFT 제제를 제공한다:



(I)

상기 식에서, R<sub>a</sub>는 Cl, Br, I, F, CF<sub>3</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R, CONR<sub>2</sub>, OMe, NO<sub>2</sub>로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며; R<sub>b</sub>는 이하에서 선택된다:



(52) CPC특허분류

*C07D 231/16* (2013.01)

*C08F 212/08* (2013.01)

*C08F 218/08* (2013.01)

*C08F 220/14* (2013.01)

*C08F 220/34* (2013.01)

*C08F 222/06* (2013.01)

*C08F 293/00* (2013.01)

*C08F 2438/03* (2013.01)

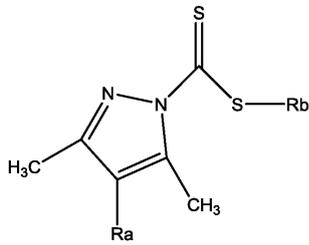
---

명세서

청구범위

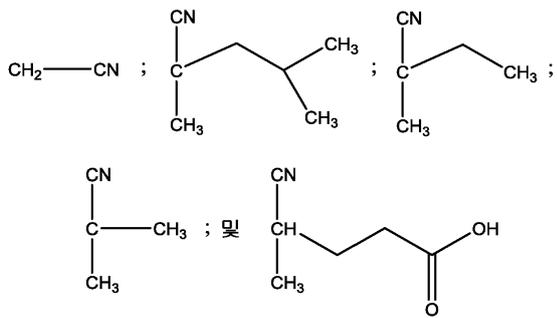
청구항 1

하기 화학식 (I)의 RAFT 제제:



(I)

상기 식에서, R<sub>a</sub>는 Cl, Br, I, F, CF<sub>3</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R, CONR<sub>2</sub>, OMe, NO<sub>2</sub>로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며; R<sub>b</sub>는 이하에서 선택된다:

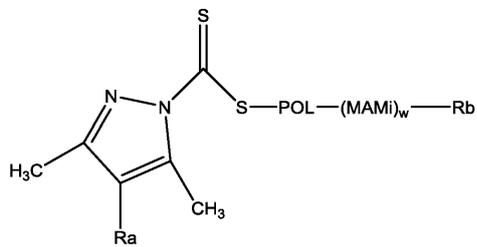


청구항 2

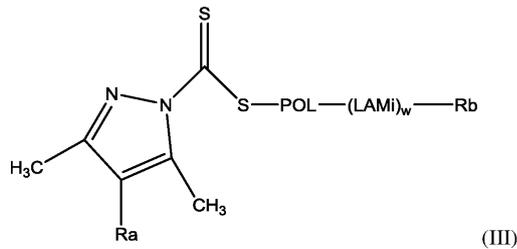
제1항에 있어서, R<sub>a</sub>가 Cl, Br, I 및 F에서 선택되는 것인 RAFT 제제.

청구항 3

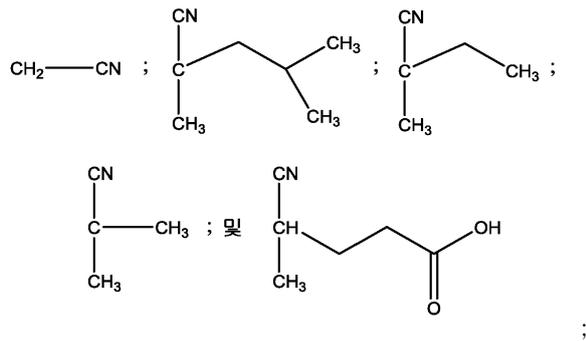
하기 화학식 (II) 또는 (III)의 중합체:



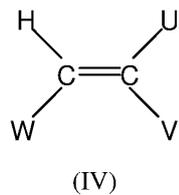
(II)



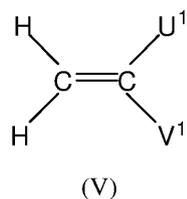
상기 식에서,  $R_a$ 는 Cl, Br, I, F,  $CF_3$ , CN,  $CO_2R$ ,  $CONR_2$ , OMe,  $NO_2$ 로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며;  $R_b$ 는 이하에서 선택되고:



화학식 (II)에서 POL은  $(PMAM)_x-(PLAM)_y^*$ 를 포함하는 중합체 쇠이고, 화학식 (III)에서 POL은  $(PLAM)_y-(PMAM)_x^*$ 를 포함하는 중합체 쇠이며, MAMi 및 PMAM은 각각 독립적으로 하기 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 하나 이상의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성되고, LAMi 및 PLAM은 각각 독립적으로 화학식 (V)로부터 선택된 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 하나 이상의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성되며, w, x 및 y는 각각 독립적으로 0 또는 1인데, 단, x 또는 y 중 적어도 하나는 1이고, \*는 (i) 존재하는 경우, MAMi 또는 LAMi, 또는 (ii) MAMi 또는 LAMi가 존재하지 않는 경우,  $R_b$ 에 대한 공유 결합점을 나타내며;



상기 식에서, W는 H이거나, V와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하고; U는 H,  $C_1-C_4$  알킬,  $CO_2R^1$  및 할로겐으로부터 선택되고; V는 W와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하거나, 또는 임의로 치환된 아릴, 알케닐,  $CO_2H$ ,  $CO_2R^1$ ,  $COR^1$ , CN,  $CONH_2$ ,  $CONHR^1$ ,  $CONR^1_2$ ,  $PO(OR^1)_2$ ,  $PO(R^1)_2$ ,  $PO(OH)R^1$ ,  $PO(OH)_2$ ,  $SO(OR^1)$ ,  $SO_2(OR^1)$ ,  $SOR^1$  및  $SO_2R^1$ 로부터 선택되고;  $R^1$  또는 각각의  $R^1$ 은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택되고;



상기 식에서,  $U^1$ 은 H,  $C_1-C_4$  알킬 또는 할로겐으로부터 선택되고;  $V^1$ 은 할로겐 또는 O-G (여기서 G는  $-C(O)R^1$  및  $-R^1$ 로부터 선택됨) 형태이거나, 또는  $V^1$ 은  $NGG^a$  (여기서 G는 상기 정의된 바와 같고,  $G^a$ 는 H 및  $R^1$ 로부터 선택되고, G 및  $G^a$ 는 N과 함께 헤테로사이클릭 고리를 형성함) 형태이거나, 또는  $V^1$ 은  $CH_2G^b$  (여기서  $G^b$ 는 H,  $R^1$ , OH,  $OR^1$ ,  $NR^1_2$ ,  $PR^1_2$ ,  $P(O)R^1_2$ ,  $P(OR^1)_2$ ,  $SR^1$ ,  $SOR^1$ , 및  $SO_2R^1$ 로부터 선택됨) 형태이고;  $R^1$  또는 각각의  $R^1$ 은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.

**청구항 4**

제3항에 있어서,  $R_a$ 가 Cl, Br, I 및 F에서 선택되는 것인 중합체.

**청구항 5**

제3항 또는 제4항에 있어서, 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티레닉스, 비닐 방향족 및 헤테로방향족, 공액 디엔, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 말레이미드, 비닐 설폰, 비닐 설폰사이드, 비닐 포스피네이트, 비닐 포스포네이트, 및 이의 조합에서 선택되는 것인 중합체.

**청구항 6**

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체는 비닐에테르, 비닐 알카노에이트, 비닐 할라이드, N-비닐 아미드, N-비닐 락탐, N-비닐 헤테로방향족, 비닐 실란, 비닐 포스피네이트, 알릴 또는 디알릴 단량체, 및 이의 조합으로부터 선택되는 것인 중합체.

**청구항 7**

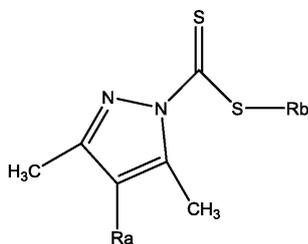
제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 (ii) 및 (II)의 x 및 y가 둘 다 1인 중합체.

**청구항 8**

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 분산도(D)가 1.4 미만인 중합체.

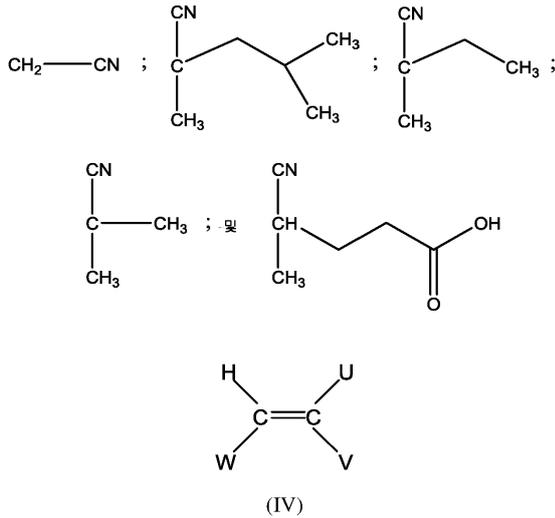
**청구항 9**

화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 하기 화학식 (IV), (V), 및 이의 조합으로부터 선택되는 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하는 것을 포함하는 중합체 제조 방법:

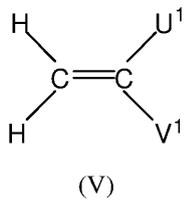


(I)

상기 식에서,  $R_a$ 는 Cl, Br, I, F,  $CF_3$ , CN,  $CO_2R$ ,  $CONR_2$ , OMe,  $NO_2$ 로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며;  $R_b$ 는 이하에서 선택되고:



상기 식에서, W는 H이거나, V와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하고; U는 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> 및 할로겐으로부터 선택되고; V는 W와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하거나, 또는 임의로 치환된 아릴, 알케닐, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, COR<sup>1</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>1</sup>, CONR<sub>2</sub><sup>1</sup>, PO(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(OH)R<sup>1</sup>, PO(OH)<sub>2</sub>, SO(OR<sup>1</sup>), SO<sub>2</sub>(OR<sup>1</sup>), SOR<sup>1</sup> 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택되고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택되고;



상기 식에서, U<sup>1</sup>은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 할로겐으로부터 선택되고; V<sup>1</sup>은 할로겐 또는 O-G (여기서 G는 -C(O)R<sup>1</sup> 및 -R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 NGG<sup>a</sup> (여기서 G는 상기 정의된 바와 같고, G<sup>a</sup>는 H 및 R<sup>1</sup>로부터 선택되고, G 및 G<sup>a</sup>는 N과 함께 헤테로사이클릭 고리를 형성함) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 CH<sub>2</sub>G<sup>b</sup> (여기서 G<sup>b</sup>는 H, R<sup>1</sup>, OH, OR<sup>1</sup>, NR<sub>2</sub><sup>1</sup>, PR<sub>2</sub><sup>1</sup>, P(O)R<sub>2</sub><sup>1</sup>, P(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, SR<sup>1</sup>, SOR<sup>1</sup>, 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 중합체가, RAFT 제제(I)의 조절하에, 화학식 (IV)의 단량체에 대하여 적어도 60 몰%의 화학식 (V)의 단량체를 포함하는 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 혼합물을 중합함으로써 제조되는 것인 제조 방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 중합체가, RAFT 제제(I)의 조절하에, 화학식 (V)의 단량체에 대하여 적어도 60 몰%의 화학식 (IV)의 단량체를 포함하는 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 혼합물을 중합함으로써 제조되는 것인 제조 방법.

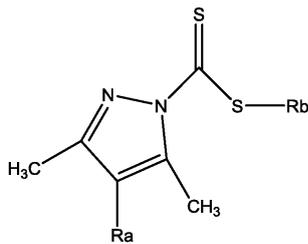
청구항 12

하기 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록과 하기 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체의 제조 방법으로서,

(i) 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 매크로-RAFT 제제를 형성하는 단계; 및

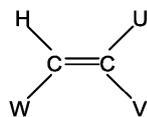
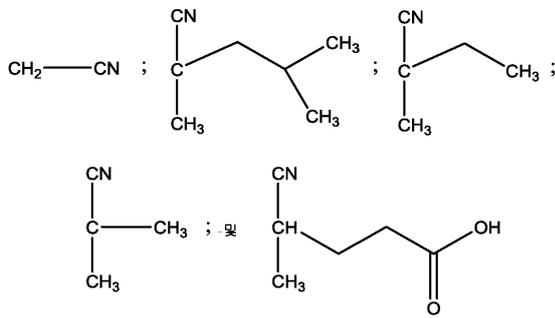
(ii) 단계 (i)에서 형성된 매크로-RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 블록 공중합체를 형성하는 단계

를 포함하고, 단계 (ii)에서 중합되는 단량체가 단계 (i)에서 중합되는 단량체와 동일한 화학식이 아닌 제조 방법:



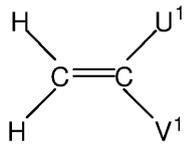
(I)

상기 식에서, R<sub>a</sub>는 Cl, Br, I, F, CF<sub>3</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R, CONR<sub>2</sub>, OMe, NO<sub>2</sub>로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며; R<sub>b</sub>는 이하에서 선택되고:



(IV)

상기 식에서, W는 H이거나, V와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하고; U는 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> 및 할로겐으로부터 선택되고; V는 W와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하거나, 또는 임의로 치환된 아릴, 알케닐, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, COR<sup>1</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>1</sup>, CONR<sub>2</sub><sup>1</sup>, PO(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(OH)R<sup>1</sup>, PO(OH)<sub>2</sub>, SO(OR<sup>1</sup>), SO<sub>2</sub>(OR<sup>1</sup>), SOR<sup>1</sup> 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택되고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택되고;



(V)

상기 식에서, U<sup>1</sup>은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 할로겐으로부터 선택되고; V<sup>1</sup>은 할로겐 또는 O-G (여기서 G는 -C(O)R<sup>1</sup> 및 -R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 NGG<sup>a</sup> (여기서 G는 상기 정의된 바와 같고, G<sup>a</sup>는 H 및 R<sup>1</sup>로부터 선택되고, G 및 G<sup>a</sup>는 N과 함께 헤테로사이클릭 고리를 형성함) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 CH<sub>2</sub>G<sup>b</sup> (여기서 G<sup>b</sup>는 H, R<sup>1</sup>, OH, OR<sup>1</sup>, NR<sub>2</sub><sup>1</sup>, PR<sub>2</sub><sup>1</sup>, P(O)R<sub>2</sub><sup>1</sup>, P(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, SR<sup>1</sup>, SOR<sup>1</sup>, 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알킬닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티레닉스, 비닐 방향족 및 헤테로방향족, 공액 디엔, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 말레이미드, 비닐 실폰, 비닐 실폭사이드, 비닐 포스포네이트, 비닐 포스포네이트, 및 이의 조합에서 선택되는 것인 제조 방법.

**청구항 14**

제12항 또는 제13항에 있어서, 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체는 비닐에테르, 비닐 알카노에이트, 비닐 할라이드, N-비닐 아미드, N-비닐 락탐, N-비닐 헤테로방향족, 비닐 실란, 비닐 포스페이트, 알릴 또는 디알릴 단량체, 및 이의 조합으로부터 선택되는 것인 제조 방법.

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 제조된 블록 공중합체의 분산도(D)가 1.4 미만인 제조 방법.

**발명의 설명**

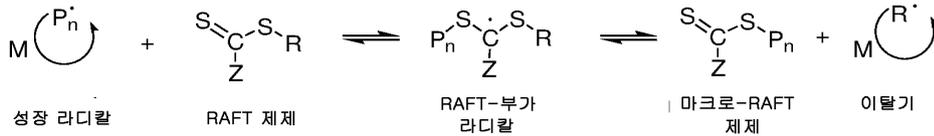
**기술 분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 RAFT 중합에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 RAFT 제제의 특정 부류, RAFT 제제를 사용하여 제조된 중합체 및 RAFT 제제를 사용하여 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 국제 특허 공보 WO 98/01478호에 기재된 바와 같은 가역적 부가-단편화 연쇄 이동(RAFT: Reversible addition-fragmentation chain transfer) 중합은 리빙(living) 중합과 관련된 특성을 나타내는 중합 기술이다. 리빙 중합은 업계에서 일반적으로 비가역적 연쇄 종결이 실질적으로 부재하는 연쇄 중합의 한 형태인 것으로 여겨진다. 리빙 중합의 중요한 특징은 중합을 지지하는 단량체 및 반응 조건이 제공되는 동안 중합체 쇠가 계속 성장한다는 것이다. RAFT 중합에 의해 제조된 중합체는 유리하게도 잘 정의된 분자 구조, 미리 결정된 분자량 및 좁은 분자량 분포 또는 낮은 분산도(D)를 나타낼 수 있다.

[0003] RAFT 중합은 하기 반응식 1에 단순화하여 도시된 메커니즘에 따라 RAFT 제제의 조절하에 진행되는 것으로 여겨진다.



[0004]

[0005]

**반응식 1:** RAFT 중합을 위하여 제안된 메커니즘, 여기서 M은 단량체를 나타내고, P<sub>n</sub>은 중합된 단량체를 나타내며, Z 및 R은 하기 정의되는 바와 같다.

[0006]

반응식 1과 관련하여, R은 사용된 중합 조건하에 자유 라디칼 이탈기로서 기능하고, 또한 자유 라디칼 이탈기로서, 중합을 재개시킬 수 있는 능력을 보유하는 기를 나타낸다. Z는 중합이 지나치게 지연되는 정도까지 RAFT-부가 라디칼의 단편화의 속도를 늦추지 않으면서 자유 라디칼 부가를 향해 RAFT 제제의 C=S 모이머티에 대한 적합한 반응성을 전달하도록 기능하는 기를 나타낸다. R 및 Z 둘 다가 제공된 제제에 대해 이러한 방식으로 기능하도록 하는 능력은 중합되는 단량체의 성질 및 중합 조건에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

[0007]

실제로, 제공된 중합 반응에서 사용을 위한 RAFT 제제의 R 및 Z 기는 전형적으로 중합되어야 하는 단량체의 유형을 고려하여 선택된다. 예컨대, 디티오카바메이트 및 크산테이트 RAFT 제제를 수득하는 Z 기는 일반적으로 상대적으로 불안정한 성장 라디칼을 생성하는 단량체(즉, 덜 활성화된 단량체(LAM), 예컨대, 비닐 에스테르 및 비닐 아미드)의 중합을 조절하기 위하여 사용될 수 있는 반면, 디티오에스테르 및 트리티오카르보네이트 RAFT 제제를 형성하는 Z기는 일반적으로 상대적으로 안정한 성장 라디칼을 생성하는 단량체(즉, 더 활성화된 단량체(MAM), 예컨대, 스티렌, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴레이트 및 메타크릴아미드)의 중합을 조절하기 위하여 사용될 수 있는 것으로 당해 분야에 알려져 있다. 다시 말해서, 대부분의 RAFT 제제는 일반적으로 덜 활성화된 단량체 및 더 활성화된 단량체(즉, 현저하게 상이한 반응성을 갖는 단량체, 예컨대, 스티렌 및 비닐 아세테이트) 둘 다의 중합을 조절하기 위하여 사용하는데 적합하지 않을 것이다.

[0008]

제한된 상황에서 RAFT 제제는 때때로 덜 활성화된 단량체와 더 활성화된 단량체의 혼합물을 중합하는데 사용될 수 있다. 그런 경우에, 선택된 단량체의 반응성 및 물비가 적합하다면, RAFT 제제는 덜 활성화된 단량체와 더 활성화된 단량체의 중합된 단량체를 포함하는 통계(또는 랜덤) 공중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 이의 실제 결과에 의하면 지금까지 덜 활성화된 단량체 및 더 활성화된 단량체로부터 유도되는 RAFT 중합에 의한 블록 공중합체(예컨대, 비닐 아세테이트-아크릴레이트 블록 공중합체)를 제조하는 것이 어렵다는 것이 입증되었다.

[0009]

WO 2010/083569호에는 상이한 반응성을 갖는 단량체를 중합하는 가능성을 갖는 RAFT 제제가 기재되어 있다. 기재된 RAFT 제제는 루이스 산 모이머티와의 상호작용하여 RAFT 제제 루이스 부가물을 형성하는 루이스 염기 모이머티의 존재를 필요로 한다. 루이스 염기 모이머티와 루이스 산 모이머티의 회합 또는 해리 과정은 이의 루이스 부가물 형태에서는 더 활성화된 단량체를 중합하는 기능을 할 수 있는 반면, "유리 염기" 형태에서는 덜 활성화된 단량체를 중합하는 기능을 할 수 있도록 RAFT 제제의 반응성을 "스위칭(switching)"하는 효과를 갖는다. 덜 활성화된 단량체 및 더 활성화된 단량체 둘 다를 중합할 수 있는 RAFT 제제를 효과적으로 제공하면서, 이러한 방식으로 RAFT 제제의 사용을 기능하는 것은 부가물 또는 유리 염기 형태로 "스위칭"되는 추가의 공정 단계를 필요로 한다.

[0010]

당해 분야의 숙련가는 MAM의 부류 내에서도 추가의 이질적인 단량체 반응성이 또한 존재할 수 있음을 인식할 것이다. 예컨대, 2차 초기 라디칼(예컨대 아크릴레이트)을 생성하는 MAM은 3차 초기 라디칼(예컨대 메타크릴레이트)을 생성하는 MAM에 비하여 이질적인 반응성을 나타낼 수 있다. 따라서, 종래의 RAFT 제제는 2차 초기 라디칼(예컨대 아크릴레이트)을 생성하는 단량체 및 또한 3차 초기 라디칼(예컨대 메타크릴레이트)을 생성하는 단량체의 중합에 효과적이지 않을 수 있다.

[0011]

전형적인 LAM 및 MAM과 통상의 RAFT 제제의 이질적인 반응성을 하기 표 1에 나타낸다. 표 1에서 "-"는 중합에 대해 실질적인 조절이 없음을 나타내고, "+"는 중합에 대한 불량한 조절을 나타내며, "++"는 중합에 대한 양호한 조절을 나타내고, "+++"는 중합에 대한 우수한 조절을 나타낸다.

[0012]

표 1로부터, 열거된 RAFT 제제 중 어느 것도 LAM 및 MAM 둘 다의 중합을 조절할 수 없음을 알 수 있다. 또한, MAM의 중합을 약간 조절할 수 있는 RAFT 제제 중에서, 2개만이 2차 초기 라디칼을 생성하는 단량체 및 또한 3차 초기 라디칼을 생성하는 단량체의 중합에 대한 적어도 양호한 조절을 보여준다.

[0013] 표 1: 통상의 RAFT 제제에 의한 전형적인 LAM 및 MAM의 상이한 반응성

	스타렌	아크릴레이트	아크릴아미드	메타크릴레이트	메타크릴아미드	비닐 에스테르	비닐 아미드
	---	---	---	---	---	+++	+++
	+++	+++	+++	---	---	---	---
	++	*	---	+++	+++	---	---
	**	+	+	+++	+++	---	---
	+++	++	++	+++	+++	---	---
	+++	**	++	+++	+++	---	---
	+++	+++	+++	*	*	---	---

[0014]

[0015] 통상적인 RAFT 제제를 사용하여 중합체를 형성함으로써 수득되는 많은 장점이 존재하지만, 그럼에도 불구하고 현재 알려진 것들에 관하여 추가의 또는 신규한 유용성을 제공하는 RAFT 제제를 제공하는 것이 바람직할 것이다.

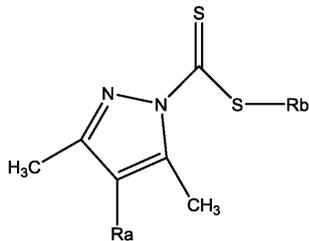
**발명의 내용**

[0016]

**발명의 요약**

[0017]

본 발명은 화학식 (I)의 RAFT 제제를 제공한다:

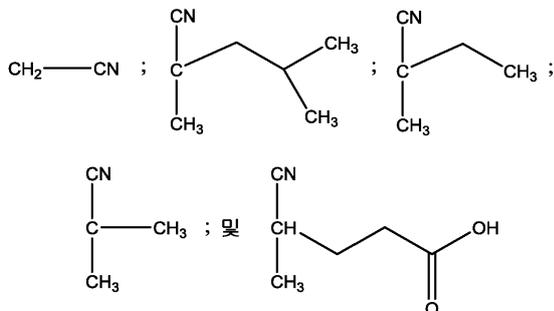


(I)

[0018]

[0019]

상기 식에서, Ra는 Cl, Br, I, F, CF<sub>3</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R, CONR<sub>2</sub>, OMe, NO<sub>2</sub>로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며; Rb는 이하에서 선택된다:



[0020]

[0021]

놀랍게도 화학식 (I)의 RAFT 제제는 적어도 양호한 제어성을 갖고 LAM 및 MAM 둘 다를 중합하여 중합체를 형성하는 데 유리하게 사용될 수 있는 것으로 현재 확인되었다. 특히, 이러한 RAFT 제제는 어떠한 방식으로든 구조적으로 변형되거나 "스위칭"될 필요 없이 LAM 및 MAM 둘 다를 중합하는 기능을 할 수 있다. 게다가, RAFT 제제

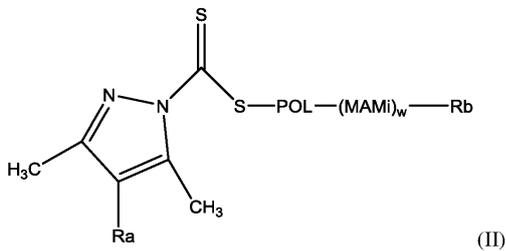
는 2차 초기 라디칼을 생성하는 MAM의 중합 및 또한 3차 초기 라디칼을 생성하는 MAM의 중합에 대한 적어도 양호한 제어성을 보여준다. RAFT 제는 또한 LAM 및 MAM 둘 다를 중합하여, 블록 공중합체를 포함한 중합체를 수득하는데 유리하게 사용될 수 있다.

[0022] 가장 특별하게는, 화학식 (I)의 RAFT 제제를 사용하여 형성된 중합체는 1.5 미만, 또는 1.4 미만, 또는 1.3 미만, 또는 1.2 미만 또는 1.1 미만의 분산도(D)로 제공될 수 있다.

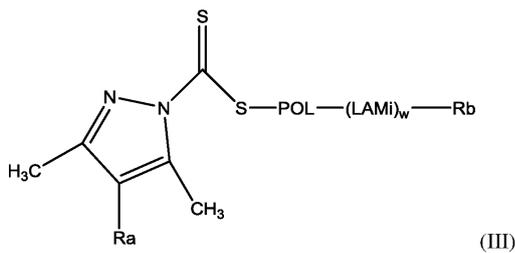
[0023] 이론에 의해 한정되는 것을 바라지 않고, 화학식 (I)의 RAFT 제제의 특정한 구조적 특징은 제제가 상이한 반응성을 갖는 단량체를 중합할 수 있게 만드는 고유의 반응성 프로파일을 제공하는 것으로 여겨진다. 따라서, 화학식 (I)의 RAFT 제제는 특히 다용도이고, 당해 분야의 숙련가가 상이한 반응성의 단량체를 중합하는데 전형적으로 보유해야 할 RAFT 제제의 범위를 단순화할 뿐만 아니라, 이들은 상이한 반응성의 단량체로부터 유도된 중합체 블록을 포함하는 RAFT 중합에 의한 블록 공중합체를 편리하게 제조하는 기회를 제공한다.

[0024] 한 실시양태에서, 본원에 개시된 화학식에서 Ra는 할라이드(예컨대 Cl, Br, I, 또는 F)이다.

[0025] 따라서, 본 발명은 또한 하기 화학식 (II) 또는 (III)의 중합체를 제공한다:

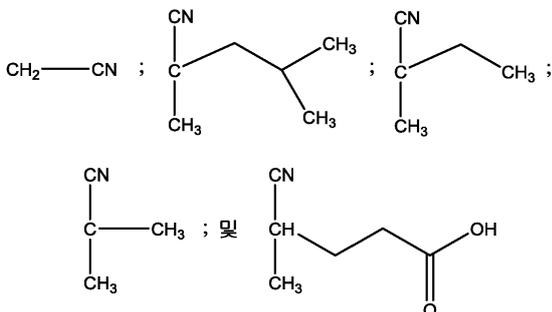


[0026]



[0027]

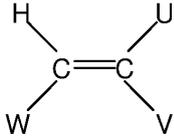
[0028] 상기 식에서, Ra는 Cl, Br, I, F, CF<sub>3</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R, CONR<sub>2</sub>, OMe, NO<sub>2</sub>로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며; Rb는 이하에서 선택된다:



[0029]

[0030] 화학식 (II)에서 POL은 (PMAM)<sub>x</sub>-(PLAM)<sub>y</sub>\*를 포함하는 중합체 쇠이고, 화학식 (III)에서 POL은 (PLAM)<sub>y</sub>-(PMAM)<sub>x</sub>\*를 포함하는 중합체 쇠이며, MAMi 및 PMAM은 각각 독립적으로 하기 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 하나 이상의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성되고, LAMi 및 PLAM은 각각 독립적으로 화학식 (V)로부터 선택된 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 하나 이상의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성되며, w, x 및 y는 각각 독립적으로 0 또는 1인데, 단, x 또는 y 중 적어도 하나는 1이고, \*는 (i) 존재하는 경우, MAMi 또는 LAMi, 또는 (ii) MAMi 또는 LAMi가 존재하지 않는 경우, -Rb에 대한 공

유 결합점을 나타내며;

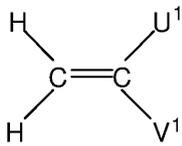


(IV)

[0031]

[0032]

상기 식에서, W는 H이거나, V와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하고; U는 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> 및 할로젠으로부터 선택되고; V는 W와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하거나, 또는 임의로 치환된 아릴, 알케닐, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, COR<sup>1</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>1</sup>, CONR<sup>1</sup><sub>2</sub>, PO(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(OH)R<sup>1</sup>, PO(OH)<sub>2</sub>, SO(OR<sup>1</sup>), SO<sub>2</sub>(OR<sup>1</sup>), SOR<sup>1</sup> 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택되고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택되고;



(V)

[0033]

[0034]

상기 식에서, U<sup>1</sup>은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 할로젠으로부터 선택되고; V<sup>1</sup>은 할로젠 또는 O-G (여기서 G는 -C(O)R<sup>1</sup> 및 -R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 NGG<sup>a</sup> (여기서 G는 상기 정의된 바와 같고, G<sup>a</sup>는 H 및 R<sup>1</sup>로부터 선택되고, G 및 G<sup>a</sup>는 N과 함께 헤테로사이클릭 고리를 형성함) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 CH<sub>2</sub>G<sup>b</sup> (여기서 G<sup>b</sup>는 H, R<sup>1</sup>, OH, OR<sup>1</sup>, NR<sup>1</sup><sub>2</sub>, PR<sup>1</sup><sub>2</sub>, P(O)R<sup>1</sup><sub>2</sub>, P(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, SR<sup>1</sup>, SOR<sup>1</sup>, 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.

[0035]

화학식 (II) 및 (III)의 맥락에서, w, x 및 y가 독립적으로 0 또는 1이라는 것은 회합된 모이어티가 존재하거나 존재하지 않는 것을 의미하고, 제공된 모이어티의 존재 또는 부재는 다른 모이어티의 존재 또는 부재에 영향을 미치지 않는다. 존재하는 경우, 각각의 LAMi, PLAM, MAMi 및 PMAM은 하나 이상의 명시된 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 하나 이상의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 포함할 수 있다.

[0036]

한 실시양태에서, 화학식 (II)에서 w는 1이다. 그 경우에, MAMi가 존재하고, 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된, 1 내지 약 20개, 또는 1 내지 약 15개, 또는 1 내지 약 10개의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 나타낼 수 있다.

[0037]

또다른 실시양태에서, 화학식 (III)에서 w는 1이다. 그 경우에, LAMi가 존재하고, 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된, 1 내지 약 20개, 또는 1 내지 약 15개, 또는 1 내지 약 10개의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 나타낼 수 있다.

[0038]

따라서, 존재하는 경우, MAMi 및 LAMi는 상대적으로 낮은 수의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 나타내는 것으로 보일 수 있다.

[0039]

화학식 (II) 및 (III)에서, PMAM 및 PLAM은 일반적으로 각각 독립적으로 각각 화학식 (IV) 및 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의, 적어도 약 10개, 또는 적어도 약 15개, 또는 적어도 약 20개의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 나타낼 것이다.

[0040] 따라서, 화학식 (II) 및 (III)에서 PMAM 및 PLAM은 또한 각각 화학식 (IV) 및 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 RAFT 중합된 단량체 잔기 단위로 구성된 중합체 쇠 또는 블록으로 각각 기재될 수 있다.

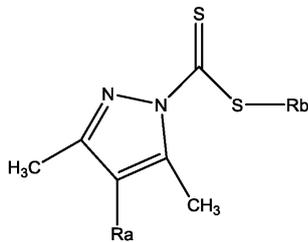
[0041] 화학식 (II) 및 (III)에서, 적어도 PMAM 또는 PLAM은 반드시 존재하여야 한다(즉, x 또는 y는 반드시 1이어야 함).

[0042] 화학식 (II) 또는 (III)에서 x 및 y가 둘 다 1인 경우, POL은 블록 공중합체를 포함하는 중합체 쇠를 나타내고, 블록 공중합체는 (i) 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성된 중합체 블록, 및 (ii) 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성된 중합체 블록을 포함한다는 것이 인식될 것이다.

[0043] 따라서, 화학식 (II) 또는 (III)에서 x 및 y가 둘 다 1인 경우, POL은 블록 공중합체를 포함하는 중합체 쇠를 나타낼 수 있고, 블록 공중합체는 화학식 (II)의 경우에 (LAM)-(MAM), 또는 화학식 (III)의 경우에 (MAM)-(LAM)을 포함한다.

[0044] 한 실시양태에서, 화학식 (II) 및/또는 (III)에서 x 및 y는 둘 다 1이다.

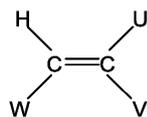
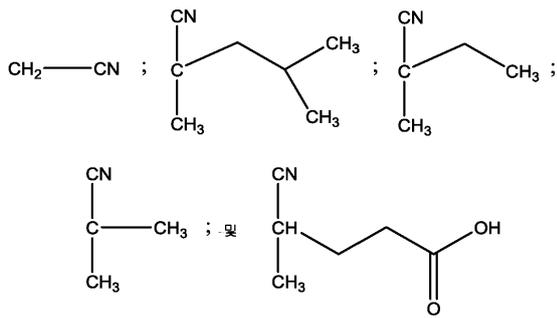
[0045] 본 발명은 또한, 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV), (V) 및 이의 조합으로부터 선택된 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 중합체 제조 방법을 제공한다:



(I)

[0046]

[0047] 상기 식에서, R<sub>a</sub>는 Cl, Br, I, F, CF<sub>3</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R, CONR<sub>2</sub>, Ome, NO<sub>2</sub>로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며; R<sub>b</sub>는 이하에서 선택된다:

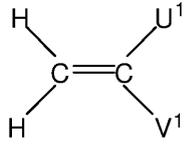


(IV)

[0048]

[0049] 상기 식에서, W는 H이거나, V와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하고; U는 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> 및 할로겐으로부터 선택되고; V는 W와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하거나, 또는 임의로 치환된 아릴, 알케닐, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, COR<sup>1</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>1</sup>, CONR<sup>1</sup><sub>2</sub>, PO(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(OH)R<sup>1</sup>, PO(OH)<sub>2</sub>, SO(OR<sup>1</sup>),

SO<sub>2</sub>(OR<sup>1</sup>), SOR<sup>1</sup> 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택되고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택되고;



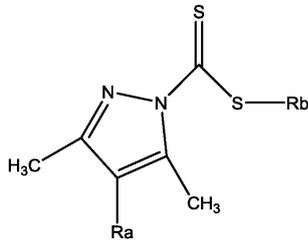
(V)

- [0050]
- [0051] 상기 식에서, U<sup>1</sup>은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 할로젠으로부터 선택되고; V<sup>1</sup>은 할로젠 또는 O-G (여기서 G는 -C(O)R<sup>1</sup> 및 -R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 NGG<sup>a</sup> (여기서 G는 상기 정의된 바와 같고, G<sup>a</sup>는 H 및 R<sup>1</sup>로부터 선택되고, G 및 G<sup>a</sup>는 N과 함께 헤테로사이클릭 고리를 형성함) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 CH<sub>2</sub>G<sup>b</sup> (여기서 G<sup>b</sup>는 H, R<sup>1</sup>, OH, OR<sup>1</sup>, NR<sub>2</sub><sup>1</sup>, PR<sub>2</sub><sup>1</sup>, P(O)R<sub>2</sub><sup>1</sup>, P(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, SR<sup>1</sup>, SOR<sup>1</sup>, 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.
- [0052] 중합체를 제조하는 이러한 방법에 따라, 한 실시양태에서 본 방법은 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시켜 마크로-RAFT 제제를 형성하는 단계가 선행될 수 있고, 여기서 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체는 추후 이렇게 형성된 마크로-RAFT 제제의 조절하에 중합되어 의도된 중합체를 형성하고, 선행 단계에서 반응된 단량체는 의도된 중합체를 제조하는 단계에서 중합되는 단량체와 동일한 화학식이 아니다.
- [0053] 따라서, 본 발명은 또한 중합체 제조 방법을 제공하며, 본 방법은
- [0054] (i) 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시켜 마크로-RAFT 제제를 형성하는 단계; 및
- [0055] (ii) 단계 (i)에서 형성된 마크로-RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 중합체를 형성하는 단계
- [0056] 를 포함하는 방법을 제공하고, 여기서 단계 (ii)에서 중합되는 단량체는 단계 (i)에서 반응되는 단량체와 동일한 화학식이 아니다.
- [0057] 본 발명은 또한 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체와 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 혼합물을 반응시키는 단계를 포함하는 중합체 제조 방법을 제공하며, 여기서 단량체 혼합물은 화학식 (IV) 또는 (V)의 단량체의 더 높은 농도를 포함한다.
- [0058] 한 실시양태에서, 단량체 혼합물은 화학식 (IV) 또는 (V)의 단량체의 더 낮은 단량체 농도에 대하여, 화학식 (IV) 또는 (V)의 단량체를 적어도 60 몰%, 또는 적어도 70 몰%, 또는 적어도 80 몰%, 또는 적어도 90 몰%, 또는 적어도 95 몰%인 더 높은 단량체 농도로 포함한다.
- [0059] 또다른 실시양태에서, 화학식 (IV)의 단량체가 더 높은 농도의 단량체로서 존재한다.
- [0060] 추가의 실시양태에서, 화학식 (V)의 단량체는 더 높은 농도의 단량체로서 존재한다.
- [0061] 본 발명은 추가로 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록과 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체를 제조하는 방법을 제공하며,
- [0062] 상기 방법은,

[0063] (i) 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 마크로-RAFT 제제를 형성하는 단계; 및

[0064] (ii) 단계 (i)에서 형성된 마크로-RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 블록 공중합체를 형성하는 단계

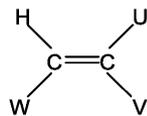
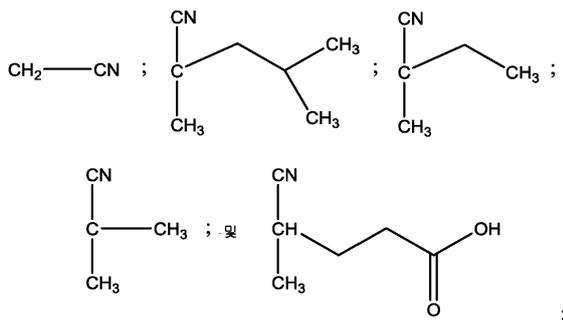
[0065] 를 포함하고, 여기서 단계 (ii)에서 중합되는 단량체는 단계 (i)에서 중합되는 단량체와 동일한 화학식이 아니다:



(I)

[0066]

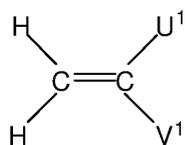
[0067] 상기 식에서,  $R_a$ 는 Cl, Br, I, F,  $CF_3$ , CN,  $CO_2R$ ,  $CONR_2$ , OMe,  $NO_2$ 로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며;  $R_b$ 는 이하에서 선택된다:



(IV)

[0068]

[0069] 상기 식에서, W는 H이거나, V와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하고; U는 H,  $C_1-C_4$  알킬,  $CO_2R^1$  및 할로겐으로부터 선택되고; V는 W와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하거나, 또는 임의로 치환된 아릴, 알케닐,  $CO_2H$ ,  $CO_2R^1$ ,  $COR^1$ , CN,  $CONH_2$ ,  $CONHR^1$ ,  $CONR^1_2$ ,  $PO(OR^1)_2$ ,  $PO(R^1)_2$ ,  $PO(OH)R^1$ ,  $PO(OH)_2$ ,  $SO(OR^1)$ ,  $SO_2(OR^1)$ ,  $SOR^1$  및  $SO_2R^1$ 로부터 선택되고;  $R^1$  또는 각각의  $R^1$ 은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇄로부터 선택되고;



(V)

[0070]

[0071] 상기 식에서,  $U^1$ 은 H,  $C_1-C_4$  알킬 또는 할로겐으로부터 선택되고;  $V^1$ 은 할로겐 또는 O-G (여기서 G는  $-C(O)R^1$  및  $-R^1$ 로부터 선택됨) 형태이거나, 또는  $V^1$ 은  $NGG^a$  (여기서 G는 상기 정의된 바와 같고,  $G^a$ 는 H 및  $R^1$ 로부터 선택되고, G 및  $G^a$ 는 N과 함께 헤테로사이클릭 고리를 형성함) 형태이거나, 또는  $V^1$ 은  $CH_2G^b$  (여기서  $G^b$ 는 H,  $R^1$ , OH,  $OR^1$ ,  $NR^1_2$ ,  $PR^1_2$ ,  $P(O)R^1_2$ ,  $P(OR^1)_2$ ,  $SR^1$ ,  $SOR^1$ , 및  $SO_2R^1$ 로부터 선택됨) 형태이고;  $R^1$  또는 각각의  $R^1$ 은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.

[0072] 블록 공중합체 제조 방법에 따르면, 한 실시양태에서 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시켜, 그 후 단계 (i)에서 RAFT 제제로서 사용되는 마크로-RAFT 제제를 형성하는 단계가 단계 (i)에 선행될 수 있고, 여기서 단계 (i)에 선행하는 이러한 단계에서 반응되는 단량체는 단계 (i)에서 중합되는 단량체와 동일한 화학식이 아니다.

[0073] 따라서, 본 발명은 또한 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록과 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체 제조 방법을 제공하며,

[0074] 상기 방법은

[0075] (i) 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시켜 마크로-RAFT 제제를 형성하는 단계;

[0076] (ii) 단계 (i)에서 형성된 마크로-RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 마크로-RAFT 제제를 형성하는 단계; 및

[0077] (iii) 단계 (ii)에서 형성된 마크로-RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 블록 공중합체를 형성하는 단계

[0078] 를 포함하고, 여기서 단계 (iii)에서 중합되는 단량체는 단계 (ii)에서 중합되는 단량체와 동일한 화학식이 아니고, 단계 (ii)에서 중합되는 단량체는 단계 (i)에서 반응되는 단량체와 동일한 화학식이 아니다.

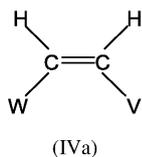
[0079] 일반적으로 LAM 및 MAM의 중합의 제어에 적합하다는 외에, 본 발명에 따른 화학식 (I)의 RAFT 제제는 2차 또는 3차 초기 라디칼을 제공하는 에틸렌계 불포화 단량체의 중합의 제어에 특히 매우 적합한 것으로 확인되었다.

[0080] "2차 초기 라디칼" 또는 "3차 초기 라디칼"을 제공하는 에틸렌계 불포화 단량체는 각각 2차 라디칼 또는 3차 라디칼이 자유 라디칼 첨가 반응을 거친 에틸렌계 불포화 작용기 상의 단량체에 의해 제조된다는 것을 의미한다.

[0081] 한 실시양태에서, 본 발명에 따라 사용되는 에틸렌계 불포화 단량체는 2차 초기 라디칼을 제공하도록 선택된다.

[0082] 다른 실시양태에서, 본 발명에 따라 사용되는 에틸렌계 불포화 단량체는 3차 초기 라디칼을 제공하도록 선택된다.

[0083] 2차 초기 라디칼을 제공하는 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 화학식 (IVa)의 것을 포함한다:

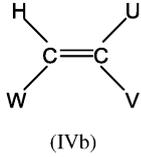


[0084]

[0085] 상기 식에서, W는 H이거나, V와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하고; V는 W와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하거나, 또는 임의로 치환된 아릴, 알케닐,  $CO_2H$ ,  $CO_2R^1$ ,  $COR^1$ , CN,  $CONH_2$ ,  $CONHR^1$ ,  $CONR^1_2$ ,  $PO(OR^1)_2$ ,  $PO(R^1)_2$ ,  $PO(OH)R^1$ ,  $PO(OH)_2$ ,  $SO(OR^1)$ ,  $SO_2(OR^1)$ ,  $SOR^1$  및  $SO_2R^1$ 로부터 선택되고;  $R^1$  또는 각각

의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.

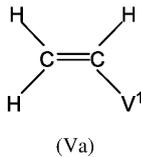
[0086] 3차 초기 라디칼을 제공하는 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 화학식 (IVb)의 것을 포함한다:



[0087]

[0088] 상기 식에서, W는 H이거나, V와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하고; U는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> 및 할로젠으로부터 선택되고; V는 W와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하거나, 또는 임의로 치환된 아릴, 알케닐, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, COR<sup>1</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>1</sup>, CONR<sub>2</sub><sup>1</sup>, PO(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(OH)R<sup>1</sup>, PO(OH)<sub>2</sub>, SO(OR<sup>1</sup>), SO<sub>2</sub>(OR<sup>1</sup>), SOR<sup>1</sup> 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택되고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.

[0089] 2차 초기 라디칼을 제공하는 에틸렌계 불포화 단량체의 추가의 예는 화학식 (Va)의 것을 포함한다:



[0090]

[0091] 상기 식에서, V<sup>1</sup>은 할로젠 또는 O-G (여기서 G는 -C(O)R<sup>1</sup> 및 -R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 NGG<sup>a</sup> (여기서 G는 상기 정의된 바와 같고, G<sup>a</sup>는 H 및 R<sup>1</sup>로부터 선택되고, G 및 G<sup>a</sup>는 N과 함께 헤테로사이클릭 고리를 형성함) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 CH<sub>2</sub>G<sup>b</sup> (여기서 G<sup>b</sup>는 H, R<sup>1</sup>, OH, OR<sup>1</sup>, NR<sub>2</sub><sup>1</sup>, PR<sub>2</sub><sup>1</sup>, P(O)R<sub>2</sub><sup>1</sup>, P(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, SR<sup>1</sup>, SOR<sup>1</sup>, 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.

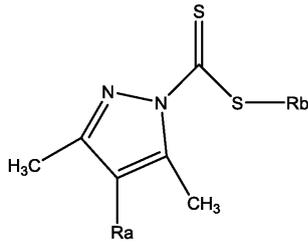
[0092] 당해 분야의 숙련가는 화학식 (IVa) 및 (IVb)의 에틸렌계 불포화 단량체가 각각 화학식 (IV)의 에틸렌계 불포화 단량체의 하위세트임을 인식할 것이다. 따라서, 본원에서 화학식 (IV)에 대한 지칭은 또한 화학식 (IVa) 및 (IVb)에 대한 지칭인 것으로 의도된다. 마찬가지로, 화학식 (Va)의 단량체는 화학식 (V)의 단량체의 범위 내에 속한다. 따라서, 본원에서 화학식 (V)의 단량체에 대한 지칭은 또한 화학식 (Va)의 단량체에 대한 지칭인 것으로 의도된다.

[0093] 편의상, 달리 명시하지 않는 한 본원에서 화학식 (IV)의 에틸렌계 불포화 단량체에 대한 언급은 또한 화학식 (IVa) 또는 (IVb)의 에틸렌계 불포화 단량체에 대한 구체적인 언급인 것으로 의도되고, 본원에서 화학식 (V)의 에틸렌계 불포화 단량체에 대한 언급은 또한 화학식 (Va)의 에틸렌계 불포화 단량체에 대한 구체적인 언급인 것으로 의도된다.

[0094] 본 발명의 이들 및 다른 양상은 하기 더욱 상세히 기재된다.

[0095] **발명의 상세한 설명**

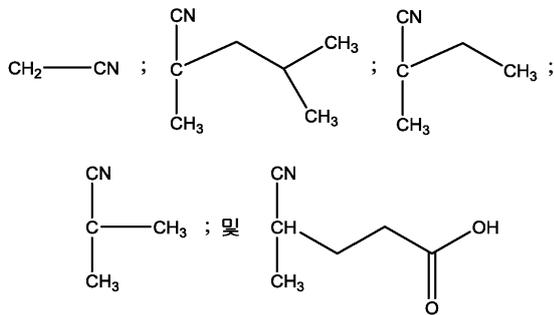
[0096] 본 발명은 하기 화학식 (I)의 RAFT 제제를 제공한다:



(I)

[0097]

[0098] 상기 식에서, R<sub>a</sub>는 Cl, Br, I, F, CF<sub>3</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R, CONR<sub>2</sub>, OMe, NO<sub>2</sub>로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며; R<sub>b</sub>는 이하에서 선택된다:



[0099]

[0100] 당해 분야의 숙련가는 화학식 (I)의 구조가 RAFT 제제인 것으로 기재될 수 있다는 것을 인식할 것이다. "RAFT 제제"라는 것은 제제가 RAFT 중합 반응에 참여할 수 있다는 것을 의미한다. RAFT 중합 반응은 반응식 1(상기)에 요약된 메커니즘에 따라 RAFT 제제의 조절하에 진행되는 것으로 여겨진다.

[0101] 본원에서 "RAFT 제제"에 대한 지칭은 마크로-RAFT 제제를 포함하는 것으로 의도된다.

[0102] RAFT 중합 반응에서, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체는 RAFT 제제의 조절하에 반응하는 것으로 여겨진다. RAFT 제제의 "조절하에" 반응하거나 중합된다는 것은 단량체의 반응이 가역적 부가 단편화 연쇄 이동 메커니즘을 통해 진행된다는 것을 의미한다.

[0103] 당해 분야의 숙련가는 RAFT 제제가 제제와 단량체 사이의 반응 과정에 대한 우수한 조절을 유리하게 제공할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 매우 그러하므로 RAFT 제제와 단량체 사이의 반응은 RAFT 제제에 삽입되는 단량체 잔기 단위의 상대적으로 정확하고 미리 결정된 수를 제공할 수 있다.

[0104] 따라서, 본원에 지칭된 삽입된 단량체 잔기 단위는 RAFT 반응에 참여하여 RAFT 제제에 공유 결합하게 되는 단량체로부터 유도된 것들이다.

[0105] 예를 들어, 단량체는 상대적으로 낮은 수의 단량체 잔기 단위(예컨대, 5개)가 삽입되거나, 상대적으로 높은 수의 단량체 잔기 단위(예컨대, 500 또는 1000개)가 삽입되는 RAFT 제제(또는 이의 단편)와의 반응을 거칠 수 있다.

[0106] 제공된 RAFT 제제(또는 이의 단편)가 단량체와의 반응을 거치고 낮거나 높은 수의 단량체 잔기 단위가 삽입되는 경우, RAFT 제제와 단량체 사이의 반응은 일반적으로 RAFT "중합" 반응 또는 과정으로 지칭된다.

[0107] 따라서, 본원에서 RAFT 제제(마크로-RAFT 제제 포함)의 조절하에 단량체를 중합하거나 반응시키는 것에 대한 지칭은 하나 이상의 단량체 잔기가 가역적 부가 단편화 연쇄 이동 메커니즘을 통해 RAFT 제제에 삽입되도록 단량체가 RAFT 제제와의 반응을 거치는 것을 의미하는 것으로 의도된다.

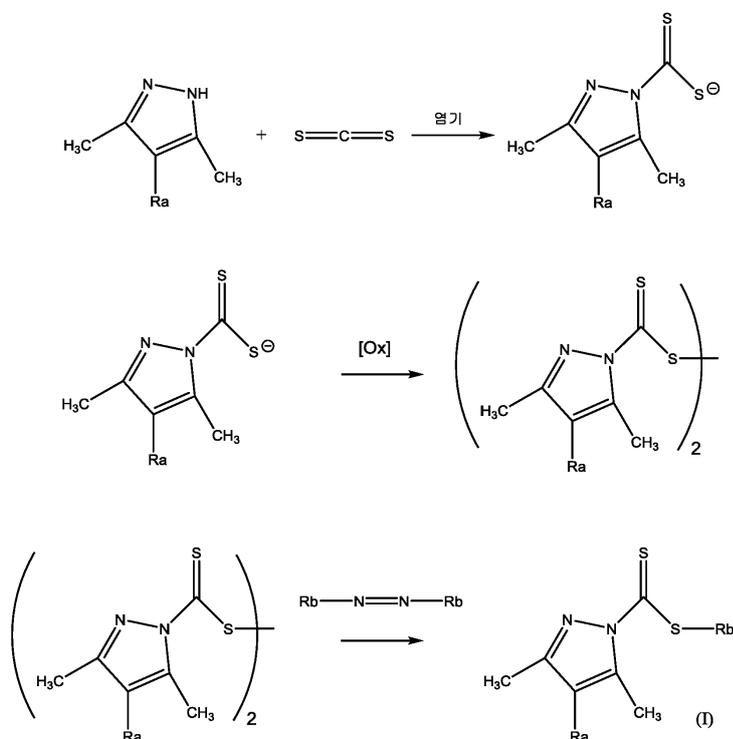
[0108] 10개 이상, 또는 15개 이상, 또는 20개 이상의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위가 삽입되는 경우, 단량체 잔기 단위의 집단을 중합체 쇠로서 지칭하는 것이 편리할 수 있다. 그런 경우에, 이는 RAFT 제제의 조절하에 단량체를 중합하는 것, 또는 중합되는 단량체에 대한 편리한 지칭이 될 수 있다.

[0109] 20개 미만, 또는 15개 미만, 또는 10개 미만의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위가 RAFT 제제에 삽입되는 경우, 단량체 잔기 단위(들)를 소중합체로서 또는 단순히 단량체 잔기 단위(들)로서 총괄하여 또는 개별적으로 지칭하는 것이 편리할 수 있다. 그런 경우에, 이는 RAFT 제제의 조절하에 단량체를 반응시키는 것, 또는 반응되는 단량체에 대한 편리한 지칭이 될 수 있다.

[0110] 본원에서 지칭되는 삽입 또는 반응 단량체 잔기 단위는 RAFT 반응에 참여하여 RAFT 제제에 공유 결합되는 중합체를 형성하는 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도되는 것들이다. 당해 분야의 숙련가는 이러한 단량체 잔기 단위가 탄소 주쇄를 갖는 중합체 쇄를 제공할 수 있다.

[0111] 이하에서 더 상세히 고찰하게 되는 바와 같이, 화학식 (I)의 RAFT 제제는 LAM 및 MAM으로 흔히 지칭되는 것들을 포함한 다양한 범위의 단량체를 중합하는데 유리하게 사용될 수 있다는 것이 현재 놀랍게도 확인되었다. 다시 말해서, 본 발명에 따른 RAFT 제제는 진정한 다목적 RAFT 제제로 기재될 수 있다.

[0112] 당해 분야의 숙련가에게 알려진 합성 기술은 화학식 (I)의 RAFT 제제를 제조하는 데 유리하게 적용될 수 있다. 예를 들어, 일반적인 합성 접근법이 이하 반응식 2에 요약되어 있는데, 여기서 R<sub>a</sub> 및 R<sub>b</sub>는 본원에서 화학식 (I)과 관련하여 정의된 것과 같다.



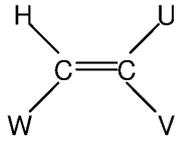
[0113]

[0114] **반응식 2:** 화학식 (I)의 RAFT 제제를 제조하기 위하여 가능한 합성 접근법.

[0115] 상기 반응식 2에 요약된 것과 유사한 합성 방법은 간행된 과학 잡지, 예컨대, 본원에 그 내용이 참조로서 인용되는 문헌 [Castro *et al.*, *J.Org. Chem.*, 1984, 49, 863, F. K. Keter, M. J. Nell, I. A. Guzei, B. Omondi, J. Darkwa, *J. Chem. Res.* 2009, 322-325, 및 특허, 트리티오카르보네이트 RAFT 제제 및 이의 유도체의 합성, WO 2005/113493 A1]에서 찾을 수 있다.

[0116] 본 발명에 따른 RAFT 제제는 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV), (V) 및 이의 조합에서 선택되는 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하는 단계를 포함하는 중합체 제조 방법에서 사용된다.

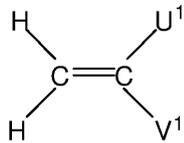
[0117] 화학식 (IV) 또는 (V)의 단량체는 다음과 같이 정의된다:



(IV)

[0118]

[0119] 상기 식에서, W는 H이거나, V와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하고; U는 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> 및 할로겐으로부터 선택되고; V는 W와 함께 락톤, 무수물 또는 이미드 고리를 형성하거나, 또는 임의로 치환된 아릴, 알케닐, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>, COR<sup>1</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>1</sup>, CONR<sup>1</sup><sub>2</sub>, PO(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, PO(OH)R<sup>1</sup>, PO(OH)<sub>2</sub>, SO(OR<sup>1</sup>), SO<sub>2</sub>(OR<sup>1</sup>), SOR<sup>1</sup> 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택되고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택되고,



(V)

[0120]

[0121] 상기 식에서, U<sup>1</sup>은 H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 할로겐으로부터 선택되고; V<sup>1</sup>은 할로겐 또는 O-G (여기서 G는 -C(O)R<sup>1</sup> 및 -R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 NGG<sup>a</sup> (여기서 G는 상기 정의된 바와 같고, G<sup>a</sup>는 H 및 R<sup>1</sup>로부터 선택되고, G 및 G<sup>a</sup>는 N과 함께 헤테로사이클릭 고리를 형성함) 형태이거나, 또는 V<sup>1</sup>은 CH<sub>2</sub>G<sup>b</sup> (여기서 G<sup>b</sup>는 H, R<sup>1</sup>, OH, OR<sup>1</sup>, NR<sup>1</sup><sub>2</sub>, PR<sup>1</sup><sub>2</sub>, P(O)R<sup>1</sup><sub>2</sub>, P(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, SR<sup>1</sup>, SOR<sup>1</sup>, 및 SO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>로부터 선택됨) 형태이고; R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 알킬, 임의로 치환된 알케닐, 임의로 치환된 알키닐, 임의로 치환된 아릴, 임의로 치환된 헤테로아릴, 임의로 치환된 카르보사이클릴, 임의로 치환된 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 아릴알킬, 임의로 치환된 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 알킬아릴, 임의로 치환된 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택된다.

[0121]

[0122] 화학식 (IV) 또는 (V)에서 R<sup>1</sup> 또는 각각의 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> 알킬, 임의로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> 알케닐, 임의로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> 알키닐, 임의로 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴, 임의로 치환된 C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> 헤테로아릴, 임의로 치환된 C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> 카르보사이클릴, 임의로 치환된 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 헤테로사이클릴, 임의로 치환된 C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> 아릴알킬, 임의로 치환된 C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> 헤테로아릴알킬, 임의로 치환된 C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub> 알킬아릴, 임의로 치환된 C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> 알킬헤테로아릴, 및 임의로 치환된 중합체 쇠로부터 선택될 수 있다.

[0122]

[0123] 한 실시양태에서, 화학식 (IV) 또는 (V)에서 R<sup>1</sup>은 독립적으로 임의로 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬로부터 선택될 수 있다.

[0123]

[0124] 화학식 (IV) 또는 (V)에서 R<sup>1</sup>을 위한 임의의 치환기의 예는, 그 염 및 유도체를 포함하여, 알킬렌옥시딜(에폭시), 히드록시, 알콕시, 아실, 아실옥시, 포밀, 알킬카르보닐, 카르복시, 설펜산, 알콕시- 또는 아릴옥시-카르보닐, 이소시아네이트, 시아노, 실릴, 할로, 아미노로부터 선택된 것들을 포함한다. 중합체 쇠의 예는 폴리알킬렌 옥사이드, 폴리아릴렌 에테르 및 폴리알킬렌 에테르로부터 선택되는 것을 포함한다.

[0124]

[0125] RAFT 중합의 맥락에서, 당해 분야의 숙련가는 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체가 상이한 반응성을 갖는 것으로 간주된다는 것을 인식할 것이다. 화학식 (V)의 단량체는, 중합 동안 홀 전자를 함유하는 탄소 원자가 sp<sup>3</sup> 혼성화된

[0125]

탄소, 산소, 질소, 또는 할로젠 원자에 부착되고, 따라서 상대적으로 불안정한 성장 라디칼을 제공한다는 점에서, 일반적으로 RAFT 중합에 대하여 덜 활성인 것으로 간주된다. 화학식 (IV)의 단량체는, 중합 동안 홀 전자를 함유하는 탄소 원자가 이중 또는 삼중 결합의 부분을 형성하는  $sp$  또는  $sp^2$  혼성화된 탄소 원자에 부착되거나 또는 인 또는 황 원자에 부착되고, 따라서 상대적으로 안정화된 성장 라디칼을 제공한다는 점에서, 일반적으로 RAFT 중합에 대하여 더 활성인 것으로 간주된다.

[0126] 본 발명에 따라 사용된 "상이한 반응성"을 갖는 에틸렌계 불포화 단량체에 대한 지칭은 본원에서 RAFT 중합의 맥락에서 단량체의 상대적인 반응성에 관한 것을 의도한다.

[0127] "더 활성화된" 단량체(즉, 화학식 (IV)의 단량체)의 예는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 스티레닉스, 비닐 방향족 및 헤테로방향족, 공액 디엔, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 말레이미드, 비닐 설펜, 비닐 설폭사이드, 비닐 포스피네이트, 비닐 포스포네이트, 및 이의 조합을 포함한다.

[0128] "더 활성화된" 단량체(즉, 화학식 (IV)의 단량체)의 특정 예는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트(모든 이성체), 부틸 메타크릴레이트(모든 이성체), 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 메타크릴산, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트(모든 이성체), 부틸 아크릴레이트(모든 이성체), 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 아크릴산, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트로부터 선택된 작용성 메타크릴레이트, 아크릴레이트 및 스티렌, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트(모든 이성체), 히드록시부틸 메타크릴레이트(모든 이성체), N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 이타콘산, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트(모든 이성체), 히드록시부틸 아크릴레이트(모든 이성체), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, N-tert-부틸아크릴아미드, N-n-부틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산(모든 이성체), 디에틸아미노 스티렌(모든 이성체), 알파-메틸비닐 벤조산(모든 이성체), 디에틸아미노 알파-메틸스티렌(모든 이성체), p-비닐벤젠 설펜산, p-비닐벤젠 설포닉 나트륨 염, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, 부타디엔, 클로로프렌, 아세나프탈렌, 비닐나프탈렌, 비닐비페닐, 비닐 아즐락톤; 1-비닐이미다졸; 2-비닐피리딘, 4-비닐 피리딘,  $\alpha$ -메틸렌- $\gamma$ -부티로락톤, 2-메타크릴옥시에틸 글루코시드(입의의 아노머), 비닐페로센 및 이의 조합을 포함한다.

[0129] "덜 활성화된" 단량체(즉, 화학식 (V)의 단량체)의 예는 비닐에테르, 비닐 알카노에이트, 비닐 할라이드, N-비닐 아미드, N-비닐 락탐, N-비닐 헤테로방향족, 비닐 실란, 비닐 포스페이트 및 알릴 또는 디알릴 단량체 및 이의 조합을 포함한다.

[0130] "덜 활성화된" 단량체(즉, 화학식 (V)의 단량체)의 특정 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트; 비닐 부티레이트, 비닐 데카노에이트, 비닐 네오데카노에이트, 비닐 스테아레이트; 비닐 트리플루오로아세테이트; 비닐 벤조에이트, 비닐에스테르계 글리코모노머, 에틸 비닐 에테르, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, N-비닐포름아미드, N-비닐-N-메틸아세트아미드, N-비닐프탈이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐카바졸, 비닐 트리메틸실란, 비닐트리페닐실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 및 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 및 이의 조합을 포함한다.

[0131] 본 발명에 따른 화학식 (I)의 RAFT 제제는 2차 또는 3차 초기 라디칼을 제공하는 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 제어에 특히 적합한 것으로 확인되었다.

- [0132] 2차 초기 라디칼을 제공하는 단량체는 본원에 개시된 바와 같은 화학식 (IVa)의 것들을 포함한다. 3차 초기 라디칼을 제공하는 단량체는 본원에 개시된 바와 같은 화학식 (IVb)의 것들을 포함한다.
- [0133] 화학식 (IVa)의 단량체의 예는 아크릴레이트, 스티렌계, 아크릴산, 비닐 방향족 및 헤테로방향족, 공액 디엔, 아크릴아미드, 아크릴로니트릴, 말레산 무수물 및 말레이미드, 비닐 설폰, 비닐 설포시드, 비닐 포스포네이트, 및 비닐 포스포네이트를 포함한다.
- [0134] 화학식 (IVb)의 단량체의 예는 메타크릴레이트, 알파-메틸 스티렌계, 메타크릴산, 및 메타크릴아미드를 포함한다.
- [0135] 화학식 (Va)의 범위 내에 속하고 2차 초기 라디칼을 제공하는 화학식 (V)의 에틸렌계 불포화 단량체의 예는 비닐에테르, 비닐 알카노에이트, 비닐 할라이드, N-비닐 아미드, N-비닐 락탐, N-비닐 헤테로방향족, 비닐 실란, 비닐 포스페이트 및 알릴 또는 디알릴 단량체를 포함한다.
- [0136] 화학식 (IVa)의 단량체의 다른 구체적인 예는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트 (모든 이성체), 부틸 아크릴레이트 (모든 이성체), 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 아크릴산, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌, 글리시딜 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 히드록시프로필 아크릴레이트 (모든 이성체), 히드록시부틸 아크릴레이트 (모든 이성체), N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 아크릴레이트, N-메틸올아크릴아미드, N-에틸올아크릴아미드, 비닐 벤조산 (모든 이성체), 디에틸아미노 스티렌 (모든 이성체), p-비닐벤젠 설폰산, p-비닐벤젠 설포닉 나트륨염, 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필아크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 아크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 아크릴레이트, 디이소프로폭시실릴프로필 아크릴레이트, 말레산 무수물, N-페닐말레이미드, N-부틸말레이미드, 부타디엔, 클로로프렌, 아세나프탈렌, 비닐나프탈렌, 비닐비페닐, 비닐 아졸라톤; 1-비닐이미다졸; 2-비닐피리딘, 4-비닐 피리딘, 및 비닐페로센을 포함한다.
- [0137] 화학식 (Va)의 단량체의 다른 구체적인 예는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트; 비닐 부티레이트, 비닐 테카노에이트, 비닐 네오테카노에이트, 비닐 스테아레이트; 비닐 트리플루오로아세테이트; 비닐 벤조에이트, 비닐 에스테르계 글리코모노머, 에틸 비닐 에테르, 비닐 클로라이드, 비닐 플루오라이드, 비닐 브로마이드, N-비닐포름아미드, N-비닐-N-메틸아세트아미드, N-비닐프탈이미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, N-비닐카르바졸, 비닐 트리메틸실란, 비닐트리페닐실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 및 디알릴디메틸암모늄 클로라이드를 포함한다.
- [0138] 화학식 (IVb)의 단량체의 다른 구체적인 예는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트 (모든 이성체), 부틸 메타크릴레이트 (모든 이성체), 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 메타크릴산, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴, 알파-메틸스티렌, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 히드록시프로필 메타크릴레이트 (모든 이성체), 히드록시부틸 메타크릴레이트 (모든 이성체), N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 메타크릴레이트, 이타콘산 무수물, 메타크릴아미드, N-tert-부틸메타크릴아미드, N-n-부틸메타크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-에틸올메타크릴아미드, 알파-메틸비닐 벤조산 (모든 이성체), 디에틸아미노 알파-메틸스티렌 (모든 이성체), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 트리부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디이소프로폭시메틸실릴프로필 메타크릴레이트, 디메톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디에톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 디부톡시실릴프로필 메타크릴레이트, 및 디이소프로폭시실릴프로필 메타크릴레이트를 포함한다.
- [0139] RAFT 중합을 할 수 있는 단량체의 추가의 요약은 또한 문헌 [Moad *et al*, Polymer 49(2008), 1079-1131]과 같은 리뷰에서 찾을 수 있다.
- [0140] 화학식 (IV)의 단량체가 본 발명에 따라 중합되는 경우, 사용된 단량체는 단독중합체를 제공하기 위하여 동일할 수 있거나, 공중합체를 제공하기 위하여 화학식 (IV)의 서로 다른 단량체 둘 이상이 사용될 수 있다.
- [0141] 화학식 (V)의 단량체가 본 발명에 따라 중합되는 경우, 사용된 단량체는 단독중합체를 제공하기 위하여 동일할 수 있거나, 공중합체를 제공하기 위하여 화학식 (V)의 서로 다른 단량체 둘 이상이 사용될 수 있다.

- [0142] 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 혼합물이 또한 본 발명에 따라 중합되어 공중합체를 제공할 수 있다.
- [0143] 본 발명에 따른 중합체를 형성하는 방법이 화학식 (IV)의 서로 다른 단량체, 화학식 (V)의 서로 다른 단량체, 또는 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 조합을 중합하는 것을 수반하는 경우, 당해 분야의 숙련가는 수득된 중합체가 공중합체로 지칭될 수 있다는 것을 인식할 것이다.
- [0144] 공중합체는 블록 공중합체, 구배 공중합체 또는 랜덤 또는 통계 공중합체의 형태일 수 있다.
- [0145] 한 실시형태에서, 중합체는 화학식 (IV)의 단량체에 상대적으로, 화학식 (V)의 단량체의 농도가 더 높은(예컨대, 적어도 60 몰%, 또는 적어도 70 몰%, 또는 적어도 80 몰%, 또는 적어도 90 몰%, 또는 적어도 95 몰%를 포함) 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 혼합물을 RAFT 제제(I)의 조절하에 중합함으로써 본 발명에 따라 제조된다.
- [0146] 또다른 실시형태에서, 중합체는 화학식 (V)의 단량체와 상대적으로, 화학식 (IV)의 단량체의 농도가 더 높은(예컨대, 적어도 60 몰%, 또는 적어도 70 몰%, 또는 적어도 80 몰%, 또는 적어도 90 몰%, 또는 적어도 95 몰%를 포함) 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 혼합물을 RAFT 제제(I)의 조절하에 중합함으로써 본 발명에 따라 제조된다.
- [0147] 추가의 실시형태에서, 중합체는 화학식 (IVb)의 단량체에 상대적으로, 화학식 (IVa) 또는 (Va)의 단량체의 농도가 더 높은(예컨대, 적어도 60 몰%, 또는 적어도 70 몰%, 또는 적어도 80 몰%, 또는 적어도 90 몰%, 또는 적어도 95 몰%를 포함) 화학식 (IVa) 및/또는 (Va) 및 (IVb)의 단량체의 혼합물을 RAFT 제제(I)의 조절하에 중합함으로써 본 발명에 따라 제조된다.
- [0148] 또다른 실시형태에서, 중합체는 화학식 (IVa) 및 (Va)의 단량체에 상대적으로, 화학식 (IVb)의 단량체의 농도가 더 높은(예컨대, 적어도 60 몰%, 또는 적어도 70 몰%, 또는 적어도 80 몰%, 또는 적어도 90 몰%, 또는 적어도 95 몰%를 포함) 화학식 (IVa) 및/또는 (Va) 및 (IVb)의 단량체의 혼합물을 RAFT 제제(I)의 조절하에 중합함으로써 본 발명에 따라 제조된다.
- [0149] 다양한 단량체의 공중합능을 결정하는 인자는 당해 분야에 문서로 잘 기록되어 있다. 예를 들어, 문헌 [Greenlee, R.Z., Polymer Handbook 3<sup>rd</sup> Edition(Brandup, J., and Immergut. E.H. Eds) Wiley: New York, 1989 p II/53]을 참조한다.
- [0150] RAFT 중합에 의해 수득되는 특별한 장점은 잘 정의된 분자 구조, 미리 결정된 분자량 및 좁은 분자량 분포 또는 낮은 분산도(D)를 갖는 중합체를 생성하는 능력이다.
- [0151] 본 발명에 따른 RAFT 제제는 유리하게는 낮은 분산도(D)를 갖는 중합체를 제공할 수 있다.
- [0152] 한 실시양태에서, 본 발명의 방법에 따라 제조된 중합체, 또는 본 발명에 따른 중합체는 1.7 미만, 또는 1.6 미만, 또는 1.5 미만, 또는 1.4 미만, 또는 1.3 미만, 또는 1.2 미만, 또는 1.1 미만의 분산도(D)를 갖는다.
- [0153] 본 발명의 방법에 따라 제조된 중합체, 또는 본 발명에 따른 중합체는 유리하게는 1.4 미만, 또는 1.3 미만, 또는 1.2 미만, 또는 1.1 미만의 분산도(D)를 가질 수 있다.
- [0154] 본원에서 사용될 때, 중합체의 분산도(D)는 하기 방정식 (1)에 따라 결정된다:
- [0155] 
$$D = M_w/M_n \quad (1)$$
- [0156] 상기 식에서,  $M_w$ 는 질량 평균 분자량이고,  $M_n$ 은 수 평균 분자량이다.
- [0157] 본원에서 지칭되는  $M_w$  및  $M_n$ 은 폴리(메틸 메타크릴레이트) 표준을 사용하는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 결정되는 것으로 의도된다.
- [0158] 본 발명의 두드러진 특징은 화학식 (I)의 RAFT 제제가 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체를 중합하는데 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 화학식 (IV)의 하나 이상의 단량체로부터 유도된 중합체 블록 및 하나 이상의 화학식 (V)의 단량체로부터 유도된 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다는 것이다. 다시 말해서, 본 발명의 방법은 LAM 중합체 블록 및 MAM 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 방법은 또한 2차 초기 라디칼을 제공하는 단량체로부터 유도된 중합체 블록 및 3차 초기 라디칼을 제공하는 단량체로부터 유도된 중합체 블록을 포함하는 블록 공중합체의 제조에 사용될 수 있다.
- [0159] 본 발명에 따른 블록 공중합체의 제조 방법은 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나

이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하여 마크로-RAFT 제제를 형성하는 제1 단계 (i)를 포함한다.

- [0160] 본원에서 사용될 때, 표현 "마크로-RAFT 제제"는 화학식 (IV) 또는 (V)의 단량체와의 반응을 거쳐 RAFT 메커니즘에 의해 하나 이상의 단량체 잔기 단위를 삽입하는 화학식 (I)의 RAFT 제제를 의미하는 것으로 의도된다.
- [0161] 블록 공중합체의 제조 방법에 따르면, 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체가 단계 (i)에서 형성된 마크로-RAFT 제제의 조절하에 중합되는 제2 단계 (ii)가 수행된다. 단계 (ii)에서 중합된 화학식 (IV) 또는 (V)의 단량체는 단계 (i)에서 중합된 단량체와 동일한 화학식이 아니다. 따라서, 단계 (i)은 화학식 (IV) 또는 (V)의 단량체로부터 유도된 하나의 중합체 블록을 제공하고, 단계 (ii)는 단계 (i)에서 중합된 단량체와 동일한 화학식이 아닌 단량체로부터 유도된 중합체 블록을 제공하여, 결과적으로 블록 공중합체가 형성된다.
- [0162] 하나의 실시양태에서, 본 발명에 따라 제공된 블록 공중합체는 1.4 미만, 또는 1.3 미만, 또는 1.2 미만, 또는 1.1 미만의 분산도(D)를 갖는다.
- [0163] 또다른 실시양태에서, 본 발명에 따라 제조된 블록 공중합체는 2차 초기 라디칼을 제공하는 화학식 (IV)의 단량체 및 3차 초기 라디칼을 제공하는 화학식 (IV)의 단량체로부터 유도된다.
- [0164] 추가의 실시양태에서, 본 발명에 따라 제조된 블록 공중합체는 2차 초기 라디칼을 제공하는 화학식 (V)의 단량체 및 3차 초기 라디칼을 제공하는 화학식 (IV)의 단량체로부터 유도된다.
- [0165] 추가의 실시양태에서, 본 발명에 따라 블록 공중합체를 제조하는 단계 (i)은 화학식 (IVa) 또는 (IVb)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 사용하여 수행되고, 방법의 단계 (ii)는 화학식 (IVa) 또는 (IVb)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 사용하여 수행되는데, 여기서 단계 (ii)에서 중합되는 단량체는 단계 (i)에서 중합되는 단량체와 동일한 화학식이 아니다.
- [0166] 또다른 실시양태에서, 본 발명에 따라 블록 공중합체를 제조하는 단계 (i)은 화학식 (Va) 또는 (IVb)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 사용하여 수행되고, 방법의 단계 (ii)는 화학식 (Va) 또는 (IVb)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 사용하여 수행되는데, 여기서 단계 (ii)에서 중합되는 단량체는 단계 (i)에서 중합되는 단량체와 동일한 화학식이 아니다.
- [0167] 한 실시양태에서, 본 발명에 따른, 블록 공중합체를 포함한, 중합체를 제조하는 방법은 스티렌, 아크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴레이트 및 메타크릴아미드로부터 선택된 화학식 (IV)의 단량체를 사용하여 수행된다.
- [0168] 추가의 실시양태에서, 본 발명에 따른, 블록 공중합체를 포함한, 중합체를 제조하는 방법은 비닐 에스테르, 비닐 에테르, 비닐 설포네이트 및 비닐 아미드로부터 선택된 화학식 (V)의 단량체를 사용하여 수행된다.
- [0169] 당해 분야의 숙련가는 본 발명에 따라 제조된 중합체가 화학식 (I)의 RAFT 제제의 반응 잔기에 공유적으로 결합될 것이라는 것을 인식할 것이다.
- [0170] 본 발명에 따른 블록 공중합체의 제조 방법에 따르면, 블록 공중합체는 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록 및 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록을 포함한다. 따라서, 이렇게 형성된 블록 공중합체는 \*(PMAM)-(PLAM) 디블록 성분, 또는 \*(PLAM)-(PMAM) 디블록 성분을 포함하는 것으로 기재될 수 있고, 여기서 PMAM은 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록 성분이고, PLAM은 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 중합체 블록 성분이고, \*는 RAFT 제제의 반응 잔기의 황 원자에 가장 가까운 디블록 성분의 공유 결합점을 나타낸다.
- [0171] PMAM 및 PLAM은 각각 화학식 (IV) 및 (V)로부터 선택된 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성된 중합체를 나타내는 것으로 의도된다. 다시 말해서, PMAM 및 PLAM은 각각 RAFT 중합된 MAM 및 RAFT 중합된 LAM으로 구성된 중합체를 나타낸다.
- [0172] 한 실시양태에서, 본 발명에 따라 제조된 블록 공중합체는 \*(폴리디메틸아크릴아미드)-(폴리비닐 아세테이트), \*(폴리메틸 아크릴레이트)-(폴리비닐 아세테이트), \*(폴리스티렌)-(폴리비닐 아세테이트), \*(폴리아크릴산)-(폴리비닐 아세테이트), 및 \*(폴리디메틸아크릴아미드)-(폴리N-비닐-피롤리돈)으로부터 선택된 \*(PMAM)-(PLAM) 디블록 성분을 포함하고, 여기서 \*는 RAFT 제제의 반응 잔기의 황 원자에 가장 가까운 디블록 성분의 공유 결합점을 나타낸다.
- [0173] 또다른 실시양태에서, 본 발명에 따라 제조된 블록 공중합체는 \*(폴리비닐 아세테이트)-(폴리디메틸아크릴아미

드), \*(폴리비닐 아세테이트)-(폴리메틸 아크릴레이트), \*(폴리비닐 아세테이트)-(폴리스티렌), \*(폴리비닐 아세테이트)-(폴리아크릴산) 및 \*(폴리N-비닐-피롤리돈)-(폴리디메틸아크릴아미드)로부터 선택된 \*(PLAM)-(PMAM) 디블록 성분을 포함하고, 여기서 \*는 RAFT 제제의 반응 잔기의 황 원자에 가장 가까운 디블록 성분의 공유 결합점을 나타낸다.

- [0174] \*(PMAM)-(PLAM) 또는 \*(PLAM)-(PMAM) 디블록 성분을 포함하는 본 발명에 따른 블록 공중합체를 제조하는 경우, 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시켜 이후 단계 (i)에서 RAFT 제제로서 사용되는 매크로-RAFT 제제를 형성하는 단계가 방법의 단계 (i)에 선행하는 것이 도움이 될 수 있고, 여기서 단계 (i)에 선행하는 이러한 단계에서 반응된 단량체는 단계 (i)에서 중합되는 단량체와 동일한 화학식이 아니다.
- [0175] 예를 들어, 단계 (i)이 화학식 (IV)의 단량체의 중합에 의해 수행되는 경우, 방법의 단계 (ii)는 화학식 (V)의 단량체의 중합에 의해 수행될 것이다. 그런 경우에, 단계 (i)에 선행하는 단계는 화학식 (V)의 단량체의 반응을 수반할 것이다.
- [0176] 대안적으로, 단계 (i)은 화학식 (V)의 단량체의 중합에 의해 수행될 수 있고, 이로써 화학식 (IV)의 단량체의 중합에 의해 수행되는 단계 (ii)가 요구된다. 그런 경우에, 단계 (i)에 선행하는 단계는 화학식 (IV)의 단량체의 반응을 수반할 것이다.
- [0177] 당해 분야의 숙련가는 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시켜 매크로-RAFT 제제를 형성하는 단계가 단계 (i)에 선행된다는 것을 인식할 것이다. 그런 경우에, 이렇게 형성된 매크로-RAFT 제제는 단계 (i)에서 사용된 RAFT 제제일 것이다. 따라서, 단계 (i)을 수행하는 것은 신규한 매크로-RAFT 제제의 형성을 야기할 것이고, 이 제제는 추후 단계 (ii)에서 사용될 것이다.
- [0178] 본 발명에 따른 블록 공중합체를 제조하는 방법에서 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시키는 단계가 단계 (i)에 선행하는 경우, 수득된 블록 공중합체는 \*(PMAM)-(PLAM)-(MAMi) 또는 \*(PLAM)-(PMAM)-(LAMi)를 포함하는 것으로 기재될 수 있고, 여기서 PMAM 및 MAMi는 본원에 기재된 바와 같고, PLAM 및 LAMI는 본원에 기재된 바와 같고, \*는 RAFT 제제 반응 잔기의 황 원자에 가장 가까운 공유 결합점을 나타낸다.
- [0179] 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시키는 단계가 단계 (i)에 선행하는 경우, 이렇게 형성된 매크로-RAFT 제제는 일반적으로 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된, 1 내지 약 20개, 또는 1 내지 약 15개, 또는 1 내지 약 10개의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 포함할 것이다. 다시 말해서, 단계 (i)에 선행하는 단계는 일반적으로 상대적으로 낮은 수의 단량체 잔기 단위를 RAFT 제제에 삽입하는 데 사용될 것이다.
- [0180] 한 실시양태에서, 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시키는 단계가 단계 (i)에 선행한다.
- [0181] 또다른 실시양태에서, 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시키는 단계가 단계 (i)에 선행한다.
- [0182] 이론에 의해 제한되는 것을 바라지 않지만, 상대적으로 낮은 수의 단량체 잔기 단위를 RAFT 제제에 삽입하는 것에 의한 선행 단계 (i)은 특정한 블록 공중합체의 형성을 촉진할 수 있는 것으로 여겨진다.
- [0183] 상대적으로 낮은 수의 단량체 잔기 단위를 화학식 (I)의 RAFT 제제에 삽입하는 선행 단계는 또한 일반적으로 다른 중합체 구조의 형성을 촉진할 수 있다.
- [0184] 예를 들어, 중합체를 형성하는 본 발명에 다른 방법은 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 및/또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 중합하는 것을 포함한다. 한 실시양태에서, 이 방법은 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 반응시켜 매크로-RAFT 제제를 형성하는 단계가 선행될 수 있고, 여기서 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체는 이렇게 형성된 매크로-RAFT 제제의 조절하에 중합되어 의도된 중합체를 형성하고, 여기서 선행 단계에서 반응되는 단량체는 의도된 중합체를 제조하는 단계에서 중합되는 단량체와 동일한 화학식이 아니다.
- [0185] 예를 들어, 의도된 중합체를 제조하는 단계가 화학식 (IV)의 단량체를 중합하는 것에 의해 수행되는 경우, 선행 단계는 화학식 (V)의 단량체의 반응을 수반할 것이다.

- [0186] 대안적으로, 의도된 중합체를 제조하는 단계가 화학식 (V)의 단량체를 중합하는 것에 의해 수행되는 경우, 선행 단계는 화학식 (IV)의 단량체의 반응을 수반할 것이다.
- [0187] 선행 단계는 또한 의도된 중합체를 형성하기 위해 중합되는 단량체 화학식이 아닌 단량체의 농도가 높은 단량체 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0188] 예를 들어, 의도된 중합체를 제조하는 단계가 화학식 (IV)의 단량체를 중합하는 것에 의해 실시되는 경우, 상기 단계는 화학식 (IV)의 단량체에 대하여, 화학식 (V)의 단량체의 농도가 높은(예컨대, 적어도 60 몰%, 또는 적어도 70 몰%, 또는 적어도 80 몰%, 또는 적어도 90 몰%, 또는 적어도 95 몰%) 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 혼합물을 반응시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0189] 대안적으로, 의도된 중합체를 제조하는 단계가 화학식 (V)의 단량체를 중합하는 것에 의해 실시되는 경우, 상기 단계는 화학식 (V)의 단량체에 대하여, 화학식 (IV)의 단량체의 농도가 높은(예컨대, 적어도 60 몰%, 또는 적어도 70 몰%, 또는 적어도 80 몰%, 또는 적어도 90 몰%, 또는 적어도 95 몰%) 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 혼합물을 반응시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0190] 따라서, 하나의 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법은 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체, 또는 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 혼합물을 반응시켜 마크로-RAFT를 형성한 다음, 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 이렇게 형성된 마크로-RAFT 제제의 조절하에 중합하는 것을 포함할 수 있다.
- [0191] 따라서, 또다른 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법은 화학식 (I)의 RAFT 제제의 조절하에 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체, 또는 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체의 혼합물을 반응시켜 마크로-RAFT를 형성한 다음, 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 이렇게 형성된 마크로-RAFT 제제의 조절하에 중합하는 것을 포함할 수 있다.
- [0192] 본 발명에 따른 중합체의 제조 방법은 당해 분야의 숙련자에게 잘 알려진 기술 및 시약을 사용하여 유리하게 수행될 수 있다. 진정한 범용 RAFT 제제로서 기능하는 것 이외에, 본 발명에 따른 RAFT 제제는 종래의 RAFT 제제와 유사한 방식으로 중합체를 형성하는 데 유리하게 사용될 수 있다.
- [0193] 단량체의 중합은 통상적으로 자유 라디칼 공급원으로부터의 개시를 필요로 한다. 개시 라디칼의 공급원은 자유 라디칼을 생성하는 임의의 적합한 방법, 예컨대, 적합한 화합물(들)(열 개시제, 예컨대, 퍼옥사이드, 퍼옥시에스테르, 또는 아조 화합물)의 열적으로 유도된 균형분해 분리, 단량체(예컨대, 스티렌)로부터의 자연 발생, 산화환원 개시 시스템, 광화학적 개시 시스템 또는 고에너지 방사선, 예컨대, 전자 빔, X선 또는 감마선에 의해 제공될 수 있다. 개시 시스템은 반응 조건하에 RAFT 제제와 개시제 또는 개시 라디칼의 실질적인 역 상호작용이 존재하지 않도록 선택된다. 개시제는 이상적으로는 반응 매질 중에서 필요한 용해도를 또한 가져야 한다.
- [0194] 한 실시양태에서, 중합을 개시하는 자유 라디칼의 공급원은 예컨대 스티렌 단량체와 같은 중합시킬 단량체로부터의 자발적인 발생으로부터 유도된다.
- [0195] 열 개시제는 중합 온도에서 적절한 반감기를 갖도록 선택된다. 이들 개시제는 하기 화합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0196] 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 디메틸 2,2'-아조비스(이소부티레이트), 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴), 2-(t-부틸아조)-2-시아노프로판, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아מיד}, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아מיד], 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘), 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아מיד}, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-에틸]프로피온아מיד}, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아מיד], 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)디하이드레이트, 2,2'-아조비스(2,2,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸-4-메톡시발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), t-부틸 퍼옥시아세테이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시 이소부티레이트, t-아밀 퍼옥시피발레이트, t-부틸 퍼옥시피발레이트, 디이소프로필 퍼옥시디카르보네이트, 디시클로헥실 퍼옥시디카르보네이트, 디큐밀 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 칼륨 퍼옥시디설페이트, 암모늄 퍼옥시디설페이트, 디-t-부틸 하이포니트라이드, 디큐밀 하이포니트라이드. 이 목록은 완벽한 것이 아니다.

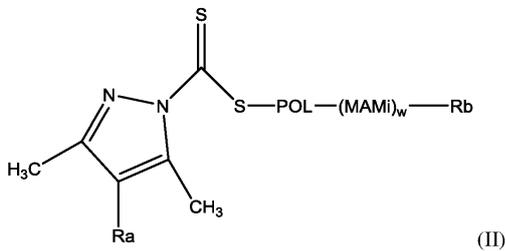
- [0197] 광화학적 개시제 시스템은 반응 매질 중에서 필요한 용해도를 갖고 중합 조건하에 라디칼 제조를 위한 적절한 양자 수율을 갖도록 선택된다. 예는 벤조인 유도체, 벤조페논, 아실 포스핀 옥사이드, 및 광-산화환원(photo-redox) 시스템을 포함한다.
- [0198] 산화환원 개시제 시스템은 반응 매질 중에서 필요한 용해도를 갖고 중합 조건하에 라디칼 제조의 적절한 속도를 갖도록 선택되며; 이들 개시 시스템은 하기 산화제 및 환원제의 조합을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다:
- [0199] 산화제: 칼륨, 퍼옥시디설페이트, 과산화수소, t-부틸 히드로퍼옥사이드.
- [0200] 환원제: 철(II), 티타늄(III), 칼륨 티오설파이트, 칼륨 비설파이트.
- [0201] 다른 적합한 개시 시스템은 최근 문서에 기재되어 있다. 예를 들어, 문헌 [Moad and Solomon "the Chemistry of Free Radical Polymerisation", Pergamon, London, 1995, pp 53-95]을 참조한다.
- [0202] 중합의 반응 조건은 RAFT 제제 분자의 수에 대한 개시제-유도된 라디칼의 총 수의 비가 허용되는 중합 속도를 달성하는 것과 일치하는 최소 값으로 유지되도록 선택되어야 한다. 일반적으로, 이러한 비는 1:1 미만, 또는 1:10 미만, 또는 1:10 내지 1:5000의 범위이다.
- [0203] 이상을 고려하여, 개시제 농도는 특정한 단량체 또는 단량체 조합의 허용가능한 중합 속도를 제공하도록 선택될 것이다.
- [0204] 당해 분야의 숙련가는 RAFT 제제의 적용에서 연쇄 이동 상수가 중합 공정에서 발생하는 부가-단편화 단계의 중요한 파라미터라고 여겨진다는 것을 인식할 것이다. RAFT 제제를 위한 연쇄 이동 상수의 고려사항은 WO 98/01478호에서 제공된다.
- [0205] 본 발명의 방법은 용액, 에멀션, 벌크 또는 현탁액 중합 기술을 사용하여 배치식으로, 반배치식으로, 연속적으로, 또는 공급 방식으로 수행될 수 있다.
- [0206] 불균질 중합에 있어서, 적절한 용해도 파라미터를 갖는 RAFT 제제를 선택하는 것이 바람직하다. 수성 에멀션 중합 반응에 있어서, RAFT 제제는 바람직하게는 유기 (단량체) 상에 유리하게 분할하여야 하고, 또한 단량체 액적 상과 중합 장소 사이에서 분산될 수 있는 충분한 수성 용해도를 가져야 한다.
- [0207] 중합 조건의 선택이 중요할 수 있다. 반응 온도는 상기 고찰된 속도 파라미터에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 더 높은 반응 온도는 단편화 속도를 증가시킬 수 있다. 조건은 개시제-유도된 라디칼로부터 형성된 중합체 쇄의 수가 허용되는 중합 속도를 수득하는 것과 일치하는 정도로 최소화되도록 선택되어야 한다. 라디칼-라디칼 반응에 의한 중합의 종결은, 활성기를 함유하지 않고 이에 따라 재활성화될 수 없는 쇄를 야기할 것이다. 라디칼-라디칼 종결의 속도는 라디칼 농도의 제곱에 비례한다. 따라서, 이들 반응 조건은 개시제 농도 및 적절한 경우 개시제 공급 속도의 주의 깊은 선택을 필요로 할 수 있다.
- [0208] 또한, 성장 라디칼에 대한 낮은 전달 상수를 갖도록 반응 매질의 다른 성분들(예컨대, 용매, 계면활성제, 첨가제, 및 개시제)을 선택하는 것이 바람직하다. 이들 중으로의 연쇄 이동은 활성 RAFT 기를 함유하지 않는 중합체 쇄의 형성을 야기할 것이다.
- [0209] 좁은 다분산도 중합체의 합성을 위한 조건을 선택하는 일반적인 지침으로서, 개시제(들)의 농도 및 다른 반응 조건(존재하는 경우 용매(들), 반응 온도, 반응 압력, 존재하는 경우 계면활성제, 다른 첨가제)은 RAFT 제제의 부재하에 형성된 중합체의 분자량이 이의 존재하에 형성된 것의 적어도 2배가 되도록 선택되어야 한다. 종결이 단독으로 불균화 반응에 의한 것인 중합에서, 이는 중합 동안 형성된 개시 라디칼의 총 몰이 RAFT 제제의 총 몰의 0.5배 미만이도록 개시제 농도를 선택하는 것과 동일하다. RAFT 제제의 부재하에 형성된 중합체의 분자량이 이의 존재하에 형성된 것의 적어도 5배가 되는 조건을 선택하는 것이 바람직할 수 있다( $[\text{개시 라디칼}]/[\text{RAFT 제제}] < 0.2$ ).
- [0210] 따라서, 분산도( $\mathcal{D}$ )는 개시 라디칼의 몰수에 대한 RAFT 제제의 몰수를 변화시킴으로써 제어될 수 있다. 더 낮은 분산도( $\mathcal{D}$ )는 이러한 비를 증가시켜 수득될 수 있고; 더 높은 분산도( $\mathcal{D}$ )는 이러한 비를 감소시켜 수득될 수 있다.
- [0211] 중합은 일반적으로 -20 내지 200°C 범위, 예컨대, 40 내지 160°C 범위의 온도에서 수행될 것이다. 중합 온도는 중합되는 특정한 단량체(들) 및 중합 또는 반응 매질의 다른 성분을 고려하여 선택될 수 있다.

[0212] 에멀션 또는 현탁액 중합의 경우, 반응 매질은 흔히 주로 물일 것이고, 통상적인 안정화제, 분산제 및 다른 첨가제도 존재할 수 있다.

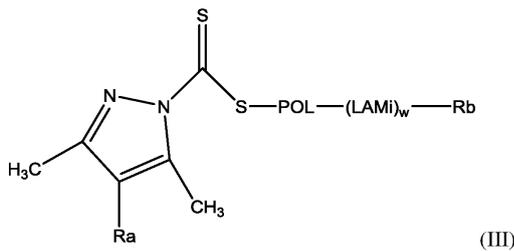
[0213] 용액 중합에 있어서, 반응 매질은 사용되는 단량체에 적합한 광범위한 매질로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 물; 알코올, 에컨대, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 및 2-부탄올; 방향족 탄화수소, 예컨대, 톨루엔, 크실렌 또는 석유 나프타; 케톤, 예컨대, 메틸 아밀 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤 또는 아세톤; 에스테르, 예컨대, 부틸 아세테이트 또는 헥실 아세테이트; 에테르, 예컨대, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 및 디옥산; 및 글리콜 에테르 에스테르, 예컨대, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트.

[0214] 본 발명에 따른 중합체 또는 본 발명의 방법에 따라 제조된 중합체는 (i) 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체, (ii) 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체, 또는 (iii) 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체와 화학식 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 조합으로부터 유도된 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성된다. 이렇게 형성된 중합체는 단독중합체, 공중합체, 블록 공중합체, 멀티블록 공중합체, 구배 공중합체, 또는 랜덤 또는 통계 공중합체의 형태일 수 있다.

[0215] 본 발명에 따른 중합체는 화학식 (II) 또는 (III)에 의해 정의된다:

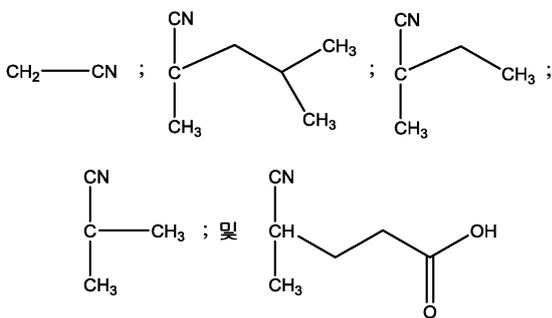


[0216]



[0217]

[0218] 상기 식에서,  $R_a$ 는 Cl, Br, I, F,  $CF_3$ , CN,  $CO_2R$ ,  $CONR_2$ , OMe,  $NO_2$ 로부터 선택되고; R은 H, 임의로 치환된 알킬 및 임의로 치환된 아릴로부터 선택되며;  $R_b$ 는 이하에서 선택된다:



[0219]

[0220] 화학식 (II)에서 POL은  $(PMAM)_x-(PLAM)_y^*$ 를 포함하는 중합체 쇠이고, 화학식 (III)에서 POL은  $(PLAM)_y-(PMAM)_x^*$ 를 포함하는 중합체 쇠이며, MAMi 및 PMAM은 각각 독립적으로 하기 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 하나 이상의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성되고, LAMi 및 PLAM은 각각 독립적으로 화학식 (V)로부터 선택된 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 하나 이상의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성되며, w, x 및 y는 각각 독립적으로 0 또는 1인데, 단, x 또는 y 중 적어도 하나는 1이고, \*는 (i) 존재하는 경우, MAMi 또는 LAMi, 또는 (ii) MAMi 또는 LAMi가 존재하지 않는 경우,  $-R_b$ 에 대한 공

유 결합점을 나타낸다.

- [0221] 화학식 (II) 또는 (III)의 중합체는 중합체 쇠(POL)를 포함한다. 화학식 (II)에서 POL은 (PMAM)<sub>x</sub>-(PLAM)<sub>y</sub>\*를 포함하는 중합체 쇠이고, 화학식 (III)에서 POL은 (PLAM)<sub>y</sub>-(PMAM)<sub>x</sub>\*를 포함하는 중합체 쇠이다. 용어 x 및 y는 각각 독립적으로 0 또는 1인데, 단, x 또는 y 중 적어도 하나는 1이다. 언급된 바와 같이, PMAM 및 PLAM은 각각 화학식 (IV) 및 (V)로부터 선택된 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 RAFT 반응 단량체 잔기 단위로 구성된 중합체를 나타낸다. 다시 말해서, PMAM 및 PLAM은 각각 RAFT 중합된 MAM 및 RAFT 중합된 LAM으로 구성된 중합체를 나타낸다.
- [0222] 각각의 PMAM 및 PLAM 중합체 쇠는 본원에 기재된 바와 같은 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다.
- [0223] x 및 y가 둘 다 1인 경우, (PMAM)<sub>x</sub>-(PLAM)<sub>y</sub>\* 및 (PLAM)<sub>y</sub>-(PMAM)<sub>x</sub>\*은 화학식 (IV) 및 (V)의 단량체로부터 유도된 공중합체를 포함하는 중합체 쇠, 또는 이의 부분을 나타낼 수 있다.
- [0224] (PMAM)<sub>x</sub>-(PLAM)<sub>y</sub>\* 또는 (PLAM)<sub>y</sub>-(PMAM)<sub>x</sub>\* 중합체 쇠 이외에, 화학식 (II) 또는 (III)에서 POL은 추가의 PMAM 및/또는 PLAM 중합체 쇠 성분을 포함할 수 있다. 예컨대, 화학식 (II)에서 POL은 (PLAM)-(PMAM)-(PLAM)-(PMAM)-(PLAM)\*를 포함하는 중합체 쇠일 수 있고, 화학식 (III)에서 POL은 (PMAM)-(PLAM)-(PMAM)-(PLAM)-(PMAM)-(PLAM)-(PMAM)\*를 포함하는 중합체 쇠일 수 있다.
- [0225] 화학식 (II) 및 (III)에서 \*는 (i) 존재하는 경우, MAM<sub>i</sub> 또는 LAM<sub>i</sub>, 또는 (ii) MAM<sub>i</sub> 또는 LAM<sub>i</sub>가 존재하지 않는 경우, -R<sub>2</sub>에 대한 공유 결합점을 나타낸다. 다시 말해서, 화학식 (II)에서 PMAM, PLAM 및 MAM<sub>i</sub>가 존재하는 경우, 이들은 공유적으로 결합되어 (MAM)-(LAM)-(MAM<sub>i</sub>)를 제공할 것이다. 화학식 (III)에서 PLAM, PMAM 및 LAM<sub>i</sub>가 존재하는 경우, 이들은 공유적으로 결합되어 (PLAM)-(PMAM)-(LAM<sub>i</sub>)를 제공할 것이다.
- [0226] 임의의 의문을 피하기 위하여, 화학식 (II)에서 y가 0인 경우, (PMAM)<sub>x</sub>-(PLAM)<sub>y</sub>\*는 (PMAM)<sub>x</sub>\*가 되고, \*는 존재하는 경우 MAM<sub>i</sub>, 또는 MAM<sub>i</sub>가 존재하지 않는 경우 -R<sub>2</sub>에 대한 공유 결합점을 나타낸다. 유사하게, 화학식 (III)에서 x가 0인 경우, (PLAM)<sub>y</sub>-(PMAM)<sub>x</sub>\*는 (PLAM)<sub>y</sub>\*가 되고, \*는 존재하지 않는 경우 LAM<sub>i</sub>, 또는 LAM<sub>i</sub>가 존재하지 않는 경우 -R<sub>2</sub>에 대한 공유 결합점을 나타낸다.
- [0227] 일반적으로, 화학식 (II)에서 y가 0인 경우, w도 0이다. 유사하게, 화학식 (III)에서 x가 0인 경우, w도 0이다.
- [0228] 화학식 (II) 및 (III)에서 POL의 PMAM 및 PLAM 중합체 쇠 성분을 구성할 수 있는 RAFT 반응 단량체 잔기 단위의 수에 특별한 제한은 없다. 일반적으로, 화학식 (II) 및 (III)에서 PMAM 및 PLAM은 각각 독립적으로 각각 화학식 (IV) 및 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체의 적어도 약 10개, 또는 적어도 약 15개, 또는 적어도 약 20개의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 나타낼 것이다.
- [0229] 존재하는 경우, 화학식 (II) 및 (III)에서 MAM<sub>i</sub> 및 LAM<sub>i</sub>는 일반적으로 각각 화학식 (IV) 또는 (V)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된 상대적으로 낮은 수의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 나타낼 것이다.
- [0230] 예를 들어, MAM<sub>i</sub>는 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된, 1 내지 약 20개, 또는 1 내지 약 15개, 또는 1 내지 약 10개의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 나타낼 수 있고, LAM<sub>i</sub>는 화학식 (IV)의 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체로부터 유도된, 1 내지 약 20개, 또는 1 내지 약 15개, 또는 1 내지 약 10개의 RAFT 반응 단량체 잔기 단위를 나타낼 수 있다.
- [0231] 상기 언급한 바와 같이, 특정 (PLAM)-(PMAM) 또는 (PMAM)-(PLAM) 블록 공중합체, 또는 특정 (PLAM) 또는 (PMAM) 중합체의 제조를 촉진하기 위하여 본 발명에 따른 중합체에 MAM<sub>i</sub> 또는 LAM<sub>i</sub> 성분을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0232] 본원에서 사용될 때, 단독으로 또는 합성어로 사용되는 용어 "알킬"은 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬, 바람직하게는 C<sub>1-20</sub> 알킬, 예컨대, C<sub>1-10</sub> 또는 C<sub>1-6</sub>을 의미한다. 직쇄 및 분지형 알킬의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, 1,2-디메틸프로필, 1,1-디메틸-프로필, 헥실, 4-메틸펜틸, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 1,2,2-트리메틸프로필, 1,1,2-트리메틸프로필, 헵틸, 5-메틸헥실, 1-메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 3,3-디메틸펜틸, 4,4-디메틸펜틸, 1,2-디메틸펜틸, 1,3-디메틸펜틸, 1,4-디메틸-펜틸, 1,2,3-트리메틸부틸, 1,1,2-트리메틸부틸, 1,1,3-트리메틸부틸, 옥틸, 6-메틸헵틸, 1-메틸헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 노닐, 1-, 2-, 3-, 4-,

5-, 6- 또는 7-메틸옥틸, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-에틸헵틸, 1-, 2- 또는 3-프로필헵실, 데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 및 8-메틸노닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-에틸옥틸, 1-, 2-, 3- 또는 4-프로필헵틸, 운데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-메틸데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-에틸노닐, 1-, 2-, 3-, 4- 또는 5-프로필옥틸, 1-, 2- 또는 3-부틸헵틸, 1-펜틸헵실, 도데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9- 또는 10-메틸운데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-에틸데실, 1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-프로필노닐, 1-, 2-, 3- 또는 4-부틸옥틸, 1-2-펜틸헵틸 등을 포함한다. 환형 알킬의 예는 단환형 또는 다환형 알킬 기, 예컨대, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헵실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실 등을 포함한다. 알킬 기가 일반적으로 "프로필", "부틸" 등으로 지칭되는 경우, 이는, 적절한 경우, 임의의 선형, 분지형 및 환형 이성체를 의미할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 알킬 기는 본원에 정의된 바와 같은 하나 이상의 임의의 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있다.

[0233] 본원에서 사용되는 바와 같은 용어 "알케닐"은 상기 정의된 바와 같은 에틸렌계 단일불포화, 이중불포화 또는 다중불포화 알킬 또는 시클로알킬 기를 포함하는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 직쇄, 분지형 또는 환형 탄화수소 잔기로부터 형성된 기, 바람직하게는 C<sub>2-20</sub> 알케닐(예컨대, C<sub>2-10</sub> 또는 C<sub>2-6</sub>)을 의미한다. 알케닐의 예는 비닐, 알릴, 1-메틸비닐, 부테닐, 이소-부테닐, 3-메틸-2-부테닐, 1-펜테닐, 시클로펜테닐, 1-메틸-시클로펜테닐, 1-헥세닐, 3-헥세닐, 시클로헥세닐, 1-헵테닐, 3-헵테닐, 1-옥테닐, 시클로옥테닐, 1-노네닐, 2-노네닐, 3-노네닐, 1-데케닐, 3-데케닐, 1,3-부타디에닐, 1,4-펜타디에닐, 1,3-시클로펜타디에닐, 1,3-헥사디에닐, 1,4-헥사디에닐, 1,3-시클로헥사디에닐, 1,4-시클로헥사디에닐, 1,3-시클로헵타디에닐, 1,3,5-시클로헵타드리에닐 및 1,3,5,7-시클로옥타테트라에닐을 포함한다. 알케닐 기는 본원에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 임의의 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있다.

[0234] 본원에서 사용되는 바와 같은 용어 "알키닐"은 상기 정의된 바와 같은 에틸렌계 단일불포화, 이중불포화 또는 다중불포화 알킬 또는 시클로알킬 기를 포함하는 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 함유하는 직쇄, 분지형 또는 환형 탄화수소 잔기로부터 형성된 기를 의미한다. 탄소 원자의 수가 특정되지 않은 경우, 상기 용어는 바람직하게는 C<sub>2-20</sub> 알키닐(예컨대, C<sub>2-10</sub> 또는 C<sub>2-6</sub>)을 의미한다. 예는 에티닐, 1-프로피닐, 2-프로피닐, 및 부티닐 이성체, 및 펜티닐 이성체를 포함한다. 알키닐 기는 본원에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 임의의 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있다.

[0235] 용어 "할로젠"("할로")은 불소, 염소, 브롬 또는 요오드(플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도)를 의미한다. 바람직한 할로젠은 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0236] 용어 "아릴"("또는 "카르보아릴")은 방향족 탄화수소 고리계의 임의의 단핵, 다핵, 공액 및 융합 잔기(예컨대, C<sub>6-18</sub> 아릴)를 의미한다. 아릴의 예는 페닐, 비페닐, 테르페닐, 쿼테르페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 안트라세닐, 디히드로안트라세닐, 벤즈안트라세닐, 디벤즈안트라세닐, 페난트레닐, 플루오레닐, 피레닐, 이데닐, 아줄레닐, 크리세닐을 포함한다. 바람직한 아릴은 페닐 및 나프틸을 포함한다. 아릴 기는 본원에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 임의의 치환기에 의해 임의로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 용어 "아릴렌"은 아릴의 2가 형태를 의미하는 것으로 의도된다.

[0237] 용어 "카르보사이클릴"은 임의의 비방향족 단환형, 다환형, 융합 또는 공액 탄화수소 잔기, 바람직하게는 C<sub>3-20</sub>(예컨대, C<sub>3-10</sub> 또는 C<sub>3-8</sub>)을 포함한다. 고리는 예컨대 시클로알킬과 같이 포화될 수 있거나, 하나 이상의 이중 결합(시클로알케닐) 및/또는 하나 이상의 삼중 결합(시클로알키닐)을 가질 수 있다. 특히 바람직한 카르보사이클릴 모이어티는 5-6원 또는 9-10원 고리계이다. 적합한 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헵실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로옥테닐, 시클로펜타디에닐, 시클로헥사디에닐, 시클로옥타테트라에닐, 인다닐, 데칼리닐 및 인데닐을 포함한다. 카르보사이클릴 기는 본원에 정의된 바와 같은 하나 이상의 임의의 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있다. 용어 "카르보사이클릴렌"은 카르보사이클릴의 2가 형태를 의미하는 것으로 의도된다.

[0238] 단독으로 또는 합성어로 사용될 때 용어 "헤테로사이클릴"은 임의의 단환형, 다환형, 융합 또는 공액 탄화수소 잔기, 바람직하게는 C<sub>3-20</sub>(예컨대, C<sub>3-10</sub> 또는 C<sub>3-8</sub>)를 포함하고, 여기서 하나 이상의 탄소 원자는 비방향족 잔기를 제공하기 위하여 헤테로원자로 대체된다. 적합한 헤테로원자는 O, N, S, P 및 Se, 특히 O, N 및 S를 포함한다. 2개 이상의 탄소 원자가 대체되는 경우, 이는 2개 이상의 동일한 헤테로원자 또는 서로 다른 헤테로원자에 의한 것일 수 있다. 헤테로사이클릴 기는 포화되거나 부분적으로 포화될 수 있고, 즉, 하나 이상의 이중 결합을 가질 수 있다. 특히 바람직한 헤테로사이클릴은 5-6원 및 9-10원의 헤테로사이클릴이다. 헤테로사이클릴 기의 적합한

예는 아즈리디닐, 옥시라닐, 티이라닐, 아제티디닐, 옥세타닐, 티에타닐, 2H-피롤릴, 피롤리디닐, 피롤리닐, 피페리딜, 피페라지닐, 모르폴리닐, 인돌리닐, 이미다졸리디닐, 이미다졸리닐, 피라졸리디닐, 티오모르폴리닐, 디옥사닐, 테트라히드로푸라닐, 테트라히드로피라닐, 테트라히드로피롤릴, 테트라히드로티오페닐, 피라졸리닐, 디옥살리닐, 티아졸리디닐, 이속사졸리디닐, 디히드로피라닐, 옥사지닐, 티아지닐, 티오모르폴리닐, 옥사티아닐, 디티아닐, 트리옥사닐, 티아디아지닐, 디티아지닐, 트리티아닐, 아제피닐, 옥세피닐, 티에피닐, 인데닐, 인다닐, 3H-인돌릴, 이소인돌리닐, 4H-퀴놀라지닐, 크로메닐, 크로마닐, 이소크로마닐, 피라닐 및 디히드로피라닐을 포함할 수 있다. 헤테로사이클릴 기는 본원에 정의된 바와 같이 하나 이상의 임의의 치환기에 의해 임의로 치환될 수 있다. 용어 "헤테로사이클릴렌"은 헤테로사이클릴의 2가 형태를 의미하는 것으로 의도된다.

[0239] 용어 "헤테로아릴"은 방향족 잔기를 제공하기 위하여 하나 이상의 탄소 원자가 헤테로원자에 의해 대체된 임의의 단환형, 다환형, 융합 또는 공액 탄화수소 잔기를 포함한다. 바람직한 헤테로아릴은 3~20개, 예컨대, 3~10개의 고리 원자를 갖는다. 특히 바람직한 헤테로아릴은 5-6 및 9-10원의 이환형 고리계이다. 적합한 헤테로원자는 O, N, S, P 및 Se, 특히 O, N 및 S를 포함한다. 2개 이상의 탄소 원자가 대체되는 경우, 이는 2개 이상의 동일한 헤테로원자 또는 서로 다른 헤테로원자에 의한 것일 수 있다. 헤테로아릴 기의 적합한 예는 피리딜, 피롤릴, 티에닐, 이미다졸릴, 푸라닐, 벤조티에닐, 이소벤조티에닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 인돌릴, 이소인돌릴, 피라졸릴, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 퀴놀릴, 이소퀴놀릴, 프탈라지닐, 1,5-나프티리디닐, 퀴노잘리닐, 퀴나졸리닐, 퀴놀리닐, 옥사졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 이속사졸릴, 트리아졸릴, 옥사디아졸릴, 옥사트리아졸릴, 트리아지닐, 및 푸라자닐을 포함할 수 있다. 헤테로아릴 기는 본원에서 정의된 바와 같은 하나 이상의 임의의 치환기로 임의로 치환될 수 있다. 용어 "헤테로아릴렌"은 헤테로아릴의 2가 형태를 의미하는 것으로 의도된다.

[0240] 용어 "아실"은, 단독으로 또는 합성어로 모이어티 C=O(카르복실산, 에스테르 또는 아마이드가 아님)를 함유하는 기를 의미한다. 바람직한 아실은 C(O)-R<sup>f</sup>를 포함하고, 여기서 R<sup>f</sup>는 수소 또는 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 카르보사이클릴, 또는 헤테로사이클릴 잔기이다. 아실의 예는 포르밀, 직쇄 또는 분지형 알카노일(예컨대, C<sub>1-20</sub>), 예컨대, 아세틸, 프로파노일, 부타노일, 2-메틸프로파노일, 펜타노일, 2,2-디메틸프로파노일, 헥사노일, 헵타노일, 옥타노일, 노나노일, 데카노일, 운데카노일, 도데카노일, 트리데카노일, 테트라데카노일, 펜타데카노일, 헥사데카노일, 헵타데카노일, 옥타데카노일, 노나데카노일 및 이코사노일; 시클로알킬카르보닐, 예컨대, 시클로프로필카르보닐, 시클로부틸카르보닐, 시클로펜틸카르보닐 및 시클로헥실카르보닐; 아로일, 예컨대, 벤조일, 톨루일 및 나프토일; 아르알카노일, 예컨대, 페닐알카노일(예컨대, 페닐아세틸, 페닐프로파노일, 페닐부타노일, 페닐이소부틸일, 페닐펜타노일 및 페닐헥사노일) 및 나프틸알카노일(예컨대, 나프틸아세틸, 나프틸프로파노일 및 나프틸부타노일); 아르알케노일, 예컨대, 페닐알케노일(예컨대, 페닐프로페노일, 페닐부테노일, 페닐메타크릴로일, 페닐펜테노일 및 페닐헥세노일) 및 나프틸알케노일(예컨대, 나프틸프로페노일, 나프틸부테노일 및 나프틸펜테노일); 아릴옥시알카노일, 예컨대, 페녹시아세틸 및 페녹시프로피오닐; 아릴티오카바모일, 예컨대, 페닐티오카바모일; 아릴글리옥실로일, 예컨대, 페닐글리옥실로일 및 나프틸글리옥실로일; 아릴설포닐, 예컨대, 페닐설포닐 및 나프틸설포닐; 헤테로사이클릭카르보닐; 헤테로사이클릭알카노일, 예컨대, 티에닐아세틸, 티에닐프로파노일, 티에닐부타노일, 티에닐펜타노일, 티에닐헥사노일, 티아졸릴아세틸, 티아디아졸릴아세틸 및 테트라졸릴아세틸; 헤테로사이클릭알케노일, 예컨대, 헤테로사이클릭프로페노일, 헤테로사이클릭부테노일, 헤테로사이클릭펜테노일 및 헤테로사이클릭헥세노일; 및 헤테로사이클릭글리옥실로일, 예컨대, 티아졸릴글리옥실로일 및 티에닐글리옥실로일을 포함한다. R<sup>x</sup> 잔기는 본원에 기재된 바와 같이 임의로 치환될 수 있다.

[0241] 용어 "설포사이드"는, 단독으로 또는 합성어로, -S(O)R<sup>f</sup> 기를 의미하고, R<sup>f</sup>는 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로사이클릴, 카르보사이클릴, 및 아르알킬로부터 선택된다. 바람직한 R<sup>f</sup>의 예는 C<sub>1-20</sub>알킬, 페닐 및 벤질을 포함한다.

[0242] 용어 "설포닐"은, 단독으로 또는 합성어로, S(O)<sub>2</sub>-R<sup>f</sup> 기를 의미하고, 여기서 R<sup>f</sup>는 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로사이클릴, 카르보사이클릴 및 아르알킬로부터 선택된다. 바람직한 R<sup>f</sup>의 예는 C<sub>1-20</sub>알킬, 페닐 및 벤질을 포함한다.

[0243] 용어 "설포아מיד"는, 단독으로 또는 합성어로, S(O)NR<sup>f</sup>R<sup>f</sup> 기를 의미하고, 여기서 각각의 R<sup>f</sup>는 독립적으로 수소,

알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로사이클릴, 카르보사이클릴, 및 아르알킬로부터 선택된다. 바람직한  $R^f$ 의 예는  $C_{1-20}$ 알킬, 페닐 및 벤질을 포함한다. 바람직한 실시양태에서 적어도 하나의  $R^f$ 는 수소이다. 또 다른 형태에서,  $R^f$ 는 둘 다 수소이다.

[0244] 용어 "아미노"는 당해 분야에서 이해되는 이의 가장 넓은 의미로 본원에서 사용되고, 화학식  $NR^aR^b$ 의 기를 포함하며, 여기서  $R^a$  및  $R^b$ 는 독립적으로 수소, 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 카르보사이클릴, 헤테로아릴, 헤테로사이클릴, 아릴알킬, 및 아실로부터 선택될 수 있다.  $R^a$  및  $R^b$ 는, 이들이 결합된 질소와 함께, 또한 단환형, 또는 다환형 고리계, 예컨대, 3-10원의 고리, 특히, 5-6 및 9-10원 계를 형성할 수 있다. "아미노"의 예는 임의로 하나 이상의 동일하거나 서로 다른 헤테로원자(예컨대, O, N 및 S)를 임의로 함유하는,  $NH_2$ ,  $NH$ 알킬(예컨대,  $C_{1-20}$ 알킬),  $NH$ 아릴(예컨대,  $NH$ 페닐),  $NH$ 아르알킬(예컨대,  $NH$ 벤질),  $NH$ 아실(예컨대,  $NHC(O)C_{1-20}$ 알킬,  $NHC(O)$ 페닐),  $N$ 알킬알킬(여기서, 각각의 알킬, 예컨대,  $C_{1-20}$ 은 동일하거나 서로 다를 수 있음) 및 5 또는 6원의 고리를 포함한다.

[0245] 용어 "아미도"는 당해 분야에서 이해되는 이의 가장 넓은 의미로 본원에서 사용되고, 화학식  $C(O)NR^aR^b$ 를 갖는 기를 포함하며, 여기서  $R^a$  및  $R^b$ 는 상기 정의된 바와 같다. 아미도의 예는 임의로 하나 이상의 동일하거나 서로 다른 헤테로원자(예컨대, O, N 및 S)를 임의로 함유하는,  $C(O)NH_2$ ,  $C(O)NH$ 알킬(예컨대,  $C_{1-20}$ 알킬),  $C(O)NH$ 아릴(예컨대,  $C(O)NH$ 페닐),  $C(O)NH$ 아르알킬(예컨대,  $C(O)NH$ 벤질),  $C(O)NH$ 아실(예컨대,  $C(O)NHC(O)C_{1-20}$ 알킬,  $C(O)NHC(O)$ 페닐),  $C(O)N$ 알킬알킬(여기서, 각각의 알킬, 예컨대,  $C_{1-20}$ 은 동일하거나 또는 서로 다를 수 있음) 및 5 또는 6원의 고리를 포함한다.

[0246] 용어 "카르복시 에스테르"는 당해 분야에서 이해되는 이의 가장 넓은 의미로 본원에서 사용되고, 화학식  $CO_2R^E$ 를 갖는 기를 포함하고, 여기서  $R^E$ 는 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 카르보사이클릴, 헤테로아릴, 헤테로사이클릴, 아르알킬, 및 아실을 포함하는 기로부터 선택될 수 있다. 카르복시 에스테르의 예는  $CO_2C_{1-20}$ 알킬,  $CO_2$ 아릴(예컨대,  $CO_2$ 페닐),  $CO_2$ 아르알킬(예컨대,  $CO_2$  벤질)을 포함한다.

[0247] 본 명세서에서 "임의로 치환된"은 하기로부터 선택된 것을 포함하는 1, 2, 3개 또는 그 이상의 유기 및 무기 기로 치환되거나 이와 융합(축합된 다환형 기를 형성하기 위하여) 될 수 있거나 될 수 없다는 의미로 사용된다: 알킬, 알케닐, 알키닐, 카르보사이클릴, 아릴, 헤테로사이클릴, 헤테로아릴, 아실, 아르알킬, 알크아릴, 알크헤테로사이클릴, 알크헤테로아릴, 알크카르보사이클릴, 할로, 할로알킬, 할로알케닐, 할로알키닐, 할로아릴, 할로카르보사이클릴, 할로헤테로사이클릴, 할로헤테로아릴, 할로아실, 할로아릴알킬, 히드록시, 히드록시알킬, 히드록시알케닐, 히드록시알키닐, 히드록시카르보사이클릴, 히드록시아릴, 히드록시헤테로사이클릴, 히드록시헤테로아릴, 히드록시아실, 히드록시아르알킬, 알콕시알킬, 알콕시알케닐, 알콕시알키닐, 알콕시카르보사이클릴, 알콕시아릴, 알콕시헤테로사이클릴, 알콕시헤테로아릴, 알콕시아실, 알콕시아르알킬, 알콕시, 알케닐옥시, 알키닐옥시, 아릴옥시, 카르보사이클릴옥시, 아르알킬옥시, 헤테로아릴옥시, 헤테로사이클릴옥시, 아실옥시, 할로알콕시, 할로알케닐옥시, 할로알키닐옥시, 할로아릴옥시, 할로카르보사이클릴옥시, 할로아르알킬옥시, 할로헤테로아릴옥시, 할로헤테로사이클릴옥시, 할로아실옥시, 니트로, 니트로알킬, 니트로알케닐, 니트로알키닐, 니트로아릴, 니트로헤테로사이클릴, 니트로헤테로아릴, 니트로카르보사이클릴, 니트로아실, 니트로아르알킬, 아미노( $NH_2$ ), 알킬아미노, 디알킬아미노, 알케닐아미노, 알키닐아미노, 아릴아미노, 디아릴아미노, 아르알킬아미노, 디아르알킬아미노, 아실아미노, 디아실아미노, 헤테로사이클아미노, 헤테로아릴아미노, 카르복시, 카르복시에스테르, 아미도, 알킬설포닐옥시, 아릴설포닐옥시, 알킬설포닐, 아릴설포닐, 티오, 알킬티오, 알케닐티오, 알키닐티오, 아릴티오, 아르알킬티오, 카르보사이클릴티오, 헤테로사이클릴티오, 헤테로아릴티오, 아실티오, 설포사이드, 설포닐, 설포나미드, 아미노알킬, 아미노알케닐, 아미노알키닐, 아미노카르보사이클릴, 아미노아릴, 아미노헤테로사이클릴, 아미노헤테로아릴, 아미노아실, 아미노아르알킬, 티오알킬, 티오알케닐, 티오알키닐, 티오카르보사이클릴, 티오아릴, 티오헤테로사이클릴, 티오헤테로아릴, 티오아실, 티오아르알킬, 카르복시알킬, 카르복시알케닐, 카르복시알키닐, 카르복시카르보사이클릴, 카르복시아릴, 카르복시헤테로사이클릴, 카르복시헤테로아릴, 카르복시아실, 카르복시아르알킬, 카르복시에스테르알킬, 카르복시에스테르알케닐, 카르복시에스테르알키닐, 카르복시에스테르카르보사이클릴, 카르복시에스테르아릴, 카르복시에스테르헤테로사이클릴,

카르복시에스테르헥테로아릴, 카르복시에스테르아실, 카르복시에스테르아르알킬, 아미도알킬, 아미도알케닐, 아미도알키닐, 아미도카르보사이클릴, 아미도아릴, 아미도헥테로사이클릴, 아미도헥테로아릴, 아미도아실, 아미도아르알킬, 포르밀알킬, 포르밀알케닐, 포르밀알키닐, 포르밀카르보사이클릴, 포르밀아릴, 포르밀헥테로사이클릴, 포르밀헥테로아릴, 포르밀아실, 포르밀아르알킬, 아실알킬, 아실알케닐, 아실알키닐, 아실카르보사이클릴, 아실아릴, 아실헥테로사이클릴, 아실헥테로아릴, 아실아실, 아실아르알킬, 설폭사이드알킬, 설폭사이드알케닐, 설폭사이드알키닐, 설폭사이드카르보사이클릴, 설폭사이드아릴, 설폭사이드헥테로사이클릴, 설폭사이드헥테로아릴, 설폭사이드아실, 설폭사이드아르알킬, 설포닐알킬, 설포닐알케닐, 설포닐알키닐, 설포닐카르보사이클릴, 설포닐아릴, 설포닐헥테로사이클릴, 설포닐헥테로아릴, 설포닐아실, 설포닐아르알킬, 설포니아미도알킬, 설포니아미도알케닐, 설포니아미도알키닐, 설포니아미도카르보사이클릴, 설포니아미도아릴, 설포니아미도헥테로사이클릴, 설포니아미도헥테로아릴, 설포니아미도아실, 설포니아미도아르알킬, 니트로알킬, 니트로알케닐, 니트로알키닐, 니트로카르보사이클릴, 니트로아릴, 니트로헥테로사이클릴, 니트로헥테로아릴, 니트로아실, 니트로아르알킬, 시아노, 설페이트 및 포스페이트 기. 임의의 치환은 또한 쇠 또는 고리에서  $-CH_2-$  기가  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^a-$ ,  $-C(O)-$ (즉, 카르보닐),  $-C(O)O-$ (즉, 에스테르), 및  $-C(O)NR^a-$ (즉, 아마이드)로부터 선택된 기에 의해 대체되는 것을 의미하고, 여기서  $R^a$ 는 본원에서 정의된 바와 같다.

[0248]

바람직한 임의의 치환기는 알킬(예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸 또는 시클로헥실), 히드록시알킬(예컨대, 히드록시메틸, 히드록시에틸, 히드록시프로필), 알콕시알킬(예컨대, 메톡시메틸, 메톡시에틸, 메톡시프로필, 에톡시메틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필 등), 알콕시(예컨대,  $C_{1-6}$  알콕시, 예컨대, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 시클로프로폭시, 시클로부톡시), 할로, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 트리브로모메틸, 히드록시, 페닐(이는 그 자체가, 예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 할로, 히드록시, 히드록시 $C_{1-6}$  알킬,  $C_{1-6}$  알콕시, 할로 $C_{1-6}$  알킬, 시아노, 니트로  $OC(O)C_{1-6}$  알킬, 및 아미노에 의해 추가로 치환될 수 있음), 벤질(여기서, 벤질은 그 자체가, 예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 할로, 히드록시, 히드록시 $C_{1-6}$  알킬,  $C_{1-6}$  알콕시, 할로 $C_{1-6}$  알킬, 시아노, 니트로  $OC(O)C_{1-6}$  알킬, 및 아미노로 추가로 치환될 수 있음), 페녹시(여기서, 페닐은 그 자체가, 예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 할로, 히드록시, 히드록시 $C_{1-6}$  알킬,  $C_{1-6}$  알콕시, 할로 $C_{1-6}$  알킬, 시아노, 니트로  $OC(O)C_{1-6}$  알킬, 및 아미노에 의해 추가로 치환될 수 있음), 벤질옥시(여기서, 벤질은 그 자체가, 예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 할로, 히드록시, 히드록시 $C_{1-6}$  알킬,  $C_{1-6}$  알콕시, 할로 $C_{1-6}$  알킬, 시아노, 니트로  $OC(O)C_{1-6}$  알킬, 및 아미노에 의해 추가로 치환될 수 있음), 아미노, 알킬아미노(예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 예컨대, 메틸아미노, 에틸아미노, 프로필아미노 등), 디알킬아미노(예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 예컨대, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노), 아실아미노(예컨대,  $NHC(O)CH_3$ ), 페닐아미노(여기서, 페닐은 그 자체가, 예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 할로, 히드록시, 히드록시 $C_{1-6}$  알킬,  $C_{1-6}$  알콕시, 할로 $C_{1-6}$  알킬, 시아노, 니트로  $OC(O)C_{1-6}$  알킬, 및 아미노에 의해 추가로 치환될 수 있음), 니트로, 포르밀,  $-C(O)-$ 알킬(예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 예컨대, 아세틸),  $O-C(O)-$ 알킬(예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 예컨대, 아세틸옥시), 벤조일(여기서, 페닐 기는 그 자체가, 예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 할로, 히드록시, 히드록시 $C_{1-6}$  알킬,  $C_{1-6}$  알콕시, 할로 $C_{1-6}$  알킬, 시아노, 니트로  $OC(O)C_{1-6}$  알킬, 및 아미노에 의해 추가로 치환될 수 있음),  $CH_2$ 의  $C=O$ ,  $CO_2H$ ,  $CO_2$ 알킬에 의한 대체(예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 예컨대, 메틸 에스테르, 에틸 에스테르, 프로필 에스테르, 부틸 에스테르),  $CO_2$ 페닐(여기서, 페닐은 그 자체가, 예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 할로, 히드록시, 하이드록실  $C_{1-6}$  알킬,  $C_{1-6}$  알콕시, 할로  $C_{1-6}$  알킬, 시아노, 니트로  $OC(O)C_{1-6}$  알킬, 및 아미노에 의해 추가로 치환될 수 있음),  $CONH_2$ ,  $CONH$ 페닐(여기서, 페닐은 그 자체가, 예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 할로, 히드록시, 하이드록실  $C_{1-6}$  알킬,  $C_{1-6}$  알콕시, 할로  $C_{1-6}$  알킬, 시아노, 니트로  $OC(O)C_{1-6}$  알킬, 및 아미노에 의해 추가로 치환될 수 있음),  $CONH$ 벤질(여기서, 벤질은 그 자체가, 예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 할로, 히드록시, 하이드록실  $C_{1-6}$  알킬,  $C_{1-6}$  알콕시, 할로  $C_{1-6}$  알킬, 시아노, 니트로  $OC(O)C_{1-6}$  알킬, 및 아미노에 의해 추가로 치환될 수 있음),  $CONH$ 알킬(예컨대,  $C_{1-6}$  알킬, 예컨대, 메틸 에스테르, 에틸 에스테르, 프로필 에스테르, 부틸 아마이드)  $CONH$ 디알킬(예컨대,  $C_{1-6}$  알킬) 아미노알킬(예컨대,  $HN C_{1-6}$  알킬-,  $C_{1-6}$  알킬 $HN-C_{1-6}$  알킬- 및  $(C_{1-6}$  알킬) $_2N-C_{1-6}$  알킬-), 티오알킬(예컨대,  $HS C_{1-6}$  알킬-), 카르복시알킬(예컨대,  $HO_2CC_{1-6}$  알킬-), 카르복시에스테르알킬(예컨대,  $C_{1-6}$  알킬 $O_2CC_{1-6}$  알킬-), 아미도알킬(예컨대,

H<sub>2</sub>N(O)CC<sub>1-6</sub> 알킬-, H(C<sub>1-6</sub> 알킬)N(O)CC<sub>1-6</sub> 알킬-, 포르밀알킬(예컨대, OHCC<sub>1-6</sub>알킬-), 아실알킬(예컨대, C<sub>1-6</sub> 알킬(O)CC<sub>1-6</sub> 알킬-), 니트로알킬(예컨대, O<sub>2</sub>NC<sub>1-6</sub> 알킬-), 설폭사이드알킬(예컨대, R(O)SC<sub>1-6</sub> 알킬, 예컨대, C<sub>1-6</sub> 알킬(O)SC<sub>1-6</sub> 알킬-), 설포닐알킬(예컨대, R(O)<sub>2</sub>SC<sub>1-6</sub> 알킬-, 예컨대, C<sub>1-6</sub> 알킬(O)<sub>2</sub>SC<sub>1-6</sub> 알킬-), 설포아미도알킬(예컨대, <sub>2</sub>HRN(O)SC<sub>1-6</sub> 알킬, H(C<sub>1-6</sub> 알킬)N(O)SC<sub>1-6</sub> 알킬-)을 포함한다.

[0249] 본원에서 이의 가장 넓은 의미로 사용되는 바와 같은 용어 "헤테로원자" 또는 "헤테로"는 환형 유기 기의 멤버일 수 있는 탄소 원자 이외의 임의의 원자를 의미한다. 헤테로원자의 구체적인 예는 질소, 산소, 황, 인, 붕소, 규소, 셀레늄 및 텔루륨, 더 특히는 질소, 산소 및 황을 포함한다.

[0250] 1가 치환기에 있어서, "[A 기][B 기]"로 기재된 용어는 B 기의 2가 형태에 의해 연결된 A기를 의미한다. 예를 들어, "[A 기][알킬]"은 2가 알킬, 즉, 알킬렌(예컨대, 히드록시에틸은 HO-CH<sub>2</sub>-CH-를 의미하는 것으로 의도됨)에 의해 연결된 특정한 A 기(예컨대, 히드록시, 아미노 등)를 의미한다. 따라서, "[기]옥시"로 기재된 용어는 산소에 의해 연결된 특정한 기를 의미하고, 예컨대, 용어 "알콕시" 또는 "알킬옥시", "알켄옥시" 또는 "알케닐옥시", "알킨옥시" 또는 알킬닐옥시, "아릴옥시" 및 "아실옥시"는 각각 산소에 의해 연결된, 본원에서 정의된 바와 같은 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 및 아실 기를 의미한다. 유사하게, "[기]티오"로 기재된 용어는 황에 의해 연결된 특정한 기를 의미하고, 예를 들어, 용어 "알킬티오", "알케닐티오", 알키닐티오" 및 "아릴티오"는 각각 황에 의해 연결된, 본원에 정의된 바와 같은 알킬, 알케닐, 알키닐 및 아릴 기를 의미한다.

[0251] 이하, 본 발명은 하기 비제한적인 실시예를 참조하여 기재될 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0252] **실시예**

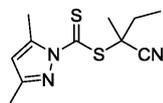
[0253] **일반**

[0254] 중합체의 수( $M_n$ ) 및 중량( $M_w$ ) 평균 분자량 및 이의 분산도( $D$ )는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)를 사용하여 측정하였다. SEC는 CMB-20A 콘트롤러 시스템, SIL-20A HT 오토샘플러, LC-20AT 탠덤 펌프 시스템, DGU-20A 디게서 유닛, CTO-20AC 컬럼 오븐, RDI-10A 굴절률(RI) 검출기, 및 스티라겔(Styragel) HT(워터스(Waters)) 4 컬럼 세트(HT2, HT3, HT4 및 HT5)가 장착된 시마즈(Shimadzu) 시스템에서 수행하였다. *N,N*-디메틸아세트아미드(DMAc)(4.3 g/l LiBr<sup>-1</sup> 함유)를 1 ml/분의 유속으로 용리액으로서 사용하였다(압력 범위: 750~800 psi). 컬럼 온도는 80°C로 설정하고, RI 검출기의 온도는 40°C로 설정하였다. SEC는 좁은 분산도 폴리(메틸 메타크릴레이트) 또는 폴리스티렌 표준으로 보정하고, 분자량은 폴리(메틸 메타크릴레이트) 또는 폴리스티렌 당량으로 보고된다.  $M_n$  및  $D$ 는 시마즈 소프트웨어(랩솔루션스(LabSolutions) 버전 5.63)를 사용하여 평가하였다. 3차 다항식을 사용하여 로그  $M$  대 시간 보정 곡선을 피팅하였고, 이는 분자량 범위에 있어서 거의 선형이었다.

[0255] **RAFT 제제 제조**

[0256] **실시예 1:**

[0257] 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)



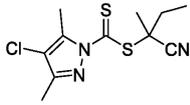
[0258]

[0259] 문헌[F. K. Keter, M. J. Nell, I. A. Guzei, B. Omondi, J. Darkwa, J. Chem. Res. 2009, 322-325. 및 WO2005113493호]에 관련 화합물에 대해 개시된 것과 유사한 방식으로 그리고 본원에 개시된 바와 같이 3,5-디메틸 피라졸로부터 표제 화합물을 제조하였다.

[0260] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) δ 1.20 (t, J=7.5Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.86 (d J=2.1Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.03 (m, 1H, CH<sub>a</sub>CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (m, CH<sub>b</sub>CH<sub>3</sub>), 2.67 (d J= Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). 6.08 (d J=0.8Hz, 1H, CH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) δ 9.4, 13.8, 17.5, 24.0, 32.3, 46.4, 113.8, 120.0, 145.9, 152.0, 194.6.

[0261] **실시예 2:**

[0262] 2-시아노부탄-2-일 4-클로로-3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(2)



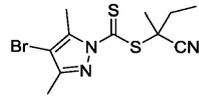
[0263]

[0264] (I)에 대해 개시한 것과 유사한 방식으로 2-클로로-3,5-디메틸 피라졸로부터 표제 화합물을 제조하였다.

[0265]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  1.19 (t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.02 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)  $\delta$  9.4, 11.8, 15.5, 24.0, 32.3, 46.5, 117.3, 119.7, 140.9, 149.4, 194.4.

[0266] **실시예 3:**

[0267] 2-시아노부탄-2-일 4-브로모-3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(3)



[0268]

[0269] (I)에 대해 개시한 것과 유사한 방식으로 2-브로모-3,5-디메틸 피라졸로부터 표제 화합물을 제조하였다.

[0270]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)  $\delta$  1.20 (t,  $J=7.5\text{Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.03 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.26 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.70 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100MHz)  $\delta$  9.4, 12.8, 16.6, 23.9, 32.3, 46.6, 105.0, 119.7, 142.7, 150.6, 194.3.

[0271] **중합체 제조**

[0272] 모든 경우에, (억제제를 제거하기 위하여) 단량체를 정제하고 사용 직전에 플래시 증류하였다.

[0273] 이하의 단량체를 사용하였다:

[0274] N,N-디메틸 아크릴아미드 (DMA)

[0275] 메타크릴레이트 (MA)

[0276] 비닐 아세테이트 (VAc)

[0277] 메틸 메타크릴레이트 (MMA)

[0278] 말레산 무수물.

[0279] 이하의 실험 세트는 RAFT 제제, 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)를 사용하는 일련의 MAMs 및 LAMS의 중합을 보여준다.

[0280] **실시예 4:**

[0281] 폴리(N,N-디메틸 아크릴아미드)의 제조

[0282] N,N-디메틸아크릴레이트(0.618 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(2.93 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(15.20 mg, 0.03M), 및 아크릴로니트릴(1.382 mL)을 함유하는 용액을 제조하였다. 수득되는 혼합물을 탈기하고, 밀봉하고, 100°C에서 1시간 가열하였다. 휘발물을 진공에서 제거하여 폴리(디메틸 아크릴레이트)를 (디메틸 아크릴레이트의 소모에 기초하여) 99% 전환율,  $M_n$  11,018,  $M_w/M_n$  1.07로 얻었다.

[0283] **실시예 5:**

[0284] 폴리(메틸크릴레이트)의 제조

- [0285] 메틸 아크릴레이트(0.540 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(2.93 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(15.20 mg, 0.03M), 및 아크릴로니트릴(1.139 mL)를 함유하는 용액을 제조하였다. 실험 1에 따라 중합을 행하여 폴리(메틸 아크릴레이트)를 (메틸 아크릴레이트의 소모에 기초하여) 83% 전환율, Mn 7,200, Mw/Mn 1.08로 얻었다.
- [0286] **실시예 6:**
- [0287] 폴리(스티렌)의 제조
- [0288] 스티렌(0.802 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(2.57 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(26.60 mg, 0.0525M), 및 톨루엔(1.198 mL)을 함유하는 용액을 제조하였다. 수득되는 혼합물을 탈기하고, 밀봉하고, 100℃에서 48시간 가열하였다. 휘발물을 진공에서 제거하여 폴리(스티렌)을 (스티렌의 소모 기준으로) 63% 전환율, Mn 5,500, Mw/Mn 1.07로 얻었다.
- [0289] **실시예 7:**
- [0290] 폴리(비닐 아세테이트)의 제조
- [0291] 비닐 아세테이트(0.553 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(5.86 mg), 시아노메틸 3,5-디메틸-1H 피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(24.32 mg, 0.048 M), 및 에틸 아세테이트(1.447 mL)를 함유하는 용액을 제조하였다. 실험 6에 따라 중합을 행하여 폴리(비닐 아세테이트)를 (비닐 아세테이트의 소모에 기초하여) 57% 전환율, Mn 4,600, Mw/Mn 1.17로 얻었다.
- [0292] **실시예 8:**
- [0293] 폴리(메틸 메타크릴레이트)의 제조
- [0294] 메틸 메타크릴레이트(0.749 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(2.57 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(13.30 mg, 0.0263M), 및 아크릴로니트릴(1.251 mL)을 함유하는 용액을 제조하였다. 수득되는 혼합물을 탈기하고, 밀봉하고, 100℃에서 4시간 가열하였다. 휘발물을 진공에서 제거하여 폴리(메틸 메타크릴레이트)를 (메틸 메타크릴레이트의 소모에 기초하여) 70% 전환율, Mn 14,417, Mw/Mn 1.56으로 얻었다.
- [0295] **실시예 9:**
- [0296] 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)-코-폴리(메틸 아크릴레이트)의 제조
- [0297] N,N' 디메틸아크릴아미드(0.309 mL), 메틸 아크릴레이트(0.270 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(1.47 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(15.20 mg, 0.03M), 및 아크릴로니트릴(1.108 mL)을 함유하는 용액을 제조하였다. 실험 6에 따라 중합을 실시하여 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)-코-폴리(메틸 아크릴레이트)를 (97%의 N,N-디메틸아크릴아미드의 소모 및 메틸 메타크릴레이트의 98% 전환율에 기초하여) 96% 전환율, Mn 9,200, Mw/Mn 1.13으로 얻었다.
- [0298] **실시예 10:**
- [0299] 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)-코-폴리(메틸 메타크릴레이트)의 제조
- [0300] N,N' 디메틸아크릴아미드(0.0052 mL), 메틸 메타크릴레이트(0.749 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(2.57 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(13.30 mg, 0.026 M), 및 에틸 아세테이트(1.437 mL)를 함유하는 용액을 제조하였다. 실험 8에 따라 중합을 실시하여 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)-코-폴리(메틸 메타크릴레이트)를 (>99%의 N,N-디메틸아크릴아미드의 소모 및 메틸 메타크릴레이트의 68% 전환율에 기초하여) 68% 전환율, Mn 12,030, Mw/Mn 1.45로 얻었다.
- [0301] **실시예 11:**
- [0302] 100℃에서 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)를 사용한 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)-코-폴리(메틸 메타크릴레이트)의 제조
- [0303] N,N' 디메틸아크릴아미드(0.361 mL), 메틸 메타크릴레이트(0.374 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(2.57 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(13.30 mg, 0.026 M), 및 에틸 아세테이트(1.437 mL)를 함유하는 용액을 제조하였다. 실험 8에 따라 중합을 실시하여 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)-코-

폴리(메틸 메타크릴레이트)를 (>99%의 N,N-디메틸아크릴아미드의 소모 및 메틸 메타크릴레이트의 91% 전환율에 기초하여) 91% 전환율, Mn 13,644, Mw/Mn 1.18로 얻었다.

[0304] **실시예 12:**

[0305] 폴리(메틸 메타크릴레이트)-코-폴리(스티렌)의 제조

[0306] 메틸 메타크릴레이트(0.321 mL), 스티렌(0.344 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(2.93 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(15.20 mg, 0.030M), 및 톨루엔(1.335 mL)을 함유하는 용액을 제조하였다. 수득되는 혼합물을 탈기하고, 밀봉하고, 100°C에서 12시간 가열하였다. 휘발물을 진공에서 제거하여, 50% 전환율의 메틸 메타크릴레이트 및 36% 전환율의 스티렌에 기초한 폴리(메틸 메타크릴레이트)-코-폴리(스티렌)을 Mn 5,134, Mw/Mn 1.15로 얻었다.

[0307] **실시예 13:**

[0308] 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)-코-폴리(비닐 아세테이트)의 제조

[0309] N,N-디메틸아크릴아미드(0.309 mL), 비닐 아세테이트(0.277 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(1.47 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(14.66 mg, 0.030 M), 및 아크릴로니트릴(1.414 mL)을 함유하는 용액을 제조하였다. 실험 12에 따라 중합을 실시하여 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드)-코-폴리(비닐 아세테이트)를 N,N-디메틸아크릴아미드의 >99% 전환율 및 비닐 아세테이트의 45% 전환율에 기초하여, Mn 7,900, Mw/Mn 1.18로 얻었다.

[0310] **실시예 14:**

[0311] 폴리(메틸 메타크릴레이트)-코-폴리(비닐 아세테이트)의 제조

[0312] 메틸 메타크릴레이트(0.321 mL), 비닐 아세테이트(0.277 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로헥산(2.93 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(15.20 mg, 0.030 M), 및 톨루엔(1.335 mL)을 함유하는 용액을 제조하였다. 생성되는 혼합물을 탈기하고, 밀봉하고, 100°C에서 18 시간 가열하였다. 휘발물을 진공에서 제거하여, 폴리(메틸 메타크릴레이트)-코-폴리(비닐 아세테이트)를, 93% 전환율의 메틸 메타크릴레이트 및 19% 전환율의 비닐 아세테이트에 기초하여, Mn 6,201, Mw/Mn 1.29로 얻었다.

[0313] **실시예 15:**

[0314] 폴리(스티렌)-코-폴리(말레산 무수물)의 제조

[0315] 스티렌(0.516 mL), 말레산 무수물(0.469 g), 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)(2.52 mg), 2-시아노부탄-2-일 3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(1)(19.02 mg, 0.018 M), 및 에틸 아세테이트(4.186 mL)를 함유하는 용액을 제조하였다. 수득되는 혼합물을 탈기하고, 밀봉하고, 80°C에서 90분 가열하였다. 휘발물을 진공에서 제거하여 폴리(스티렌)-코-폴리(말레산 무수물)을 스티렌의 73% 전환 및 말레산 무수물의 73% 전환을 기준으로 73% 전환율, Mn 11,368, Mw/Mn 1.14로 얻었다.

[0316] **실시예 16 및 17:**

[0317] 이번에는 2-시아노부탄-2-일 4-클로로-3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(2) 또는 2-브롬-3,5-디메틸-1H-피라졸-1- 카르보디티오네이트(3)를 사용하여 상기 실험에 따라 몇몇 상이한 중합체(PMAMs, PLAMs,)를 제조하였다.

[0318] 조건 및 결과를 이하 표 2에 나타낸다.

[0319] 표 2

단량체	[단량체]	RAFT 제제	[RAFT]	[ACHN] <sup>b</sup>	용매	시간 (h)	전환율 (%)	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	Đ
	(M)		(M)	(M)					
DMA	3	(2)	0.03	0.006	CH <sub>3</sub> CN	1	99	12217	1.07
DMA	3	(2)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	1	99	10637	1.08
DMA	3	(2)	0.03	0.0006	CH <sub>3</sub> CN	1	92	9728	1.07
DMA	3	(3)	0.03	0.006	CH <sub>3</sub> CN	1	99	11699	1.06
DMA	3	(3)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	1	99	11686	1.06
DMA	3	(3)	0.03	0.0006	CH <sub>3</sub> CN	1	87	9823	1.07
MA	3	(2)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	1.5	79	8027	1.14
MA	3	(2)	0.03	0.0006	CH <sub>3</sub> CN	4	73	7550	1.1
MA	3	(3)	0.03	0.0006	CH <sub>3</sub> CN	4	60	6894	1.1
MA	3	(3)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	1.5	79	8048	1.14
St	3.5	(2)	0.0525	0.00525	톨루엔	48	52	4964	1.07
St	3.5	(3)	0.0525	0.00525	톨루엔	48	49	5461	1.08
MMA	3.5	(2)	0.0263	0.0053	CH <sub>3</sub> CN	4	72	12599	1.34
MMA	6.55	(2)	0.0495	0.0018	CH <sub>3</sub> CN	6 (90°C)	75	12473	1.43
MMA	6.55	(3)	0.0495	0.0018	CH <sub>3</sub> CN	6 (90°C)	76	12372	1.32
VAc	3	(2)	0.048	0.012	EtOAc	48	51	3723	1.17
VAc	3	(2)	0.048	0.012	EtOAc	24	43	2535	1.09
VAc	3	(3)	0.048	0.012	EtOAc	24	28	1564	1.05

[0320]

[0321] 실시예 18:

[0322] 몇몇 상이한 블록 중합체(PMAMs, PLAMs 및 PLAMS-MAMs를, 2-시아노부탄-2-일 4-클로로-3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(2) 또는 2-브로모-3,5-디메틸-1H-피라졸-1- 카르보디티오네이트(3)를 사용하여 실질적으로 상기 실험에 따라 제조하였다.

[0323] 조건 및 결과를 이하 표 3에 나타낸다.

[0324] 표 3

단량체 1	단량체 2	[단량체] (M)	RAFT 제제	[RAFT] (M)	[ACHN] <sup>b</sup> (M)	용매 <sup>b</sup>	시간 (h)	전환율 (%)	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	Đ
DMA		1.5	(2)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	1	90	8269	1.16
	MA	1.5						89		
DMA		1.5	(3)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	1	90	9193	1.13
	MA	1.5						87		
MMA		1.5	(3)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	4	91	8561	1.19
	DMA	1.5						72		
MMA		1.5	(3)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	4	89	8026	1.19
	DMA	1.5						61		
MMA		1.5	(2)	0.03	0.006	톨루엔	12	66	5989	1.19
	St	1.5						69		
MMA		1.5	(3)	0.03	0.006	톨루엔	12	43	3828	1.19
	St	1.5						40		
VAc		1.5	(3)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	12	48	7019	1.18
	DMA	1.5						99		
VAc		1.5	(3)	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	12	26	7086	1.18
	DMA	1.5						99		
DMA*		1.5	<b>1565</b>	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	0.75	92/>99	5138	1.05
	MA (1;1)	1.5			0.003		2	91	9515	1.25
DMA*		1.5	<b>1565</b>	0.03	0.003	CH <sub>3</sub> CN	0.75	90/98	5800	1.05
	VAc (1;1)	1.5			0.003		12	31	8500	1.24

[0325]

[0326] 실시예 19:

[0327] RAFT 제제(2)를 이용한 스티렌의 말단 중합

- [0328] 2-시아노부탄-2-일 4-클로로-3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(244.6 mg)를 스티렌(2 mL)에 용해하고 수득되는 용액을 탈기하고, 밀봉하고, 100℃에서 24 시간 가열하여 폴리(스티렌)을 (스티렌의 소모를 기준으로) 60% 전환율, Mn 1941, Mw/Mn 1.05로 얻었다.
- [0329] 비닐 아세테이트(0.553 mL), 1,1'-아조비스시아노시클로hex산(5.86 mg), 2-시아노부탄-2-일 4-클로로-3,5-디메틸-1H-피라졸-1-카르보디티오네이트(2)(27.63 mg, 0.048M), 및 에틸 아세테이트(1.447 mL)를 함유하는 용액을 제조하였다. 생성되는 혼합물을 탈기하고, 밀봉하고, 100℃에서 24 시간 가열하였다. 휘발물을 진공에서 제거하여 폴리(비닐 아세테이트)를 (비닐 아세테이트의 소모를 기준으로) 43% 전환율, Mn 2,535, Mw/Mn 1.09로 얻었다.
- [0330] 본 명세서 및 하기 청구항 전체에서, 문맥상 달리 요구되지 않는 한, 단어 "포함하다" 및 "포함한다" 및 "포함함"과 같은 변형은 기재된 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹을 포함하지만 임의의 다른 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹을 배제하지 않는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0331] 본 명세서에서 임의의 선행 문헌(또는 이로부터 유래된 정보) 또는 임의의 공지된 사실에 대한 참조는 그 선행 문헌(또는 이로부터 유래된 정보) 또는 공지된 사실이 본 명세서가 관련된 시도의 분야에서 주지의 일반적인 지식의 부분을 형성한다는 승인 또는 인정 또는 어떠한 형태의 제시로도 취급되지 않으며, 취급되지 않아야 한다.