



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C07F 9/94 (2006.01)
C08F 4/42 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0086991
(43) 공개일자 2007년08월27일

(21) 출원번호 10-2007-7015664
(22) 출원일자 2007년07월09일
심사청구일자 2007년07월09일
번역문 제출일자 2007년07월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/023093 (87) 국제공개번호 WO 2006/062255
국제출원일자 2005년12월09일 국제공개일자 2006년06월15일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00358238 2004년12월10일 일본(JP)
JP-P-2005-00255327 2005년09월02일 일본(JP)

(71) 출원인 오츠카 가가쿠 가부시키가이샤
일본 오사카 오사카시 추오쿠 오테도리 3초메 2-27
도꾸리쵸교세이호징 가가쿠 기쥬쵸 신키 기쵸
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4초메 1방 8고

(72) 발명자 야마고 시게루
일본국 오사카 오사카시 아베노쿠 마쯔자키쵸 3초메 3-23
가메시마 다카시
일본국 도쿠시마 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노 463 오츠카가가쿠 가
부시키가이샤 내
가와노 가즈히로
일본국 도쿠시마 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노 463 오츠카가가쿠 가
부시키가이샤 내
이토 오사무
일본국 도쿠시마 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노 463 오츠카가가쿠 가
부시키가이샤 내
다이몬 에미코
일본국 도쿠시마 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노 463 오츠카가가쿠 가
부시키가이샤 내
슈 겐
일본국 도쿠시마 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노 463 오츠카가가쿠 가
부시키가이샤 내
스고 구니히코
일본국 도쿠시마 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노 463 오츠카가가쿠 가
부시키가이샤 내

(74) 대리인 서종완

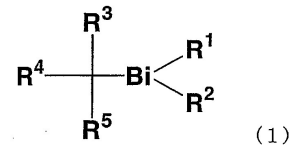
전체 청구항 수 : 총 37 항

(54) 유기 비스무트화합물, 그의 제조방법, 리빙 라디칼중합개시제, 그것을 사용하는 폴리머의 제조방법 및 폴리머

(57) 요약

화학식 1로 표시되는 유기 비스무트화합물.

[화학식 1]



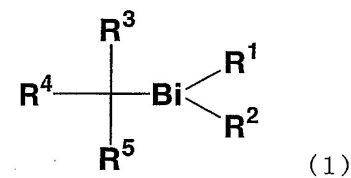
(화학식 중, R¹ 및 R²는 C₁~C₈의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R³ 및 R⁴는 수소원자 또는 C₁~C₈의 알킬기를 나타낸다. R⁵는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리, 아실기, 아미드기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.)

특허청구의 범위

청구항 1.

화학식 1로 표시되는 유기 비스무트화합물.

[화학식 1]

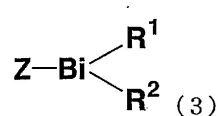


(화학식 중, R¹ 및 R²는 C₁~C₈의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R³ 및 R⁴는 수소원자 또는 C₁~C₈의 알킬기를 나타낸다. R⁵는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리, 아실기, 아미드기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.)

청구항 2.

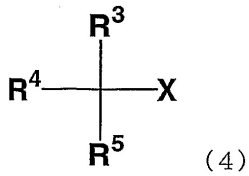
화학식 3의 화합물과, 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 비스무트화합물의 제조방법.

[화학식 3]



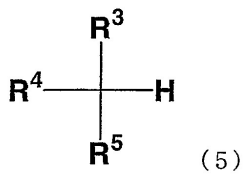
[화학식 중, R¹ 및 R²는 상기와 동일. Z는 할로젠원자 또는 알칼리금속을 나타낸다.]

[화학식 4]



[화학식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 상기와 동일. X는 할로젠원자를 나타낸다.]

[화학식 5]

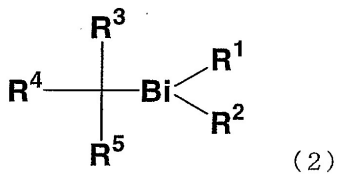


[화학식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 상기와 동일.]

청구항 3.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제.

[화학식 2]



(화학식 중, R¹ 및 R²는 C₁~C₈의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R³ 및 R⁴는 수소원자 또는 C₁~C₈의 알킬기를 나타낸다. R⁵는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기, 아실기, 아미드기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.)

청구항 4.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법.

청구항 5.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법.

청구항 6.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 리빙 라디칼 폴리머.

청구항 7.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 리빙 라디칼 폴리머.

청구항 8.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제의 혼합물.

청구항 9.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하여, 2종류 이상의 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 랜덤 공중합체의 제조방법.

청구항 10.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제를 사용하여, 2종류 이상의 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 랜덤 공중합체의 제조방법.

청구항 11.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하여, 2종류 이상의 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 랜덤 공중합체.

청구항 12.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제를 사용하여, 2종류 이상의 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 랜덤 공중합체.

청구항 13.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 마크로 리빙 라디칼 중합개시제.

청구항 14.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 마크로 리빙 라디칼 중합개시제.

청구항 15.

제13항의 마크로 리빙 라디칼 개시제를 사용하여 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 16.

제14항의 마크로 리빙 라디칼 개시제를 사용하여 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 17.

제13항의 마크로 리빙 라디칼 개시제를 사용하여 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 블록 공중합체.

청구항 18.

제14항의 마크로 리빙 라디칼 개시제를 사용하여 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 블록 공중합체.

청구항 19.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법.

청구항 20.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법.

청구항 21.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 리빙 라디칼 폴리머.

청구항 22.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 리빙 라디칼 폴리머.

청구항 23.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물.

청구항 24.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물.

청구항 25.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 2종류 이상의 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 랜덤 공중합체의 제조방법.

청구항 26.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 2종류 이상의 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 랜덤 공중합체의 제조방법.

청구항 27.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 2종류 이상의 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 랜덤 공중합체.

청구항 28.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 2종류 이상의 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 랜덤 공중합체.

청구항 29.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 마크로 리빙 라디칼 중합개시제.

청구항 30.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물을 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 마크로 리빙 라디칼 중합개시제.

청구항 31.

제29항의 마크로 리빙 라디칼 개시제를 사용하여 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 32.

제30항의 마크로 리빙 라디칼 개시제를 사용하여 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 33.

제29항의 마크로 리빙 라디칼 개시제를 사용하여 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 블록 공중합체.

청구항 34.

제30항의 마크로 리빙 라디칼 개시제를 사용하여 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 블록 공중합체.

청구항 35.

- (a) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제,
- (b) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제의 혼합물,
- (c) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물, 또는
- (d) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물, 이들 (a)~(d) 중 어느 하나를 사용하여 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 산해리성기 함유 수지의 제조방법.

청구항 36.

제35항의 방법에 의해 얻어질 수 있는 산해리성기 함유 수지.

청구항 37.

산해리성기 함유 수지와, 감방사선성 산발생제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물로서, 상기 산해리성기 함유 수지는,

- (a) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제,
- (b) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제의 혼합물,
- (c) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물, 또는
- (d) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물, 이들 (a)~(d) 중 어느 하나를 사용하여 비닐 모노머를 중합하여 얻어지는 수지인 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 유기 비스무트화합물 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 유기 비스무트계 리빙 라디칼 중합개시제, 그것을 사용하는 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법 및 리빙 라디칼 폴리머, 랜덤 공중합체의 제조방법 및 랜덤 공중합체, 블록 공중합체의 제조방법 및 블록 공중합체, 및 이들 마크로 리빙 라디칼 중합개시제(macro living radical polymerization initiator) 및 폴리머에 관한 것이다.

또한 본 발명의 폴리머는 반도체 디바이스의 제조에 사용되는 레지스트(resist) 등에 적합하게 사용할 수 있다.

배경기술

리빙라디칼 중합은, 라디칼 중합의 간편성과 범용성을 유지하면서 분자구조의 정밀 제어를 가능하게 하는 중합법으로, 새로운 고분자재료의 합성에 커다란 위력을 발휘하고 있다. 본 발명자는 리빙 라디칼 중합의 예로서, 유기 텔루르화합물(organotellurium compound)을 개시제로서 사용한 리빙 라디칼 중합을 보고하고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

[특허문헌 1] WO 2004/14848

이 특허문헌 1의 방법은 분자량과 분자량분포의 제어를 가능하게 하고 있다. 그러나, 유기 텔루르화합물을 사용한 개시제로, 본 발명의 유기 비스무트화합물에 대해서는 개시가 없다. 또한 유기 비스무트화합물은 유기 텔루르화합물에 비해 보다 안전성이 우수하다.

본 발명의 과제는 유기 비스무트화합물을 사용하여 비닐 모노머를 중합함으로써, 정밀한 분자량 및 분자량분포(PD=Mw/Mn)의 제어를 가능하게 하는 리빙 라디칼 폴리머를 제조하는 방법 및 상기 폴리머를 제공하는 것에 있다.

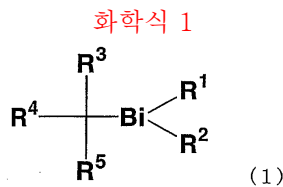
본 발명의 과제는 온화한 조건하에서, 단기간에 고수율로, 정밀한 분자량 및 분자량분포(PD=Mw/Mn)의 제어를 가능하게 하는 리빙 라디칼 폴리머를 제조하는 방법 및 상기 폴리머를 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개시

본 발명은 이하의 발명에 관한 것이다.

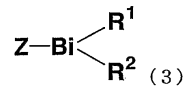
1. 화학식 1로 표시되는 유기 비스무트화합물.



(화학식 중, R¹ 및 R²는 C₁~C₈의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기(heterocyclic group)를 나타낸다. R³ 및 R⁴는 수소원자 또는 C₁~C₈의 알킬기를 나타낸다. R⁵는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기, 아실기, 아미드기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.)

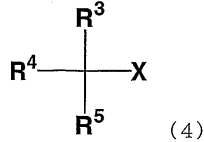
2. 화학식 3의 화합물과, 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 비스무트화합물의 제조방법.

화학식 3



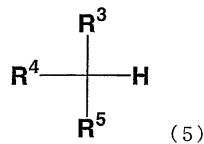
[화학식 중, R¹ 및 R²는 상기와 동일. Z는 할로젠원자 또는 알칼리금속을 나타낸다.]

화학식 4



[화학식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 상기와 동일. X는 할로젠원자를 나타낸다.]

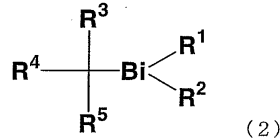
화학식 5



[화학식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 상기와 동일.]

3. 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제.

화학식 2



(화학식 중, R¹ 및 R²는 C₁~C₈의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R³ 및 R⁴는 수소원자 또는 C₁~C₈의 알킬기를 나타낸다. R⁵는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기, 아실기, 아미드기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.)

4. 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법.

5. 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법.

6. 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 또는 이것과 아조계 중합개시제를 사용하여, 2종류 이상의 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 랜덤 공중합체의 제조방법.

7. 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제(living radical polymerization initiator), 또는 이것과 아조계 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 마크로 리빙 라디칼 중합개시제.

8. 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 디텔루라이드화합물(ditelluride compound), 디스티빈화합물(distibine compound) 및 디비스무틴화합물(dibismuthine compound)로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물, 및 필요에 따라 아조계 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법.

9. (a) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제,

(b) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제의 혼합물,

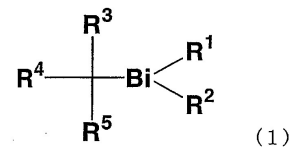
(c) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물, 또는

(d) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물, 이들 (a)~(d) 중 어느 하나를 사용하여 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 산해리성기(acid dissociable group) 함유 수지의 제조방법.

10. 상기 산해리성기 함유 수지와, 감방사선성 산발생제(radiation-sensitive acid producing agent)를 함유하는 감방사선성 수지 조성물.

본 발명의 유기 비스무트화합물은, 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



[화학식 중, R¹ 및 R²는 C₁~C₈의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R³ 및 R⁴는 수소원자 또는 C₁~C₈의 알킬기를 나타낸다.

R⁵는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기, 아실기, 아미드기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.]

R¹ 및 R²로 나타내어지는 기는, 구체적으로는 다음과 같다.

C₁~C₈의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 시클로부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기 등의 탄소수 1~8의 직쇄상(straight-chain), 분지쇄상(branched chain) 또는 고리상(cyclic)의 알킬기를 들 수 있다.

바람직한 알킬기로서는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지쇄상의 알킬기가 좋다. 보다 바람직하게는 메틸기, 에틸기 또는 n-부틸기가 좋다.

아릴기로서는 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

바람직한 아릴기로서는 페닐기가 좋다.

치환 아릴기로서는 치환기를 가지고 있는 페닐기, 치환기를 가지고 있는 나프틸기 등을 들 수 있다.

상기 치환기를 가지고 있는 아릴기의 치환기로서는, 예를 들면, 할로젠원자, 수산기, 알콕시기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, -COR^a로 나타내어지는 카르보닐 함유기(R^a=C₁~C₈의 알킬기, 아릴기, C₁~C₈의 알콕시기, 아릴옥시기), 설포닐기, 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다.

바람직한 치환 아릴기로서는 트리플루오로메틸 치환 페닐기가 좋다.

또한, 이들 치환기는 1개 또는 2개 치환되어 있는 것이 좋고, 파라위치(para-position) 또는 오르토위치(ortho-position)가 바람직하다.

방향족 헤테로고리기로서는 피리딜기, 피롤기, 푸릴기, 티에닐기 등을 들 수 있다.

R^3 및 R^4 로 나타내어지는 각 기는 구체적으로는 다음과 같다.

$C_1 \sim C_8$ 의 알킬기로서는 상기 R^1 으로 나타낸 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

R^5 로 나타내어지는 각 기는 구체적으로는 다음과 같다.

아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기로서는 상기 R^1 으로 나타낸 기와 동일한 것을 들 수 있다.

아실기로서는 포르밀기, 아세틸기, 벤조일기 등을 들 수 있다.

아미드기로서는 아세트아미드, 말론아미드, 숙신아미드, 말레아미드, 벤즈아미드, 2-푸르아미드 등의 카르복실산아미드, 티오아세트아미드, 헥산디티오아미드, 티오벤즈아미드, 메탄티오설폰아미드 등의 티오아미드, 셀레노아세트아미드, 헥산디셀레노아미드, 셀레노벤즈아미드, 메탄셀레노설폰아미드 등의 셀레노아미드, N-메틸아세트아미드, 벤즈아닐리드, 시클로헥산카르복사닐리드, 2,4'-디클로로아세트아닐리드 등의 N-치환 아미드 등을 들 수 있다.

옥시카르보닐기로서는 $-COOR^b$ ($R^b=H, C_1 \sim C_8$ 의 알킬기, 아릴기)로 나타내어지는 기를 들 수 있다.

구체적으로는 카르복실기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, sec-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐기, n-펜톡시카르보닐기, 페녹시카르보닐기 등을 들 수 있다.

바람직한 옥시카르보닐기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기가 좋다.

바람직한 R^5 로 나타내어지는 각 기로서는, 아릴기, 치환 아릴기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기가 좋다.

바람직한 아릴기로서는 페닐기가 좋다.

바람직한 치환 아릴기로서는, 할로젠원자 치환 페닐기, 트리플루오로메틸 치환 페닐기가 좋다.

또한, 이들 치환기는 할로젠원자의 경우는, 1~5개 치환되어 있는 것이 좋다.

알콕시거나 트리플루오로메틸기의 경우는, 1개 또는 2개 치환되어 있는 것이 좋고, 1개 치환의 경우는, 파라위치 또는 오르토위치가 바람직하며, 2개 치환의 경우는, 메타위치(meta-position)가 바람직하다.

바람직한 옥시카르보닐기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기가 좋다.

바람직한 화학식 1로 나타내어지는 유기 비스무트화합물로서는 R^1 및 R^2 가, $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기를 나타내고, R^3 및 R^4 가 수소원자 또는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기를 나타내며, R^5 가 아릴기, 치환 아릴기, 옥시카르보닐기로 나타내어지는 화합물이 좋다.

특히 바람직하게는 R^1 및 R^2 가 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기를 나타내고, R^3 및 R^4 가 수소원자 또는 $C_1 \sim C_4$ 의 알킬기를 나타내며, R^5 가 페닐기, 치환 페닐기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기가 좋다.

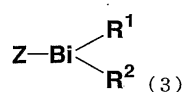
화학식 1로 나타내어지는 유기 비스무트화합물은 구체적으로는 다음과 같다.

(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, (디메틸비스무타닐-메틸)나프탈렌, 1-클로로-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-히드록시-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-메톡시-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-아미노-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-니트로-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-시아노-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-메틸카르보닐-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-페닐카르보닐-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-메톡시카르보닐-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-페녹시카르보닐-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-설포닐-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1-트리플루오로메틸-4-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 3,5-비스-트리플루오로메틸-1-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 1,2,3,4,5-펜타플루오로-6-(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠, 2-(디메틸비스무타닐-메틸)피리딘, 1-(디메틸비스무타닐-메틸)-1H-피롤, 2-(디메틸비스무타닐-메틸)푸란, 2-(디메틸비스무타닐-메틸)티오펜, (디메틸비스무타닐)아세트알데히드, 1-(디메틸비스무타닐)프로판-2-온, 2-(디메틸비스무타닐)-1-페닐-에탄온, (디메틸비스무타닐)초산, 메틸 디메틸비스무타닐-아세테이트, 에틸 디메틸비스무타닐-아세테이트, n-프로필 디메틸비스무타닐-아세테이트, n-부틸 디메틸비스무타닐-아세테이트, 페닐 디메틸비스무타닐-아세테이트, (디메틸비스무타닐)아세토니트릴, (1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, (1-디메틸비스무타닐-에틸)나프탈렌, 1-클로로-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-히드록시-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-메톡시-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-아미노-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-니트로-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-시아노-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-메틸카르보닐-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-페닐카르보닐-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-메톡시카르보닐-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-페녹시카르보닐-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-설포닐-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1-트리플루오로메틸-4-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 3,5-비스-트리플루오로메틸-1-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 1,2,3,4,5-펜타플루오로-6-(1-디메틸비스무타닐-에틸)벤젠, 2-(1-디메틸비스무타닐-에틸)피리딘, 1-(1-디메틸비스무타닐-에틸)-1H-피롤, 2-(1-디메틸비스무타닐-에틸)푸란, 2-(1-디메틸비스무타닐-에틸)티오펜, 2-디메틸비스무타닐-프로피온알데히드, 3-디메틸비스무타닐-부탄-2-온, 2-디메틸비스무타닐-1-페닐-프로판-1-온, 2-디메틸비스무타닐-프로피온산, 메틸 2-디메틸비스무타닐-프로피오네이트, 에틸 2-디메틸비스무타닐-프로피오네이트, n-프로필 2-디메틸비스무타닐-프로피오네이트, n-부틸 2-디메틸비스무타닐-프로피오네이트, 페닐 2-디메틸비스무타닐-프로피오네이트, 2-디메틸비스무타닐-프로피오니트릴, (2-디메틸비스무타닐-프로필)벤젠, (2-디메틸비스무타닐-프로필)나프탈렌, 1-클로로-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-히드록시-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-메톡시-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-아미노-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-니트로-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-시아노-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-메틸카르보닐-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-페닐카르보닐-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-메톡시카르보닐-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-페녹시카르보닐-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-설포닐-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1-트리플루오로메틸-4-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 3,5-비스-트리플루오로메틸-1-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 1,2,3,4,5-펜타플루오로-6-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)벤젠, 2-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)피리딘, 1-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)-1H-피롤, 2-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)푸란, 2-(1-디메틸비스무타닐-1-메틸-에틸)티오펜, 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피온알데히드, 3-디메틸비스무타닐-3-메틸-부탄-2-온, 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피온산, 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트, 에틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트, n-프로필 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트, n-부틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트, 페닐 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트, 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오니트릴 등을 들 수 있다.

또한 상기에 있어서, 디메틸비스무타닐의 부분이 디에틸비스무타닐, 디-n-프로필비스무타닐, 디페닐비스무타닐로 변경한 화합물도 모두 포함된다.

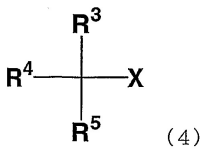
화학식 1로 나타내어지는 유기 비스무트화합물은, 화학식 3의 화합물과 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[화학식 3]



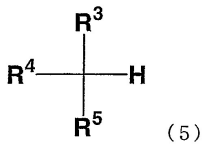
[화학식 중, R¹ 및 R²는 상기와 동일. Z는 할로젠원자 또는 알칼리금속을 나타낸다.]

[화학식 4]



[화학식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 상기와 동일. X는 할로젠원자를 나타낸다.]

[화학식 5]



[화학식 중, R³, R⁴ 및 R⁵는 상기와 동일.]

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로서는, 구체적으로는 다음과 같다.

R¹ 및 R²로 나타내어지는 각 기는, 상기에 나타낸 바와 같다.

Z로 나타내어지는 기로서는 플루오르, 염소, 브롬 또는 요오드(iodine) 등의 할로젠원자, 나트륨, 칼륨 또는 리튬 등의 알칼리금속을 들 수 있다. 바람직하게는 염소, 브롬, 나트륨, 리튬이 좋다.

화학식 3의 화합물은, 예를 들면 Chem. Rev. 1982년 제82권 15페이지에 기재되어 있는 바와 같은, 트리알킬비스무탄과 비스무트 트리할라이드와의 불균화반응에 의해 합성된다.

구체적인 화합물(3)으로서는, 디메틸비스무타닐 브로마이드, 디에틸비스무타닐 브로마이드, 디-n-부틸비스무타닐 브로마이드, 디페닐비스무타닐 브로마이드, 디메틸비스무타닐 나트륨, 디에틸비스무타닐 나트륨, 디-n-부틸비스무타닐 나트륨, 디페닐비스무타닐 나트륨 등을 들 수 있다. 또한 상기에 있어서, 브로마이드(bromide)를 클로라이드(chloride)나 아이오다이드(iodide)로, 나트륨을 칼륨이나 리튬으로 변경한 화합물도 모두 포함된다.

상기 화학식 4로 표시되는 화합물로서는, 구체적으로는 다음과 같다.

R³, R⁴ 및 R⁵로 표시되는 각 기는, 상기에 나타낸 바와 같다.

X로 나타내어지는 기로서는, 플루오르, 염소, 브롬 또는 요오드 등의 할로젠원자를 들 수 있다. 바람직하게는 염소, 브롬이 좋다.

벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 1-클로로메틸나프탈렌, 1-브로모메틸나프탈렌, p-클로로벤질 클로라이드, p-히드록시벤질 클로라이드, p-메톡시벤질 클로라이드, p-아미노벤질 클로라이드, p-니트로벤질 클로라이드, p-시아노벤질 클로라이드, p-메틸카르보닐벤질 클로라이드, 페닐카르보닐벤질 클로라이드, p-메톡시카르보닐벤질 클로라이드, p-페녹시카르보닐벤질 클로라이드, p-설퍼닐벤질 클로라이드, p-트리플루오로메틸벤질 클로라이드, 3,5-비스-트리플루오로메틸벤질 클로라이드, 1,2,3,4,5-펜타플루오로메틸벤질 클로라이드, 2-(클로로메틸)피리딘, 2-(브로모메틸)피리딘, 1-(클로로메틸)-1H-피롤, 1-(브로모메틸)-1H-피롤, 2-(클로로메틸)푸란, 2-(브로모메틸)푸란, 2-(클로로메틸)티오펜, 2-(브로모메틸)티오펜, 클로로아세트알데히드, 브로모아세트알데히드, 1-클로로-프로판-2-온, 1-브로모-프로판-2-온, 2-클로로-1-페닐-에탄온, 2-클로로-1-페닐-에탄온, 클로로초산, 브로모초산, 2-클로로초산메틸, 2-브로모초산메틸, 2-클로로초산에틸, 2-브로모초산에틸, 2-클로로초산-n-프로필, 2-브로모초산-n-프로필, 2-클로로초산-n-부틸, 2-브로모초산-n-부틸, 2-클로로초산페닐, 2-브로모초산페닐, 2-클로로아세토니트릴, 2-브로모아세토니트릴, (1-클로로에틸)벤젠, (1-브로모에틸)벤젠, (1-클로로에틸)나프탈렌, (1-브로모에틸)나프탈렌, 1-클로로-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-히드록시

-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-메톡시-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-아미노-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-니트로-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-시아노-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-메틸카르보닐-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-페닐카르보닐-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-메톡시카르보닐-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-페녹시카르보닐-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-설포닐-4-(1-클로로에틸)벤젠, 1-트리플루오로메틸-4-(1-클로로에틸)벤젠, 3,5-비스-트리플루오로메틸-1-(1-클로로에틸)벤젠, 1,2,3,4,5-펜타플루오로-6-(1-클로로에틸)벤젠, 2-(1-클로로에틸)피리딘, 2-(1-브로모에틸)피리딘, 1-(1-클로로에틸)-1H-피롤, 1-(1-브로모에틸)-1H-피롤, 2-(1-클로로에틸)푸란, 2-(1-브로모에틸)푸란, 2-(1-클로로에틸)티오펜, 2-(1-브로모에틸)티오펜, 2-클로로-프로피온알데히드, 2-브로모-프로피온알데히드, 3-클로로-부탄-2-온, 3-브로모-부탄-2-온, 2-클로로-1-페닐-프로판-1-온, 2-브로모-1-페닐-프로판-1-온, 2-클로로프로피온산, 2-브로모프로피온산, 2-클로로프로피온산메틸, 2-브로모프로피온산메틸, 2-클로로프로피온산에틸, 2-브로모프로피온산에틸, 2-클로로프로피온산프로필, 2-브로모프로피온산프로필, 2-클로로프로피온산-n-부틸, 2-브로모프로피온산-n-부틸, 2-클로로프로피오니트릴, 2-브로모프로피오니트릴, (2-클로로프로필)벤젠, (2-클로로프로필)벤젠, (2-클로로프로필)나프탈렌, (2-클로로프로필)나프탈렌, 1-클로로-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-히드록시-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-메톡시-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-아미노-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-니트로-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-시아노-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-메틸카르보닐-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-페닐카르보닐-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-메톡시카르보닐-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-페녹시카르보닐-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-설포닐-4-(2-클로로프로필)벤젠, 1-트리플루오로메틸-4-(2-클로로프로필)벤젠, 3,5-비스-트리플루오로메틸-1-(2-클로로프로필)벤젠, 1,2,3,4,5-펜타플루오로-6-(2-클로로프로필)벤젠, 2-(2-클로로프로필)피리딘, 2-(2-브로모프로필)피리딘, 1-(2-클로로프로필)-1H-피롤, 1-(2-브로모프로필)-1H-피롤, 2-(2-클로로프로필)푸란, 2-(2-브로모프로필)푸란, 2-(2-클로로프로필)티오펜, 2-(2-브로모프로필)티오펜, 2-클로로-2-메틸-프로피온알데히드, 2-브로모-2-메틸-프로피온알데히드, 3-클로로-3-메틸-부탄-2-온, 3-브로모-3-메틸-부탄-2-온, 2-클로로-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 2-브로모-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 2-클로로-2-메틸-프로피온산, 2-브로모-2-메틸-프로피온산, 메틸 2-클로로-2-메틸-프로피오네이트, 메틸 2-브로모-2-메틸-프로피오네이트, 에틸 2-클로로-2-메틸-프로피오네이트, 에틸 2-브로모-2-메틸-프로피오네이트, n-프로필 2-클로로-2-메틸-프로피오네이트, n-프로필 2-브로모-2-메틸-프로피오네이트, n-부틸 2-클로로-2-메틸-프로피오네이트, n-부틸 2-브로모-2-메틸-프로피오네이트, 페닐 2-클로로-2-메틸-프로피오네이트, 페닐 2-브로모-2-메틸-프로피오네이트, 2-클로로-2-메틸-프로피오니트릴, 2-브로모-2-메틸-프로피오니트릴 등을 들 수 있다.

상기 화학식 5로 표시되는 화합물로서는, 구체적으로는 다음과 같다.

R^3 , R^4 및 R^5 로 나타내어지는 각 기는, 상기에 나타낸 바와 같다.

구체적인 화합물로서는 화학식 4로 표시되는 화합물의, 할로젠원소를 수소원자로 변경한 화합물이다.

화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법으로서는, 구체적으로는 다음과 같다.

(A) 화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 5로 표시되는 화합물을 사용하는 방법

화학식 5로 표시되는 화합물을 용매에 용해시킨다. 사용할 수 있는 용매로서는, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디알킬에테르, 테트라히드로푸란(THF), 디메톡시에탄 등의 에테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 용매, 헥산 등의 지방족 탄화수소 등을 들 수 있다. 바람직하게는 THF가 좋다. 용매의 사용량으로서는 적절히 조절하면 되지만, 통상, 화합물(5) 1 g에 대해 1~100 ml, 바람직하게는 5~20 ml가 좋다.

상기 용액에 리튬 디이소프로필아미드(LDA), 리튬 헥사메틸디실라지드(lithium hexamethyldisilazide), 리튬 2,2,6,6-테트라메틸피페리디드 등의 리튬 아미드화합물, 칼륨 디이소프로필아미드, 칼륨 헥사메틸디실라지드, 칼륨-2,2,6,6-테트라메틸피페리디드, 칼륨아미드(KNH₂) 등의 칼륨아미드화합물, 나트륨아미드 등의 화합물을 천천히 적하한 다음 교반한다.

반응시간은 반응온도나 압력에 따라 다르지만, 통상 5분~24시간, 바람직하게는 10분~2시간이 좋다. 반응온도로서는 -150℃~80℃, 바람직하게는 -100℃~80℃, 보다 바람직하게는 -78℃~80℃, 더욱이 보다 바람직하게는 -78℃~20℃가 좋다. 압력은 통상 상압(常壓)에서 행하지만, 가압 또는 감압해도 상관없다. 이어서, 이 반응액에 화합물(3)을 첨가하고, 교반한다. 반응시간은 반응온도나 압력에 따라 다르지만, 통상 5분~24시간, 바람직하게는 10분~2시간이 좋다. 반응온도로서는 -78℃~80℃, 바람직하게는 -78℃~20℃, 보다 바람직하게는 -50℃~20℃가 좋다. 압력은 통상 상압에서 행하지만, 가압 또는 감압해도 상관없다.

화합물(3) 및 화합물(5)의 사용비율로서는, 화합물(3) 1 mol에 대해 화합물(5)를 0.5~1.5 mol, 바람직하게는 화합물(5)를 0.8~1.2 mol로 하는 것이 좋다.

반응종료 후, 용매를 농축하고, 목적화합물을 단리(isolating) 정제(purifying)한다. 정제방법으로서는, 화합물에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 통상, 감압 증류나 재결정 정제 등이 바람직하다.

(B) 화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물을 사용하는 방법

화학식 3으로 표시되는 화합물을 용매에 현탁시킨다. 사용할 수 있는 용매로서는, 액체 암모니아, 액체 암모니아·테트라히드로푸란의 혼합용매, 액체 암모니아·에테르의 혼합용매, 액체 암모니아·1,4-디옥산의 혼합용매 등을 들 수 있다. 용매의 사용량으로서는 적절히 조절하면 되지만, 통상, 화합물(3) 1 g에 대해 1~100 ml, 바람직하게는 5~20 ml가 좋다.

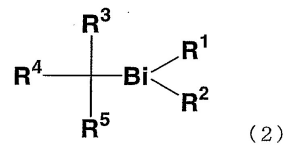
상기 용액에 금속 마그네슘, 금속 나트륨, 금속 칼륨, 금속 리튬, 브롬화 나트륨, 브롬화 암모늄 등을 첨가한 후 교반한다. 반응온도로서는 -78℃~30℃, 바람직하게는 -78℃~0℃가 좋다. 압력은 통상 상압에서 행하지만, 가압 또는 감압해도 상관없다.

이어서, 이 반응액에 화합물(4)를 첨가하여 교반한다. 반응시간은 반응온도나 압력에 따라 상이하지만, 통상 5분~24시간, 바람직하게는 10분~2시간이 좋다. 반응온도로서는 -78℃~30℃, 바람직하게는 -78℃~0℃가 좋다. 압력은 통상 상압에서 행하지만, 가압 또는 감압해도 상관없다.

화합물(3) 및 화합물(4)의 사용비율로서는, 화합물(3) 1 mol에 대해 화합물(4)를 0.5~1.5 mol, 바람직하게는 화합물(4)를 0.8~1.2 mol로 하는 것이 좋다. 반응종료 후, 용매를 농축하고, 목적화합물을 단리 정제한다. 정제방법으로서는 화합물에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 통상, 감압 증류나 재결정 정제 등이 바람직하다.

본 발명의 리빙 라디칼 중합개시제는 화학식 2로 표시된다.

[화학식 2]



[화학식 중, R¹ 및 R²는 C₁~C₈의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R³ 및 R⁴는 수소원자 또는 C₁~C₈의 알킬기를 나타낸다. R⁵는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리, 아실기, 아미드기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.]

R¹ 내지 R⁵로 나타내어지는 각 기는, 상기에 나타낸 바와 같다.

본 발명에서 사용되는 아조계 중합개시제는, 통상의 라디칼 중합에서 사용하는 아조계 중합개시제라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

예를 들면 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(AMBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(ADVN), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴)(ACHN), 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트(MAIB), 4,4'-아조비스(4-시아노발레리안산(cyanovaleric acid))(ACVA), 1,1'-아조비스(1-아세톡시-1-페닐에탄), 2,2'-아조비스(2-메틸부틸아미드), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸아미디노프로판)이염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2-시아노-2-프로필아조포름아미드, 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드), 2,2'-아조비스(N-시클로헥실-2-메틸프로피온아미드) 등을 들 수 있다.

이들 아조 개시제는 반응조건에 따라 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들면 저온중합의 경우는 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(ADVN), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 중온중합의 경우는, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(AMBN), 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트(MAIB), 1,1'-아조비스(1-아세톡시-1-페닐에탄), 고온중합의 경우는 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴)

(ACHN), 2-시아노-2-프로필아조포름아미드, 2,2'-아조비스(N-부틸-2-메틸프로피온아미드), 2,2'-아조비스(N-시클로헥실-2-메틸프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄)을 사용하는 것이 좋고, 또한 수성 용제를 사용한 반응에서는 4,4'-아조비스(4-시아노발레리안산)(ACVA), 2,2'-아조비스(2-메틸부틸아미드), 2,2'-아조비스(2-메틸아미디노프로판)이염산염, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)프로피온아미드]를 사용하는 것이 좋다.

본 발명에서 사용하는 비닐 모노머로서는, 라디칼 중합 가능한 것이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

예를 들면, 하기의 것을 들 수 있다.

(메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 옥틸, (메타)아크릴산 라우릴, (메타)아크릴산-2-히드록시에틸 등의 (메타)아크릴산 에스테르, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 메틸 시클로헥실, (메타)아크릴산 이소보르닐(isobornyl), (메타)아크릴산 시클로도데실 등의 시클로알킬기 함유 불포화 모노머.

(메타)아크릴산, 말레산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid), 이타콘산(itaconic acid), 시트라콘산(citraconic acid), 크로톤산(crotonic acid), 무수 말레산(maleic anhydride) 등 메틸 등의 카르복실기 함유 불포화 모노머.

N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴아미드, 2-(디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아크릴레이트 등의 3급 아민 함유 불포화 모노머.

N-2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필-N,N,N-트리메틸암모늄 클로라이드, N-메타크릴로일아미노에틸-N,N,N-디메틸벤질암모늄 클로라이드 등의 4급 암모늄염기 함유 불포화 모노머.

(메타)아크릴산 글리시딜 등의 에폭시기 함유 불포화 모노머.

스티렌, α -메틸스티렌, 4-메틸스티렌(p-메틸스티렌), 2-메틸스티렌(o-메틸스티렌), 3-메틸스티렌(m-메틸스티렌), 4-메톡시스티렌(p-메톡시스티렌), p-tert-부틸스티렌, p-n-부틸스티렌, p-tert-부톡시스티렌, 2-히드록시메틸스티렌, 2-클로로스티렌(o-클로로스티렌), 4-클로로스티렌(p-클로로스티렌), 2,4-디클로로스티렌, 1-비닐나프탈렌, 디비닐벤젠, p-스티렌설포산 또는 그의 알칼리금속염(나트륨염, 칼륨염 등) 등의 방향족 불포화 모노머(스티렌계 모노머).

2-비닐티오펜, N-메틸-2-비닐피롤, 1-비닐-2-피롤리돈, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘 등의 헤테로고리 함유 불포화 모노머.

N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 비닐아미드.

(메타)아크릴아미드, N-메틸(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드 등의 (메타)아크릴아미드계 모노머.

1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등의 α -올레핀.

부타디엔, 이소프렌, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 7-메틸-1,6-옥타디엔 등의 디엔류. 초산 비닐, 안식향산 비닐 등의 카르복실산 비닐에스테르. (메타)아크릴산 히드록시에틸. (메타)아크릴로니트릴. 메틸비닐케톤. 염화 비닐. 염화 비닐리텐.

이 중에서도 바람직하게는 (메타)아크릴산 에스테르, 시클로알킬기 함유 불포화 모노머, 방향족 불포화 모노머(스티렌계 모노머), (메타)아크릴아미드계 모노머, (메타)아크릴로니트릴, 메틸비닐케톤이 좋다.

바람직한 (메타)아크릴산 에스테르 모노머로서는, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산-2-히드록시에틸을 들 수 있다. 특히 바람직하게는 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 프로필, 메타크릴산 부틸, 메타크릴산-2-히드록시에틸이 좋다.

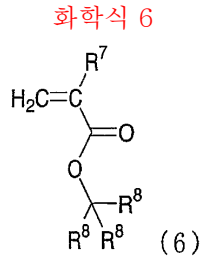
바람직한 시클로알킬기 함유 불포화 모노머로서는, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 이소보르닐이 좋다. 특히 바람직하게는 메타크릴산 시클로헥실, 메타크릴산 이소보르닐이 좋다.

바람직한 스티렌계 모노머로서는, 스티렌, *α*-메틸스티렌, *o*-메틸스티렌, *p*-메틸스티렌, *p*-메톡시스티렌, *p*-*t*-부틸스티렌, *p*-*n*-부틸스티렌, *p*-*tert*-부틸스티렌, *p*-클로로스티렌, *p*-스티렌설포산 또는 그의 알칼리금속염(나트륨염, 칼륨염 등)을 들 수 있다. 특히 바람직하게는 스티렌, *p*-클로로스티렌이 좋다.

바람직한 (메타)아크릴아미드계 모노머로서는, *N*-이소프로필(메타)아크릴아미드를 들 수 있다. 특히 바람직하게는 *N*-이소프로필메타크릴아미드가 좋다.

또한, 상기의 「(메타)아크릴산」은 「아크릴산」 및 「메타크릴산」의 총칭이다.

또한, 화학식 6으로 표시되는 비닐 모노머도 들 수 있다.



[화학식 중, R^7 은 수소, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기를 나타낸다. R^8 은 상호 독립적으로 탄소수 4~20의 1가의 지환식(alicyclic) 탄화수소기 또는 그의 유도체 또는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타내고, 또한 R^8 의 하나 이상이 상기 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체이거나, 또는 어느 2개의 R^8 이 상호 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소원자와 함께 탄소수 4~20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 형성하고, 나머지 R^8 이 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 나타낸다.]

R^8 에 있어서의 탄소수 4~20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체, 또는 하나 이상이 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체이거나, 또는 어느 2개의 R^1 이 상호 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소원자와 함께 탄소수 4~20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체로서는, 예를 들면 비시클로[2. 2. 1]헵탄, 트리시클로[5. 2. 1. 0^{2,6}]데칸, 테트라시클로[6. 2. 1^{3,6}. 0^{2,7}]도데칸, 아다만탄(adamantane), 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 시클로알칸류 등에 유래하는 지환족 고리(alicyclic ring)로 되는 기; 이들 지환족 고리로 되는 기를 예를 들면, 메틸기, 에틸기, *n*-프로필기, *iso*-프로필기, *n*-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, *tert*-부틸기 등의 탄소수 1~4의 직쇄상, 분지상 또는 고리상 알킬기의 1종류 이상 또는 1개 이상으로 치환된 기 등을 들 수 있다.

또한, R^8 의 1가 또는 2가의 지환식 탄화수소기의 유도체로서는, 예를 들면, 히드록실기; 카르복실기; 옥소기(즉, =O기); 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시프로필기, 2-히드록시프로필기, 3-히드록시프로필기, 2-히드록시부틸기, 3-히드록시부틸기, 4-히드록시부틸기 등의 탄소수 1~4의 히드록시알킬기; 메톡시기, 에톡시기, *n*-프로폭시기, *iso*-프로폭시기, *n*-부톡시기, 2-메틸프로폭시기, 1-메틸프로폭시기, *tert*-부톡시기 등의 탄소수 1~4의 알콕실기; 시아노기; 시아노메틸기, 2-시아노메틸기, 3-시아노프로필기, 4-시아노부틸기 등의 탄소수 2~5의 시아노알킬기 등의 치환기를 1종류 이상 또는 1개 이상 갖는 기를 들 수 있다. 이들 치환기 중, 히드록실기, 카르복실기, 히드록시메틸기, 시아노기, 시아노메틸기 등이 바람직하다.

또한, R^8 의 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, *n*-프로필기, *iso*-프로필기, *n*-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, *tert*-부틸기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기 중, 메틸기, 에틸기, *n*-프로필기, *iso*-프로필기가 바람직하다.

화학식 6 중의 $-C(R^8)_3$ 를 형성하는 관능기 측쇄(functional group side chain)로서 바람직한 것을 예로 들자면,

1-메틸-1-시클로펜틸기, 1-에틸-1-시클로펜틸기, 1-메틸-1-시클로헥실기, 1-에틸-1-시클로헥실기, 2-메틸아다만탄-2-일기, 2-메틸-3-히드록시아다만탄-2-일기, 2-에틸아다만탄-2-일기, 2-에틸-3-히드록시아다만탄-2-일기, 2-

n-프로필아다만탄-2-일기, 2-n-프로필-3-히드록시아다만탄-2-일기, 2-이소프로필아다만탄-2-일기, 2-이소프로필-3-히드록시아다만탄-2-일기, 2-메틸비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일기, 2-에틸비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일기, 8-메틸트리시클로[5. 2. 1. 0^{2,6}]데카-8-일기, 8-에틸트리시클로[5. 2. 1. 0^{2,6}]데카-8-일기, 4-메틸-테트라시클로[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]도데카-4-일기, 4-에틸-테트라시클로[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]도데카-4-일기, 1-(비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일)-1-메틸에틸기, 1-(트리시클로[5. 2. 1. 0^{2,6}]데카-8-일)-1-메틸에틸기, 1-(테트라시클로[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]데카-4-일)-1-메틸에틸기, 1-(아다만탄-1-일)-1-메틸에틸기, 1-(3-히드록시아다만탄-1-일)-1-메틸에틸기, 1,1-디시클로헥실에틸기, 1,1-디(비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일)에틸기, 1,1-디(트리시클로[5. 2. 1. 0^{2,6}]데카-8-일)에틸기, 1,1-디(테트라시클로[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]도데카-4-일)에틸기, 1,1-디(아다만탄-1-일)에틸기 등을 들 수 있다.

또한, 화학식 6으로 표시되는 비닐 모노머 중에서, 적합한 예를 이하에 든다.

(메타)아크릴산-1-메틸-1-시클로펜틸에스테르, (메타)아크릴산-1-에틸-1-시클로펜틸에스테르, (메타)아크릴산-1-메틸-1-시클로헥실에스테르, (메타)아크릴산-1-에틸-1-시클로헥실에스테르, (메타)아크릴산-2-메틸아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-메틸-3-히드록시아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-에틸아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-에틸-3-히드록시아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-n-프로필-아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-n-프로필 3-히드록시아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-이소프로필아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-이소프로필-3-히드록시아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-메틸아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-메틸비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-에틸비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-8-메틸트리시클로[5. 2. 1. 0^{2,6}]데카-8-일 에스테르, (메타)아크릴산-8-에틸트리시클로[5. 2. 1. 0^{2,6}]데카-8-일 에스테르, (메타)아크릴산-4-메틸 테트라시클로[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]도데카-4-일 에스테르, (메타)아크릴산-4-에틸 테트라시클로[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]도데카-4-일 에스테르, (메타)아크릴산-1-(비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일)-1-메틸에스테르, (메타)아크릴산-1-(트리시클로[5. 2. 1. 0^{2,6}]데카-8-일)-1-메틸에스테르, (메타)아크릴산-1-(테트라시클로[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]도데카-4-일)-1-메틸에틸에스테르, (메타)아크릴산-1-(아다만탄-1-일)-1-메틸에틸 에스테르, (메타)아크릴산-1-(3-히드록시아다만탄-1-일)-1-메틸에틸에스테르, (메타)아크릴산-1,1-디시클로헥실에틸 에스테르, (메타)아크릴산-1,1-디(비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일)에틸에스테르, (메타)아크릴산-1,1-디(트리시클로[5. 2. 1. 0^{2,6}]데카-8-일)에틸에스테르, (메타)아크릴산-1,1-디(테트라시클로[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]도데카-4-일)에틸에스테르, (메타)아크릴산-1,1-디(아다만탄-1-일)에틸에스테르를 들 수 있다.

상기 화학식 6으로 표시되는 비닐 모노머 중에서 특히 적합한 단량체로서는, (메타)아크릴산-1-메틸-1-시클로펜틸에스테르, (메타)아크릴산-1-에틸-1-시클로펜틸에스테르, (메타)아크릴산-1-메틸-1-시클로헥실에스테르, (메타)아크릴산-1-에틸-1-시클로헥실에스테르, (메타)아크릴산-2-메틸아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-에틸아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-n-프로필아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-이소프로필아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-1-(아다만탄-1-일)-1-메틸에틸에스테르를 들 수 있다.

본 발명의 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법은, 구체적으로는 다음과 같다.

불활성 가스로 치환한 용기에서, 비닐 모노머와 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 필요에 따라 아조계 중합개시제를 혼합한다. 이어서, 상기 혼합물을 교반한다. 반응온도, 반응시간은 적절히 조절하면 되지만, 통상, 20~150℃에서 1분~100시간 교반한다. 바람직하게는 40~100℃에서 0.1~30시간 교반하는 것이 좋다. 이 때, 압력은 통상 상압에서 행하여지지만, 가압 또는 감압해도 상관없다. 이 때, 불활성 가스로서는 질소, 아르곤, 헬륨 등을 들 수 있다. 바람직하게는 아르곤, 질소가 좋다. 특히 바람직하게는 질소가 좋다.

비닐 모노머와 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제의 사용량으로서는, 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머의 분자량 또는 분자량분포에 따라 적절히 조절하면 되지만, 통상, 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 1 mol에 대해, 비닐 모노머를 5~10,000 mol, 바람직하게는 50~5,000 mol로 하는 것이 좋다.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 아조계 중합개시제를 병용하는 경우, 그 사용량으로서는, 통상, 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 1 mol에 대해, 아조계 중합개시제 0.01~100 mol, 바람직하게는 0.1~10 mol, 특히 바람직하게는 0.1~5 mol, 비닐 모노머를 5~10,000 mol, 바람직하게는 50~5,000 mol로 하는 것이 좋다.

반응은 통상, 무용매로 행하지만, 라디칼 중합에서 일반적으로 사용되는 유기 용매 또는 수성 용매를 사용해도 상관없다. 사용할 수 있는 유기 용매로서는, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), 아세톤, 2-부타논(메틸에틸케톤), 디옥산, 헥사플루오로이소프로판올, 클로로포름, 사염화탄소, 테트라히드로푸란(THF), 초산 에틸, 트리플루오로메틸벤젠 등을 들 수 있다. 또한, 수성 용매로서는 예를 들면 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 1-메톡시-2-프로판올, 디아세톤알코올 등을 들 수 있다. 용매의 사용량으로서는 적절히 조절하면 되지만, 예를 들면, 비닐 모노머 1 g에 대해, 용매를 0.01~50 ml, 바람직하게는 0.05~10 ml가, 특히 바람직하게는 0.1~1 ml가 좋다.

이어서, 상기 혼합물을 교반한다. 반응온도, 반응시간은 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머의 분자량 또는 분자량분포에 따라 적절히 조절하면 되지만, 통상, 20~150℃에서 1분~100시간 교반한다. 바람직하게는 40~100℃에서 0.1~30시간 교반하는 것이 좋다. 더욱 바람직하게는 40~80℃에서 0.1~15시간 교반하는 것이 좋다. 이와 같이 낮은 중합온도 및 짧은 중합시간으로도 높은 수율과 정밀한 PD를 얻을 수 있는 것이, 본 발명의 특징이다. 이 때, 압력은 통상 상압에서 행하여지지만, 가압 또는 감압해도 상관없다.

반응종료 후, 통상적인 방법에 의해 사용 용매나 잔존 모노머를 감압하 제거하여 목적 폴리머를 꺼내거나(take-out), 목적 폴리머 불용 용매를 사용하여 재침전처리에 의해 목적물을 단리한다. 반응처리에 대해서는, 목적물에 지장이 없다면 어떠한 처리방법으로도 행할 수 있다.

본 발명에서는 에멀전 중합법을 사용하는 것도 가능하다. 계면활성제를 사용하고, 주로 미셀(micell) 중에서 중합한다. 필요에 따라 폴리비닐알코올류 등의 수용성 고분자 등의 분산제를 사용해도 된다. 이들 계면활성제는 1종류, 또는 2종류 이상으로 조합시켜 사용할 수 있다. 이러한 계면활성제의 사용량은, 전체 모노머 100 중량부에 대해, 0.3~50 중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~50 중량부이다. 또한, 물의 사용량은 전체 모노머 100 중량부에 대해, 50~2000 중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70~1500 중량부이다. 중합온도는 특별히 한정되지 않지만, 0~100℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40~90℃이다. 반응시간은 반응온도 또는 사용하는 모노머 조성물의 조성, 계면활성제나 중합개시제의 종류 등에 따라, 중합반응이 완결되도록 적절히 설정하면 된다. 바람직하게는 24시간 이내이다.

또한, 본 발명에서는 현탁 중합법(suspension polymerization process)을 사용할 수 있다. 분산제를 사용하여, 주로 미셀을 매개로 하지 않고 중합한다. 필요에 따라 이들 분산제와 함께, 염화나트륨, 염화칼륨, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산망간 등의 분산 보조제를 병용해도 된다. 이러한 수분산안정제의 사용량은, 전체 모노머 100 중량부에 대해, 0.01~30 중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05~10 중량부, 특히 바람직하게는 0.1~5 중량부이다. 또한, 물의 사용량은 전체 모노머 100 중량부에 대해, 50~2000 중량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70~1500 중량부이다. 중합온도는 특별히 한정되지 않지만, 0~100℃의 범위에서 행하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40~90℃이다. 반응시간은 반응온도 또는 사용하는 모노머 조성물의 조성, 수분산안정제나 중합개시제의 종류 등에 따라, 중합반응이 완결되도록 적절히 설정하면 된다. 바람직하게는 24시간 이내이다.

더욱이, 본 발명에서는 미니에멀전 중합법(miniemulsion polymerization process)을 사용할 수 있다. 계면활성제(surfactant) 및 공계면활성제(cosurfactant)를 사용하여, 호모게나이저(homogenizer)나 초음파장치를 사용하여 모노머를 강제 분산시킨 후, 주로 미셀을 매개로 하지 않고 중합한다. 이러한 계면활성제나 공계면활성제의 사용량은, 전체 모노머에 대해, 0.3~50 중량부, 특히 바람직하게는 0.5~50 부이다. 초음파 조사시간은 0.1~10분, 특히 바람직하게는 0.2~5분이다.

또한, 본 발명에서는 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 필요에 따라 아조계 중합개시제의 혼합물에, 추가로 디텔라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물을 혼합하여, 비닐 모노머를 중합할 수 있다. 상세하게는 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물에 의해, 비닐 모노머를 중합함으로써 리빙 라디칼 폴리머를 제조하는 방법, 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 혼합물에 의해, 비닐 모노머를 중합함으로써 리빙 라디칼 폴리머를 제조하는 방법을 들 수 있다

본 발명에서 사용되는 디텔라이드화합물은, 공지 디텔라이드화합물, 일반적인 제조방법 등에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다. 제조방법으로서는, 예를 들면 WO2004-014962, WO2004-096870에 기재된 제조방법을 들 수 있다.

디텔롤라이드화합물로서는, 구체적으로는 디메틸 디텔롤라이드, 디에틸 디텔롤라이드, 디-n-프로필 디텔롤라이드, 디이소프로필 디텔롤라이드, 디시클로프로필 디텔롤라이드, 디-n-부틸 디텔롤라이드, 디-sec-부틸 디텔롤라이드, 디-tert-부틸 디텔롤라이드, 디시클로부틸 디텔롤라이드, 디페닐 디텔롤라이드, 비스-(p-메톡시페닐)디텔롤라이드, 비스-(p-아미노페닐)디텔롤라이드, 비스-(p-니트로페닐)디텔롤라이드, 비스-(p-시아노페닐)디텔롤라이드, 비스-(p-설포닐페닐)디텔롤라이드, 디나프틸 디텔롤라이드, 디피리딜 디텔롤라이드 등을 들 수 있다.

본 발명에서 사용되는 디스티빈화합물은, 공지 디스티빈화합물, 일반적인 제조방법 등에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다. 제조방법으로서, 예를 들면 J. Organomet. Chem. 1973년 제51권 223페이지; Organometallics. 1982년 제1권 1408페이지; Organometallics. 1983년 제2권 1859페이지에 기재된 제조방법을 들 수 있다.

디스티빈화합물로서는, 구체적으로는 테트라메틸디스티빈, 테트라에틸디스티빈, 테트라이소프로필디스티빈, 테트라부틸디스티빈, 테트라비닐디스티빈, 테트라이소프로페닐디스티빈, 테트라이소부테닐디스티빈, 테트라페닐디스티빈, 테트라키스(트리메틸실릴)디스티빈, 1,1'-비스티보란, 테트라메틸디스티보릴 등을 들 수 있다.

본 발명에서 사용되는 디비스무틴화합물은, 공지 디비스무틴화합물, 일반적인 제조방법 등에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다. 제조방법으로서, 예를 들면, Chem. Z. 1977년 제101권 399페이지; J. Organomet. Chem. 1980년 제186권 C5 페이지에 기재된 제조방법을 들 수 있다.

디비스무틴화합물로서는, 구체적으로는 테트라메틸디비스무틴, 테트라에틸디비스무틴, 테트라프로필디비스무틴, 테트라이소프로필디비스무틴, 테트라부틸디비스무틴, 테트라이소프로페닐디비스무틴, 테트라이소부테닐디비스무틴, 테트라페닐디비스무틴, 테트라키스(트리메틸실릴)디비스무틴, 1,1,2,2-테트라키스(비스(트리메틸실릴)메틸)디비스무틴, 1,1'-비스모란 등을 들 수 있다.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 필요에 따라, 아조계 중합개시제의 혼합물에, 추가로 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물을 혼합하고 비닐 모노머를 중합하여, 리빙 라디칼 폴리머를 제조하는 경우, 상기 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법과 동일하게 행할 수 있다. 즉, 불활성 가스로 치환한 용기로, 비닐 모노머와 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 필요에 따라 아조계 중합개시제의 혼합물에, 추가로 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물을 혼합하는 것 이외에는, 상기 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법과 동일하다.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물의 사용량으로서, 통상, 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 1 mol에 대해, 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물을 0.1~100 mol, 바람직하게는 0.1~10 mol, 특히 바람직하게는 0.1~5 mol로 하는 것이 좋다.

본 발명의 리빙 라디칼 중합개시제는, 우수한 분자량 제어 및 분자량분포 제어를 매우 온화한 조건하에서 행할 수 있다. 특히, 아조계 중합개시제와 병용한 경우, 반응시간에 관해서는 종래의 리빙 라디칼 중합에 비해 단축할 수 있다.

본 발명의 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법에서는, 비닐 모노머를 복수 사용할 수 있다. 예를 들면, 2종류 이상의 비닐 모노머를 동시에 반응시키면 랜덤 공중합체를 얻을 수 있다. 상기 랜덤 공중합체는, 모노머의 종류에 관계 없이, 반응시키는 모노머의 비율(몰비)대로의 폴리머를 얻을 수 있다. 비닐 모노머 A와 비닐 모노머 B를 동시에 반응시켜 랜덤 공중합체를 얻으면 거의 원료비(몰비)대로의 것을 얻을 수 있다. 또한, 2종류의 비닐 모노머를 순차 반응시키면 블록 공중합체를 얻을 수 있다. 상기 블록 공중합체는, 모노머의 종류에 관계 없이, 반응시키는 모노머의 순번에 의한 폴리머를 얻을 수 있다. 비닐 모노머 A와 비닐 모노머 B를 사용하여 블록 공중합체를 얻을 경우, 반응시키는 순번에 의해 A-B인 것, B-A인 것을 얻을 수 있다.

본 발명에서 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머의 분자량은, 반응시간 및 유기 비스무트화합물의 양에 따라 조정 가능하지만, 수평균분자량 500~1,000,000의 리빙 라디칼 폴리머를 얻을 수 있다. 특히 수평균 분자량 1,000~50,000의 리빙 라디칼 폴리머를 얻기에 적합하다.

본 발명에서 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머의 분자량분포(PD=Mw/Mn)는 1.04~1.50 사이에서 제어된다. 더욱이, 분자량 분포 1.05~1.50, 1.05~1.30, 더 나아가서는 1.10~1.20, 특히 1.09~1.20, 1.09~1.17, 1.09~1.12의 보다 좁은 리빙 라디칼 폴리머를 얻는 것도 가능하다. 그 중에서도 1.04~1.12인 것이 가장 바람직하다.

본 발명에서 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머의 성장 말단은, 반응성이 높은 유기 비스무타닐기인 것이 확인되어 있다. 따라서, 유기 비스무트화합물을 리빙 라디칼 중합에 사용함으로써 종래의 리빙 라디칼 중합으로 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머보다도 말단기를 다른 관능기로 변환하는 것이 용이하다. 이들에 의해, 본 발명에서 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머는, 마크로 리빙 라디칼 중합개시제(마크로이니시에이터)로서 사용할 수 있다.

즉, 본 발명의 마크로 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하여, 예를 들면 메타크릴산 메틸-스티렌 등의 A-B 디블록 공중합체, 스티렌-메타크릴산 메틸의 B-A 디블록 공중합체, 메타크릴산 메틸-스티렌-메타크릴산 메틸 등의 A-B-A 트리블록 공중합체, 메타크릴산 메틸-스티렌-아크릴산 부틸 등의 A-B-C 트리블록 공중합체를 얻을 수 있다. 이는 본 발명의 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 필요에 따라 아조계 중합개시제를 사용함으로써, 여러 상이한 유형의 비닐계 모노머를 조절할 수 있는 것, 또한 리빙 라디칼 중합개시제에 의해 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머의 성장 말단에 반응성이 높은 비스무타닐기가 존재하고 있는 것에 의한 것이다.

블록 공중합체의 제조방법으로서는, 구체적으로는 다음과 같다.

A-B 디블록 공중합체의 경우, 예를 들면, 메타크릴산 메틸-스티렌 공중합체의 경우는, 상기의 리빙 라디칼 폴리머의 제조 방법과 마찬가지로, 먼저, 메타크릴산 메틸과 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 필요에 따라 아조계 중합개시제 및 디텔라이드화합물 등을 혼합하여, 폴리메타크릴산 메틸을 제조 후, 계속해서 스티렌을 혼합하여, 메타크릴산 메틸-스티렌 공중합체를 얻는 방법을 들 수 있다.

A-B-A 트리블록 공중합체나 A-B-C 트리블록 공중합체의 경우도, 상기의 방법으로 A-B 디블록 공중합체를 제조한 후, 비닐 모노머(A) 또는 비닐 모노머(C)를 혼합하고, A-B-A 트리블록 공중합체나 A-B-C 트리블록 공중합체를 얻는 방법을 들 수 있다.

본 발명의 상기 디블록 공중합체의 제조에 있어서는, 최초의 모노머의 단독 중합체의 제조시, 및 계속되는 디블록 공중합체의 제조시의 한쪽 또는 양쪽에 있어서, 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 필요에 따라 아조계 중합개시제 및 디텔라이드화합물 등을 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 상기 트리블록 공중합체의 제조에 있어서는, 제1 모노머의 단독 중합체의 제조시, 그 다음의 디블록 공중합체의 제조시, 계속되는 트리블록 공중합체의 제조시 중 적어도 1회 이상, 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 필요에 따라, 아조계 중합개시제 및 디텔라이드화합물 등을 사용할 수 있다.

상기에서 각 블록을 제조 후, 그대로 다음의 블록 반응을 개시해도 되고, 한번 반응을 종료 후, 정제한 후, 다음의 블록 반응을 개시해도 된다. 블록 공중합체의 단리는 통상의 방법에 의해 행할 수 있다. 예를 들면, 사용 용매나 잔존 모노머를 감압하 제거하여 목적 폴리머를 꺼내거나, 목적 폴리머 불용 용매를 사용하여 재침전처리에 의해 목적물을 단리할 수 있다.

본 발명의 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하여 비닐 모노머를 중합하고, 리빙 라디칼 폴리머의 성장 말단을 제거함으로써 산해리성기 함유 수지를 제조할 수 있다. 이 수지는 분자량 및 분자량분포($PD=M_w/M_n$)가 정밀하게 제어되고, 레지스트 용제로의 용해성이 우수하기 때문에, 향후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 제조에 사용되는 레지스트 등에도 적합하게 사용할 수 있다.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하는 경우, 성장 말단에 금속원자가 잔존한다. 레지스트로서의 감도, 해상도, 프로세스 안정성 등의 레지스트 특성을 향상시키기 위해, 이 잔존 금속원자는 수지 전체에 대해 25 ppm 이하인 것이 바람직하다.

분자 말단에 잔존하는 금속원자는 중합체 생성 후, 트리부틸스테인(tributylstannane)이나 티올화합물 등의 사용하는 라디칼 환원방법이나, 추가로 활성탄, 실리카겔, 활성 알루미늄, 활성 백토, 분자체(molecular sieves) 및 고분자 흡착제 등으로 흡착하는 방법, 이온교환 수지 등으로 금속을 흡착시키는 방법이나, 또한, 수세(水洗)나 적절한 용매를 조합시킴으로써 남아 있는 금속화합물을 제거하는 액액추출법(liquid-liquid extraction method), 특정 분자량 이하의 것만을 추출 제거하는 한외여과(ultrafiltration) 등의 용액상에서의 정제방법이나, 또한, 이들 방법을 조합시키는 것도 가능하다.

본 발명의 산해리성기 함유 수지의 정제법으로서는, 예를 들면, 이하의 방법을 들 수 있다. 금속 등의 불순물을 제거하는 방법으로서, 제타 전위 필터(zeta potential filter)를 사용하여 수지용액 중의 금속을 흡착시키는 방법이나 옥살산이나 설폰산 등의 산성 수용액으로 수지용액을 세정함으로써 금속을 킬레이트상태로 하여 제거하는 방법 등을 들 수 있다. 또

한, 잔류 단량체나 올리고머 성분을 규정치 이하로 제거하는 방법으로서, 수세나 적절한 용매를 조합시킴으로써 잔류 단량체나 올리고머 성분을 제거하는 액액추출법, 특정 분자량 이하의 것만을 추출 제거하는 한외여과 등의 용액상태에서의 정제방법이나, 수지용액을 빈용매(poor solvent)로 적하함으로써 수지를 빈용매 중에 응고시키는 것에 의해 잔류 단량체 등을 제거하는 재침전법이나 여과 분별한 수지 슬러리를 빈용매로 세정하는 등의 고체상태에서의 정제방법이 있다. 또한, 이들 방법을 조합시키는 것도 가능하다.

상기 재침전법에 사용되는 빈용매로서는, 정제하는 수지의 물성 등에 좌우되어 일률적으로는 예시할 수 없다. 빈용매는 적절히 선정되는 것이다.

상기 산해리성기 함유 수지에, 방사선의 조사에 의해 산을 발생시키는 성분인 감방사선성 산발생제를 조합시킴으로써 감방사선성 수지 조성물이 얻어진다.

이 감방사선성 수지 조성물은, 상기 산해리성기 함유 수지를 포함함으로써, 레지스트 용제로의 용해성이 우수하고, 레지스트로서의 기본 물성이 우수하여, 향후 더욱 미세화가 진행될 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 제조에 매우 적합하게 사용할 수 있다.

감방사선성 산발생제로서 바람직한 것으로서는, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 트리페닐설포늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 트리페닐설포늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 트리페닐설포늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 트리페닐설포늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트(imidate), 트리페닐설포늄 캄포설포네이트(camphorsulfonate), 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄 캄포설포네이트, 4-tert-부틸페닐디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 4-tert-부틸페닐디페닐설포늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 4-tert-부틸페닐디페닐설포늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 4-tert-부틸페닐디페닐설포늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 4-tert-부틸페닐디페닐설포늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 4-tert-부틸페닐디페닐설포늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 4-tert-부틸페닐디페닐설포늄 캄포설포네이트, 트리(4-tert-부틸페닐)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리(4-tert-부틸페닐)설포늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 트리(4-tert-부틸페닐)설포늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 트리(4-tert-부틸페닐)설포늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 트리(4-tert-부틸페닐)설포늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 트리(4-tert-부틸페닐)설포늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 트리(4-tert-부틸페닐)설포늄 캄포설포네이트, 디페닐요오드늄 트리플루오로메탄설포네이트, 디페닐요오드늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 디페닐요오드늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 디페닐요오드늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 디페닐요오드늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 디페닐요오드늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 디페닐요오드늄 캄포설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄 트리플루오로메탄설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄 캄포설포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄 트리플루오로메탄설포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄 2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라히드로티오페늄 캄포설포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄 트리플루오로메탄설포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히

드로티오페늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오페늄 캄포설포네이트, N-(트리플루오로메탄설포닐옥시)숙신이미드, N-(노나플루오로-n-부탄설포닐옥시)숙신이미드, N-(피플루오로-n-옥탄설포닐옥시)숙신이미드, N-(2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포닐옥시)숙신이미드, N-(2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포닐옥시)숙신이미드, N-(캄포설포닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메탄설포닐옥시)비시클로[2. 2. 1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(노나플루오로-n-부탄설포닐옥시)비시클로[2. 2. 1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(피플루오로-n-옥탄설포닐옥시)비시클로[2. 2. 1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포닐옥시)비시클로[2. 2. 1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포닐옥시)비시클로[2. 2. 1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드, N-(캄포설포닐옥시)비시클로[2. 2. 1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시이미드 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 감방사선성 산발생체는 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

감방사선성 산발생체의 사용량은, 레지스트로서의 감도 및 현상성을 확보하는 관점에서, 산해리성기 함유 수지 100 중량부에 대해, 통상 0.1~20 중량부, 바람직하게는 0.1~7 중량부이다. 이 경우, 감방사선성 산발생체의 사용량이 0.1 중량부 미만에서는, 감도 및 현상성이 저하되는 경향이 있는 한편, 20 중량부를 초과하면, 방사선에 대한 투명성이 저하되어, 직사각형의 레지스트 패턴을 얻기 어려워지는 경향이 있다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

실시예

이하, 본 발명을 실시예를 토대로 구체적으로 설명하는데 조금도 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 및 비교예에 있어서, 각종 물성 측정은 이하의 방법으로 행하였다.

유기 비스무트화합물 및 리빙 라디칼 폴리머의 동정

유기 비스무트화합물은 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 및 MS의 측정결과로부터 동정하였다. 또한, 리빙 라디칼 폴리머의 분자량 및 분자량분포는, GPC(gel permeation chromatography)를 사용해서 구하였다. 사용한 측정기는 이하와 같다.

¹H-NMR : V a r i a n V X R - 3 0 0 S (3 0 0 M H z)

¹³C-NMR : V a r i a n V X R - 3 0 0 S (3 0 0 M H z)

MS (GCMS) : H e w l e t t P a c k a r d . 5 9 7 2

분자량 및 분자량분포:

장치: 겔침투크로마토그래피 일본 Waters GPCV 2000

칼럼: TSKgel GMHXL; TSKgel G3000HXL

또한, 사용한 화합물은 이하와 같다.

디화합물(Di 화합물):

디메틸 디텔롤라이드(합성예 4)

테트라메틸디스티빈(합성예 7)

아조계 중합개시제:

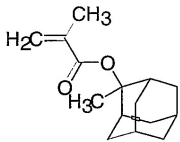
2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(오즈카 가가쿠 가부시키키가이샤제, 상품명: AIBN)

1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴)(오즈카 가가쿠 가부시키키가이샤제, 상품명: ACHN)

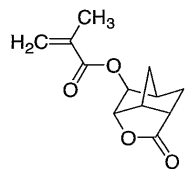
2,2'-아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴(오즈카 가가쿠 가부시키키가이샤제, 상품명: ADVN)

모노머:

아다만탄계 모노머 MADM



노르보르넨계 모노머 NBLM



합성예 1

트리메틸비스무탄의 합성

아르곤가스 분위기하, 1.0 M 메틸리튬·디에틸에테르용액 180 ml에 삼브롬화 비스무트 25 g을 THF 40 ml에 용해시킨 액을 환류를 유지하도록 적하하였다. 그 후 1.5시간 실온에서 교반하였다. 상압 증류에 의해 용매를 증류 제거한 후, 감압하 증류를 행하였다. 얻어진 유출물(溜出物)을 재차 증류함으로써 무색 유상물(油狀物) 8.1 g(54.8%)을 얻었다.

¹H-NMR에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.13 (s, 9H)

합성예 2

디메틸비스무타닐 브로마이드의 합성

아르곤가스 분위기하, 합성예 1에서 합성한 트리메틸비스무탄 8.0 g(31.5 mmol)에 삼브롬화 비스무트 7.2 g을 THF 13 ml에 용해시킨 액을 적하하였다. 그 후 1.5시간 실온에서 교반하였다. 반응용액을 0.2 μm의 멤브레인 필터로 여과한 후, 감압하 THF를 증류 제거함으로써 담황색 비결정(amorphous) 14.23 g(94.5%)을 얻었다.

¹H-NMR에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO) 1.52 (s, 6H)

합성예 3

디페닐비스무타닐 브로마이드의 합성

질소가스 분위기하, 트리페닐비스무틴(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤제) 22.014 g(50 mmol)을 THF 400 ml에 용해하였다. 0℃로 냉각하고, 여기에 트리브로모비스무틴(Aldrich제) 11.231 g(25 mmol)을 천천히 첨가하였다(30분간). 실온까지 승온시키면서 1시간 교반하자 황색 침전이 석출되었다. 이것을 여과하고, 감압하에서 건조시켰다. 얻어진 침전을 벤젠으로 재결정하여, 황색 분말 27.422 g(62 mmol: 수율 83%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

$^1\text{HNMR}$ (400 MHz) 7.12 (tt, $J=1.2\text{ Hz}$, $J=7.4\text{ Hz}$, Aromatic proton), 7.33 (tt, $J=1.2\text{ Hz}$, $J=7.6\text{ Hz}$, 4H, Aromatic proton), 8.02 (ddd, $J=0.8\text{ Hz}$, $J=1.6\text{ Hz}$, $J=6.4\text{ Hz}$, 4H, Aromatic proton).

합성에 4

디메틸 디텔루라이드의 합성

금속 텔루르(metallic tellurium)[Aldrich제, 상품명: Tellurium(-40 mesh)] 3.19 g(25 mmol)을 THF 25 ml에 현탁시키고, 메틸리튬(간토 가가쿠 가부시키키가이샤제, 디에틸에테르용액) 25 ml(28.5 mmol)를 0℃에서 천천히 첨가하였다(10분간). 이 반응용액을 금속 텔루르가 완전히 소실될 때까지 교반하였다(10분간). 이 반응용액에, 염화암모늄용액 20 ml를 실온에서 첨가하고, 1시간 교반하였다. 유기층을 분리하고, 수층을 디에틸에테르로 3회 추출하였다. 모은 유기층을 망초(芒硝)로 건조 후, 감압 농축하여, 흑자색 유상물(blackish purple oil) 2.69 g(9.4 mmol: 수율 75%)을 얻었다.

MS(HRMS), $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 디메틸 디텔루라이드인 것을 확인하였다.

HRMS (EI) m/z : Calcd for $\text{C}_2\text{H}_6\text{Te}_2$ (M) $^+$, 289.

8594; Found 289.8593

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 2.67 (s, 6H)

합성에 5

트리메틸스티바닐 디브로마이드의 합성

디에틸에테르 900 ml에 마그네슘 37.7 g(1.55 mol)과 요오드화 메틸 235.4 g(1.65 mol)을 첨가하여, 요오드화 메틸 마그네슘용액을 조제한다. 삼염화 안티몬 114 g(0.5 mol)을 THF 100 ml에 용해한 액을 0℃에서 천천히 적하한다(40분간). 그 다음 1.5시간 실온에서 교반하였다. 부생(副生)된 염을 여과 분별하고 용매를 농축 후, 감압하(20-30℃, 200-300 mmHg)에서 증류하였다. 얻어진 액에 교반하면서 브롬을 첨가하였다(브롬에 의한 착색이 보일 때까지). 얻어진 침전물을 냉각한 에테르로 수회 세정 후, 실온에서 감압 건조함으로써 백색 고체 115.6 g(수율 71%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

IR (KBr) 3007, 1792, 1720, 1394, 874, 669,

569

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.64 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3); 26.57

합성에 6

디메틸스티바닐 브로마이드의 합성

합성에 5에서 합성한 트리메틸스티바닐 디브로마이드 16.3 g(50 mmol)을 감압하(50 mmHg)에서 180°C로 가열한다. 그 다음 증류함으로써, 황색 유상물(yellow oil)의 디메틸스티바닐 브로마이드 9.27 g(수율 90.0%)을 얻었다.

IR (neat) 2995, 2912, 1400, 1202, 1020, 843, 768, 517

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.58 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 8.61

HRMS (EI) m/z : Calcd for $\text{C}_2\text{H}_6\text{BrSb}$ (M) +, 22

9.8691; Found 229.8663.

합성에 7

테트라메틸디스티빈의 합성

마그네슘 465 mg(19.4 mmol)을 THF 25 ml에 현탁시키고, 합성에 6에서 합성한 디메틸스티바닐 브로마이드 4.42 g(19.0 mmol)의 THF 용액을 실온에서 천천히 첨가하였다. 그 다음 이 반응액을 70°C에서 1시간 교반한 후, 용매를 감압 농축하고, 얻어진 오일상 물질에 탈기한 헥산 20 ml를 첨가하여, 용해된 부분을 모은다. 모은 용액을 감압하에서 농축하고, 계속해서 감압 증류(실온, 0.1 mmHg)하여 오일상 물질 0.30 g(1.9 mmol; 수율 10%)을 얻었다.

$^1\text{H-NMR}$ 에 의해 테트라메틸디스티빈인 것을 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 0.98 (s)

실시에 1

메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트의 합성

아르곤가스 분위기하, 이소부티르산메틸 2.86 g(28 mmol)을 THF 25 ml에 용해하고, -78°C로 냉각하여, 여기에 리튬디이소프로필아미드(Aldrich제, 2.0 M 헵탄·THF·에틸벤젠용액) 14.0 ml(28 mmol)를 천천히 적하하였다(10분간). 서서히 승온시키면서(1시간), -40°C~-30°C의 범위에서 합성에 2에서 합성한 디메틸비스무타닐 브로마이드 8.9 g을 THF 25 ml에 용해시킨 액을 적하하였다. 그 다음 추가로 반응용액의 온도가 0°C에 도달할 때까지 교반하였다(1시간). 반응용액 중에 석출된 고체를 석영면으로 여과하고, 감압하 THF를 증류 제거한 후, 감압하 증류하여 황색 유상물 4.45 g(수율 46.7%)을 얻었다. b. p. 59°C/2.0 mmHg, MS(GCMS), $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 1.08 (s, 6H, BiMe_2), 1.

78 (s, 6H, CMe_2), 3.72 (s, 3H, COOMe)

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 10.12 (BiMe_2), 24.13

($\text{Me} \times 2$), 33.11 (Bi-C , quaternary carbon),

50.72 (OMe), 178.34 (C=O)

GCMS (EI⁺) m/z : Calcd for $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Bi}$ (M)⁺, 3

40; Found 340

실시에 2

2-메틸-2-(디메틸비스무타닐)프로피오니트릴의 합성

아르곤가스 분위기하, 이소부티로니트릴 2.42 g(35 mmol)을 THF 20 ml에 용해하고, -78℃로 냉각하여, 여기에 리튬디이소프로필아미드(상기와 동일) 18 ml(36 mmol)를 천천히 적하하였다(35분간). 서서히 승온시키면서(35분간), -40℃~-30℃의 범위에서 합성에 2에서 합성한 디메틸비스무타닐 브로마이드 11.2 g을 THF 10 ml에 용해시킨 액을 적하하였다(25분간). 그 다음 추가로 반응용액의 온도가 -10℃에 도달할 때까지 교반하였다(2시간). 반응용액 중에 석출된 고체를 셀라이트로 여과하고, 감압하 THF를 증류 제거한 후, 톨루엔 추출을 행하고, 재차 농축 후, 감압하 증류하여 백색 고체 0.49 g(수율 4.6%)을 얻었다. b. p. 66℃/2.5 mmHg, ¹H-NMR, ¹³C-NMR에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 1.29 (s, 6H, BiMe₂), 1.

79 (s, 6H, CMe₂)

¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃) 11.66 (BiMe₂), 19.9

5 (Bi-C, quaternary carbon), 25.92 (Me×

2), 128.38 (C≡N)

실시예 3

2-메틸-2-(디페닐비스무타닐)프로피오니트릴의 합성

질소가스 분위기하, 디이소프로필아민(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 0.70 ml(0.5 mmol)를 THF 3 ml에 용해하였다. -78℃로 냉각하고, 여기에 노멀부틸리튬(Aldrich제, 1.6 M 헥산용액) 3.23 ml(5 mmol)를 적하하였다. -78℃에서 10분간 교반한 후, 0℃까지 승온시켜, 리튬디이소프로필아미드를 조제하였다.

질소가스 분위기하, 이소부티로니트릴(도쿄 가세이 고교 가부시키키가이샤제) 0.45 ml(5 mmol)를 THF 5 ml에 용해하고, -78℃로 냉각하였다. 여기에 앞서 조제한 리튬디이소프로필아미드를 천천히 적하하였다. -78℃에서 10분간 교반한 후, 0℃까지 승온시켰다. 여기에 합성에 3에서 합성한 디페닐비스무타닐 브로마이드 2.223 g(5 mmol)을 THF 5 ml에 용해시킨 액을 적하하였다.

그 다음, 실온까지 승온시키면서 1시간 교반하였다. 반응용액에 질소가스로 버블링한 포화식염수를 첨가하여 세정하고, 무수 황산마그네슘을 첨가하여 건조시켰다. 유리 필터로 여과하고, 감압하 THF를 증류 제거한 후, 디에틸에테르에 용해시키고 -30℃에서 재결정시켜, 담황색 침상(針狀) 결정 0.593 g(1.38 mmol: 수율 28%)을 얻었다.

¹H-NMR, ¹³C-NMR에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) 1.86 (s, 6H, CH₃), 7.

38 (tt, J=1.2 Hz, J=7.4 Hz, 2H, Aromatic H),

7.54 (dt, J=1.2 Hz, J=7.0 Hz, 4H, Aromatic H),

7.91 (dd, J=1.2 Hz, J=8.0 Hz, Aromatic H)

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 24.76 (CH₃), 27.43

(Bi-C, quaternary carbon), 127.81 (CN), 1

28.14 (Aromatic carbon), 130.45 (Aromatic

carbon), 136.44 (Aromatic carbon), 164.

84 (Bi-C, Aromatic carbon)

실시예 4

(디메틸비스무타닐-메틸)벤젠의 합성

아르곤가스 분위기하, 1.0 M 벤질마그네슘 클로라이드/디에틸에테르용액 40 ml(40 mmol)를 0℃로 냉각하고, 여기에 합성에 2에서 합성한 디메틸비스무타닐 브로마이드 10.2 g(32.1 mmol)을 THF 20 ml에 용해시킨 액을 적하하였다(45분간). 그 다음 추가로 0℃에서 교반하였다(2시간). 반응액에 헥산을 첨가하고, 상정액(上澄液)을 추출하여, 농축 후, 감압하 증류하여 황색 액체 3.5 g(수율 32.8%)을 얻었다. b. p. 67-76℃/0.7 mmHg, ¹H-NMR에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆) 0.85 (s, 6H, BiMe₂), 2.87 (s, 2H, CH₂), 6.8 (m, 5H, C₆H₅)

실시에 5~16

폴리스티렌의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌(시그마 알드리치 재팬제), 실시에 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제), Di 화합물 및 아조계 중합개시제를 표 1에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실시에	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디메틸비스무타닐 브로마이드	디스티벤	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
5	10	0.1									100	3	96	10,500	1.07
6	10	0.1			0.025						60	17	76	7,500	1.08
7	10	0.1			0.025						60	29	95	9,000	1.08
8	10	0.1			0.05						60	20	87	10,000	1.17
9	20	0.1								2.5	100	20	81	25,800	1.19
10	20	0.1				0.002					80	72	85	16,300	1.22
11	20	0.1		0.05							100	12	96	31,600	1.08
12	50	0.1									100	8	94	52,900	1.13
13	50	0.1						1			100	72	85	34,100	1.15
14	100	0.1									100	16	86	80,700	1.22
15	10	0.02			0.05						60	20	50	83,700	1.35
16	10	0.01			0.05						60	20	41	150,500	1.49

실시에 17~20

폴리아크릴산 n-부틸의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아크릴산 n-부틸(시그마 알드리치 재팬제), 실시에 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일)을 표 2에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리아크릴산 n-부틸을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준, 실시에 19만 폴리스티렌 표준)에 의한 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디틸릴라이드	디스티벤	AIBN	ACHN	ADV N	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
17	5	0.05									100	6	78	10,300	1.11
18	10	0.1			0.025						60	1	93	11,200	1.09
19	10	0.1			0.05						60	6	99	15,900	1.11
20	50	0.1			0.02						60	8	95	52,200	1.17

실시예 21~41

폴리메타크릴산 메틸의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤제), 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스부타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제), Di 화합물 및 아조계 중합개시제를 표 3에 기재된 비율 및 반응 조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준, 실시예 25 및 41은 폴리스티렌 표준)에 의한 결과를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디틸릴라이드	디스티벤	AIBN	ACHN	ADV N	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
21	5	0.05									100	3	79	9,100	1.13
22	10	0.1						1			100	10	95	52,100	1.14
23	10	0.1			0.005						60	5	94	15,600	1.24
24	10	0.1			0.025						60	4	88	8,200	1.31
25	10	0.1			0.05						60	5	94	15,600	1.24
26	20	0.2	0.1								90	10	95	11,300	1.13
27	20	0.2	0.1		0.1						60	10	89	10,700	1.12
28	20	0.2	0.1			0.1					60	10	92	10,200	1.14
29	20	0.2	0.1				0.1				40	10	94	10,200	1.18
30	20	0.1									100	3	93	18,600	1.10
31	20	0.1		0.01							100	3	93	19,300	1.07
32	20	0.1	0.05		0.02						60	12	91	17,900	1.18
33	20	0.1		0.05	0.02						60	12	91	17,100	1.14
34	50	0.1									100	4	93	54,300	1.11
35	20	0.04	0.02								90	10	92	43,900	1.23
36	50	0.1	0.05								100	6	91	42,400	1.20
37	50	0.1		0.05							100	6	88	42,100	1.14
38	20	0.04	0.02		0.05						60	10	91	40,600	1.17
39	50	0.1	0.05		0.02						60	12	90	40,900	1.21
40	50	0.1		0.05	0.02						60	12	90	38,000	1.18
41	83.2	0.1			0.05						60	18	88	87,500	1.13

실시예 42~44

폴리 1-비닐-2-피롤리돈의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이사제), 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일)를 표 4에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 4에 나타내었다.

[표 4]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디메틸라이드	디스티빈	AIBN	ACHN	ADV N	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
42	10	0.1			0.02						60	1	100	9,500	1.06
43	10	0.1			0.025						60	0.5	94	11,300	1.14
44	50	0.1			0.02						60	2	100	60,000	1.12

실시예 45~49

폴리 N-이소프로필아크릴아미드의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N-이소프로필아크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이사제), 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일)를, 표 5에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 N-이소프로필아크릴아미드를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 5에 나타내었다.

[표 5]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디메틸라이드	디스티빈	AIBN	ACHN	ADV N	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
45	10	0.1			0.02						60	2	83	8,000	1.04
46	10	0.1			0.025			1			60	6	99	15,900	1.07
47	50	0.1			0.02						60	8	94	62,000	1.10
48	50	0.1			0.02			1			100	8	94	62,000	1.10
49	100	0.1			0.02			1			100	8	93	178,000	1.36

실시예 50

폴리아크릴로니트릴의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아크릴로니트릴(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이사제) 0.5 g(10 mmol), 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 34.0 mg(0.10 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 4.1 mg(0.025 mmol) 및 DMF 1 ml를 60°C에서 6시간 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리아크릴로니트릴 0.52 g(수율 99%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, 분자량 17,100, PD=1.18이었다.

실시예 51

폴리아크릴산의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아크릴산(시그마 알드리치 재팬제) 0.7 g(10 mmol), 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 34.0 mg(0.1 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 8.2 mg(0.05 mmol) 및 테트라히드로푸란 0.69 ml를 60°C에서 5시간 반응시켰다. 반응종료 후, NMR 분석에 의해 중합율은 100%였다. 중합 후 잔존 모노머 및 용매를 제거하여, 폴리아크릴산 0.66 g(수율 94.3%)을 얻었다.

분자량분포의 해석은 카르복실산을 대응하는 메틸에스테르로 변환한 후에 행하였다. GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 17,900, PD=1.42였다.

실시예 52

폴리메타크릴산의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산(시그마 알드리치 재팬제) 0.86 g(10 mmol), 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 34.0 mg(0.10 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 8.2 mg(0.05 mmol) 및 톨루엔 2.5 ml를 60°C에서 20시간 반응시켰다. 반응종료 후, 중합 후 잔존 모노머 및 용매를 제거하여 폴리메타크릴산을 얻었다(수율 99%).

분자량분포의 해석은 카르복실산을 대응하는 메틸에스테르로 변환한 후에 행하였다. GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 12,500, PD=1.15였다.

실시예 53~54

폴리스티렌의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌(상기와 동일) 및 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-(디메틸비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제)을 표 6에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 6에 나타내었다.

[표 6]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디메틸라이트	디스티벤	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
53	10	0.1									100	3	95	9,000	1.17
54	50	0.1									100	12	91	28,300	1.23

실시예 55~56

폴리아크릴산 n-부틸의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아크릴산 n-부틸(시그마 알드리치 재팬제), 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-(디메틸비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일)를 표 7에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리아크릴산 n-부틸을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 7에 나타내었다.

[표 7]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디메틸라이트	디스티빈	AIBN	ACHN	ADV N	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
55	10	0.1			0.02						60	1.5	95	15,300	1.06
56	50	0.1			0.02						60	3	82	64,900	1.08

실시예 57~58

폴리메타크릴산 메틸의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(미쯔비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤제) 및 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-(디메틸비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제)을 표 8에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 8에 나타내었다.

[표 8]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디메틸라이트	디스티빈	AIBN	ACHN	ADV N	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
57	10	0.1									100	3	93	11,000	1.21
58	50	0.1									100	4	89	51,200	1.23

실시예 59

폴리 1-비닐-2-피롤리돈의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 1.1 g(10 mmol), 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-(디메틸비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제) 31.0 mg(0.10 mmol) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 3.28 mg(0.02 mmol)을 60°C에서 1시간 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈을 얻었다(수율 87%).

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 6,300, PD=1.20이었다.

실시예 60

폴리 N-이소프로필아크릴아미드의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N-이소프로필아크릴아미드(상기와 동일) 1.10 g(10 mmol), 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-(디메틸비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제) 31.0 mg(0.10 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 3.28 mg(0.02 mmol) 및 DMF 1 ml를 60°C에서 2시간 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 N-이소프로필아크릴아미드를 얻었다(수율 100%).

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 13,700, PD=1.13이었다.

실시에 61

폴리스티렌의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌(상기와 동일) 및 실시예 3에서 합성한 2-메틸-2-(디페닐비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제)을 표 9에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 9에 나타내었다.

[표 9]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디페닐라이드	디스티빈	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
61	10	0.1									100	3	95	25,600	1.17

실시에 62~63

폴리아크릴산 n-부틸의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아크릴산 n-부틸(시그마 알드리치 재팬제), 실시예 3에서 합성한 2-메틸-2-(디페닐비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일)을 표 10에 기재된 비율 및 반응 조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리아크릴산 n-부틸을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 10에 나타내었다.

[표 10]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디페닐라이드	디스티빈	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
62	10	0.1			0.02						60	3	98	13,500	1.13
63	50	0.1			0.02						60	5	98	56,300	1.14

실시에 64~65

폴리메타크릴산 메틸의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(미쯔비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤제) 및 실시예 3에서 합성한 2-메틸-2-(디페닐비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제)을 표 11에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 11에 나타내었다.

[표 11]

실시에	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD
			디메틸비스무타닐라이드	디스티빈	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)			
64	10	0.1									100	1	96	13,900	1.20
65	50	0.1									100	1	86	47,600	1.30

실시에 66

폴리 1-비닐-2-피롤리돈의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 1.1 g(10 mmol), 실시에 3에서 합성한 2-메틸-2-(디페닐비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제) 43.0 mg(0.10 mmol) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 3.28 mg(0.02 mmol)을 60°C에서 2시간 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈을 얻었다(수율 85%).

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 9,800, PD=1.23이었다.

실시에 67

폴리 N-이소프로필아크릴아미드의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N-이소프로필아크릴아미드(상기와 동일) 1.10 g(10 mmol), 실시에 3에서 합성한 2-메틸-2-(디페닐비스무타닐)프로피오니트릴(Bi 개시제) 43.0 mg(0.10 mmol) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 3.28 mg(0.02 mmol)을 100°C에서 3시간 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 N-이소프로필아크릴아미드를 얻었다(수율 90%).

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 13,000, PD=1.31이었다.

실시에 68~75

폴리메타크릴산 메틸의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일), 실시에 4에서 합성한 (디메틸비스무타닐-메틸)벤젠(Bi 개시제) 및 아조계 중합개시제를 표 12에 기재된 비율 및 반응조건(시간, 온도)으로 반응시켰다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의한 결과를 표 12에 나타내었다.

[표 12]

실시예	모노머 (mmol)	Bi 개시제 (mmol)	Di 화합물 (mmol)		아조개시제 (mmol)			용매 (ml)			반응조건		수율 (%)	Mn	PD	
			디틸릴라이드	디스티렌	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	톨루엔	(°C)	(h)				
68	28	0.28									90	14	98	12,300	1.20	
69	28	0.14									90	14	94	18,000	1.43	
70	28	0.056									90	21	88	37,700	1.16	
71	28	0.028									90	19	87	56,000	1.29	
72	28	0.014									90	27	88	100,100	1.30	
73	10	0.1			0.05						1	60	24	80	10,100	1.16
74	10	0.1					0.05				1	50	24	78	9,900	1.17
75	10	0.05			0.025						1	60	24	90	16,000	1.19

실시예 76

폴리메타크릴산 메틸-폴리스티렌 랜덤 공중합체의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌(상기와 동일) 1.0 g(10 mmol), 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.0 g(10 mmol) 및 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 7.0 mg(0.02 mmol)을 100°C에서 10시간 교반하였다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-r-메타크릴산 메틸)의 랜덤 공중합체 1.43 g(수율: 71.6%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 115,400, PD=1.43이었다.

실시예 77

폴리 N-이소프로필아크릴아미드-폴리 N-이소프로필메타크릴아미드 랜덤 공중합체의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N-이소프로필아크릴아미드(상기와 동일) 0.57 g(5 mmol), N-이소프로필메타크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 0.64 g(5 mmol), 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 34.0 mg(0.10 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 3.3 mg(0.02 mmol) 및 DMF 1 ml를 60°C에서 24시간 교반하였다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(N-이소프로필아크릴아미드-r-N-이소프로필메타크릴아미드)의 랜덤 공중합체 1.12 g(수율: 93%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 17,000, PD=1.37이었다.

실시예 78

폴리(MADM-r-NBLM)의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아다만탄계 모노머 MADM 351 mg(1.5 mmol), 노르보르넨계 모노머 NBLM 556 mg(2.5 mmol), 실시예 4에서 합성한 (디메틸비스무타닐-메틸)벤젠 59.8 mg(0.18 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 3.0 mg(0.02 mmol) 및 테트라히드로푸란 1.5 ml를 60°C에서 22시간 교반하였다. NMR 분석에 의해 중합율은 96.7%였다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(MADM-r-NBLM) 0.72 g(수율: 79.5%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 4,100, PD=1.38이었다.

실시예 79

폴리메타크릴산 메틸-폴리스티렌 디블록 폴리머의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 0.5 g(5.0 mmol), 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 8.5 mg(0.025 mmol) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 2.1 mg(0.125 mmol)을 60°C에서 18시간 반응시켰다. NMR 분석에 의해 중합율은 96%였다. 또한 GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 26,900, PD=1.18이었다.

다음으로, 상기에서 얻어진 폴리메타크릴산 메틸(개시제, 마크로이니시에이터로서 사용)에 스티렌(상기와 동일) 2.0 g (19.2 mmol)을 첨가하고, 100°C에서 30시간 반응시켰다. NMR 분석에 의해 중합율은 93.1%였다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸-폴리스티렌 디블록 폴리머 2.12 g(수율 85%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 204,300, PD=1.39였다.

실시예 80

폴리스티렌 마크로이니시에이터의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌(상기와 동일) 1.04 g(10 mmol) 및 실시예 1에서 합성한 메틸 2-디메틸비스무타닐-2-메틸-프로피오네이트(Bi 개시제) 34.0 mg(0.10 mmol)을 100°C에서 6시간 반응시켰다. 반응종료 후, 클로로포름 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌 마크로이니시에이터를 얻었다(수율 93%).

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 10,900, PD=1.10이었다.

실시예 81

폴리(스티렌-b-1-비닐-2-피롤리돈)의 합성

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 48.4 mg(0.44 mmol), 실시예 80에서 합성한 폴리스티렌 마크로이니시에이터 0.41 mg(0.044 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(상기와 동일) 3.28 mg(0.02 mmol) 및 DMF 1.5 ml를 60°C에서 18시간 반응시켰다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 디에틸 에테르 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-b-1-비닐-2-피롤리돈)의 블록 공중합체를 얻었다(수율 93%).

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해 분자량 32,800, PD=1.28이었다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 온화한 조건하에서, 정밀한 분자량 및 분자량분포($PD=M_w/M_n$)의 제어를 가능하게 하는, 리빙 라디칼 중합개시제로서 유용한 유기 비스무트화합물, 그의 제조방법, 그것을 사용하는 폴리머의 제조방법 및 폴리머를 제공한다. 또한, 본 발명의 중합방법에 의해 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머는, 말단기를 다른 관능기로 변환하는 것이 용이하고, 더욱이, 마크로노머의 합성, 가교점으로서의 이용, 상용화제, 블록 폴리머의 원료 등으로서 사용할 수 있다. 또한 유기 비스무트화합물을 사용하는 본 발명의 방법은 안전성이 우수하다.

또한 본 발명의 폴리머는 반도체 디바이스의 제조에 사용되는 레지스트 등에 적합하게 사용할 수 있다.