



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C07F 9/90 (2006.01)

C08F 4/72 (2006.01)

C08F 297/00 (2006.01)

C08L 57/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0019027

(43) 공개일자 2007년02월14일

(21) 출원번호 10-2007-7001062

(22) 출원일자 2007년01월16일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2007년01월16일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/012016

(87) 국제공개번호 WO 2006/001496

국제출원일자 2005년06월23일

국제공개일자 2006년01월05일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00185493 2004년06월23일 일본(JP)  
JP-P-2004-00265223 2004년09월13일 일본(JP)

(71) 출원인 오츠카 가가쿠 가부시키가이샤  
일본 오사카 오사카시 추오쿠 오테도리 3초메 2-27  
도꾸리쓰교세이호징 가가쿠 기쥬쓰 신키 기꼬  
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고

(72) 발명자 야마고 시게루  
일본국 오사카 오사카시 아베노쿠 마쯔자키쵸 3쵸메 3-23  
레이 비스와지트  
일본국 오사카 오사카시 스미요시쿠 스키모토 3쵸메 3-138 오사카시리  
쯔 다이가쿠 게스트 하우스 내  
가메시마 다카시  
일본국 도쿠시마 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노 463 오츠카가가쿠 가  
부시키가이샤 내  
가와노 가즈히로  
일본국 도쿠시마 도쿠시마시 가와우치쵸 가가스노 463 오츠카가가쿠 가  
부시키가이샤 내

(74) 대리인 서종완

전체 청구항 수 : 총 37 항

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

(57) 요약

화학식 1로 표시되는 유기 안티몬화합물

[화학식 1]



(화학식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소원자 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기를 나타낸다. R<sup>5</sup>는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.), 이것을 사용한 폴리머의 제조방법 및 폴리머.

### 특허청구의 범위

#### 청구항 1.

화학식 1로 표시되는 유기 안티몬화합물.

[화학식 1]



(화학식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소원자 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기를 나타낸다. R<sup>5</sup>는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.)

#### 청구항 2.

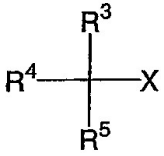
화학식 3의 화합물과, 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 유기 안티몬화합물의 제조방법.

[화학식 3]



[화학식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 상기와 동일. Z는 할로젠원자 또는 알칼리금속을 나타낸다.]

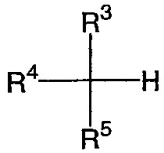
[화학식 4]



(4)

[화학식 중, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 상기와 동일. X는 할로젠원자를 나타낸다.]

[화학식 5]



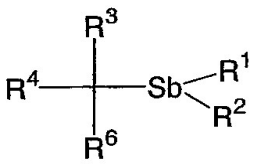
(5)

[화학식 중, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 상기와 동일하다.]

### 청구항 3.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제.

[화학식 2]



(2)

(화학식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소원자 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기를 나타낸다. R<sup>6</sup>는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기, 아실기, 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 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물의 혼합물을 사용하여, 비닐 모노머를 중합하는 것을 특징으로 하는 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법.

**청구항 20.**

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

**청구항 21.**

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

**청구항 22.**

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

**청구항 24.**

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴 화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물의 혼합물.

**청구항 25.**

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 디비스무틴 화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 적어도 1종류의 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 디비스무틴 화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 적어도 1종류의 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 디비스무틴 화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 적어도 1종류의 화합물의 혼합물, 또는

(d) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 적어도 1종류의 화합물의 혼합물, 또는

(d) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 안티몬화합물 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 유기 안티몬계 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 안티몬화합물에 대해서는 개시가 없다.

본 발명의 목적은 유기 안티몬화합물을 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 목적은 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

1. 화학식 1로 표시되는 유기 안티몬화합물.

화학식 1



(화학식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기(heterocyclic group)를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소원자 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기를 나타낸다. R<sup>5</sup>는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.)

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

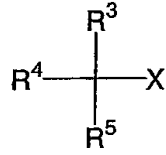
화학식 3



[화학식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 상기와 동일. Z는 할로젠원자 또는 알칼리금속을 나타낸다.]



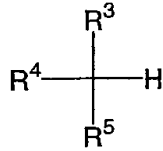
화학식 4



(4)

[화학식 중, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 상기와 동일. X는 할로젠원자를 나타낸다.]

화학식 5

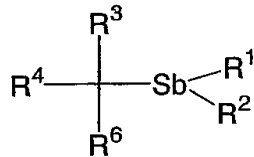


(5)

[화학식 중, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 상기와 동일하다.]

3. 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제.

화학식 2



(2)

(화학식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소원자 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기를 나타낸다. R<sup>6</sup>는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리, 아실기, 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, 또는 이것과 아조계 중합개시제를 사용하여, 비닐 모노머를 중합하여 얻어질 수 있는 마크로 리빙 라디칼 중합개시제.

8. 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제(living radical polymerization initiator), 디텔루라이드화합물(ditelluride compound), 디스티빈화합물(distibine compound) 및 디비스무틴화합물(dibismuthine compound)로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 적어도 1종류의 화합물의 혼합물, 또는

(d) 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 안티몬화합물은, 화학식 1로 표시된다.

[화학식 1]



[화학식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소원자 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기를 나타낸다. R<sup>5</sup>는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.]

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>로 나타내어지는 기는, 구체적으로는 다음과 같다.

C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 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 알킬기, 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<sup>a</sup>로 나타내어지는 카르보닐 함유기(R<sup>a</sup>=C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 아릴기, C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 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<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>로 나타내어지는 각 기는 구체적으로는 다음과 같다.

C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기로서는 상기 R<sup>1</sup>으로 나타낸 알킬기와 동일한 것을 들 수 있다.

R<sup>5</sup>로 나타내어지는 각 기는 구체적으로는 다음과 같다.

아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기로서는 상기 R<sup>1</sup>으로 나타낸 기와 동일한 것을 들 수 있다.

옥시카르보닐기로서는 -COOR<sup>b</sup>(R<sup>b</sup>=H, C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 아릴기)로 나타내어지는 기가 바람직하고, 예를 들면 카르복실기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, sec-부톡시카르보닐기, ter-부톡시카르보닐기, n-펜톡시카르보닐기, 페녹시카르보닐기 등을 들 수 있다. 바람직한 옥시카르보닐기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기가 좋다.

바람직한 R<sup>5</sup>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 경우에는, 1~5개 치환되어 있는 것이 좋다. 알콕시나 트리플루오로메틸기의 경우에는, 1개 또는 2개 치환되어 있는 것이 좋고, 1개 치환의 경우에는, 파라위치 또는 오르토위치가 바람직하며, 2개 치환의 경우에는, 메타위치(meta-position)가 바람직하다. 바람직한 옥시카르보닐기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기가 좋다.

바람직한 화학식 1로 나타내어지는 유기 안티몬화합물로서는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가, C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>의 알킬기를 나타내고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 수소원자 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>의 알킬기를 나타내며, R<sup>5</sup>가 아릴기, 치환 아릴기, 옥시카르보닐기로 나타내어지는 화합물이 좋다. 특히 바람직하게는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>의 알킬기를 나타내고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 수소원자 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>의 알킬기를 나타내며, R<sup>5</sup>가 페닐기, 치환 페닐기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기가 좋다.

화학식 1로 나타내어지는 유기 안티몬화합물은 구체적으로는 다음과 같다.

(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, (2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-클로로-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-히드록시-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-메톡시-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-아미노-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-니트로-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-시아노-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-메틸카르보닐-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-페닐카르보닐-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-메톡시카르보닐-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-페녹시카르보닐-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-설포닐-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-트리플루오로메틸-4-(디메틸스티바닐-메틸)벤젠, 1-클로로-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-히드록시-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-메톡시-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-아미노-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-니트로-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-시아노-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-메틸카르보닐-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-페닐카르보닐-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-메톡시카르보닐-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-페녹시카르보닐-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-설포닐-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-트리플루오로메틸-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-(1-디메틸스티바닐-에틸)-3,5-비스-트리플루오로메틸벤젠, 1,2,3,4,5-펜타플루오로-6-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-클로로-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-히드록시-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-메톡시-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-아미노-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-니트로-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-시아노-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-메틸카르보닐-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-페닐카르보닐-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-메톡시카르보닐-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-페녹시카르보닐-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-설포닐-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-트리플루오로메틸-4-(2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 2-(디메틸스티바닐-메틸)피리딘, 2-(1-디메틸스티바닐-에틸)피리딘, 2-(2-디메틸스티바닐-프로필)피리딘, 2-디메틸스티바닐-초산 메틸, 2-디메틸스티바닐-프로피온산 메틸, 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 메틸, 2-디메틸스티바닐-초산 에틸, 2-디메틸스티바닐-프로피온산 에틸, 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸, [에틸-2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오네이트], 2-(디-n-부틸스티바닐)-2-메틸프로피온산 에틸, [에틸-2-메틸-2-디-n-부틸스티바닐-프로피오네이트], 2-디메틸스티바닐-아세토니트릴, 2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴, 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴, (디페닐스티바닐-메틸)벤젠, (1-디페닐스티바닐-에틸)벤젠, (2-디페닐스티바닐-프로필)벤젠 등을 들 수 있다. 또한 상기에 있어서, 디메틸스티바닐, 1-디메

틸스티바닐, 2-디메틸스티바닐의 부분이 각각 디에틸스티바닐, 1-디에틸스티바닐, 2-디에틸스티바닐, 디-n-부틸스티바닐, 1-디-n-부틸스티바닐, 2-디-n-부틸스티바닐, 디페닐스티바닐, 1-디페닐스티바닐, 2-디페닐스티바닐로 변경한 화합물도 모두 포함된다.

바람직하게는 (디메틸스티바닐-메틸)벤젠, (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, (2-디메틸스티바닐-프로필)벤젠, 1-클로로-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 1-트리플루오로메틸-4-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 메틸, 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸, [에틸-2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오네이트], 2-(디-n-부틸스티바닐)-2-메틸프로피온산 에틸 [에틸-2-메틸-2-디-n-부틸스티바닐-프로피오네이트], 1-(1-디메틸스티바닐-에틸)-3,5-비스-트리플루오로메틸벤젠, 1,2,3,4,5-펜타플루오로-6-(1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠, 2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴, 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴, (디에틸스티바닐-메틸)벤젠, (1-디에틸스티바닐-에틸)벤젠, (2-디에틸스티바닐-프로필)벤젠, 2-디에틸스티바닐-2-메틸프로피온산 메틸, 2-디에틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸, 2-디에틸스티바닐 프로피오니트릴, 2-메틸-2-디에틸스티바닐 프로피오니트릴, (디-n-부틸스티바닐-메틸)벤젠, (1-디-n-부틸스티바닐-에틸)벤젠, (2-디-n-부틸스티바닐-프로필)벤젠, 2-디-n-부틸스티바닐-2-메틸프로피온산 메틸, 2-디-n-부틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸, 2-디-n-부틸스티바닐 프로피오니트릴, 2-메틸-2-디-n-부틸스티바닐 프로피오니트릴이 좋다.

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

[화학식 3]



[화학식 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 상기와 동일. Z는 할로젠원자 또는 알칼리금속을 나타낸다.]

[화학식 4]



[화학식 중, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 상기와 동일. X는 할로젠원자를 나타낸다.]

[화학식 5]



[화학식 중, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 상기와 동일하다.]

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물로서는, 구체적으로는 다음과 같다.

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>로 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.

구체적인 화합물로서는, 디메틸스티바닐 브로마이드, 디에틸스티바닐 브로마이드, 디-n-부틸스티바닐 브로마이드, 디페닐스티바닐 브로마이드, 디메틸스티바닐 나트륨, 디에틸스티바닐 나트륨, 디-n-부틸스티바닐 나트륨, 디페닐스티바닐 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.

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

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

구체적인 화합물로서는, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 1-클로로-1-페닐에탄, 1-브로모-1-페닐에탄, 2-클로로-2-페닐프로판, 2-브로모-2-페닐프로판, 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-설포닐벤질 클로라이드, p-트리플루오로메틸벤질 클로라이드, 1-클로로-1-(p-클로로페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-클로로페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-히드록시페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-히드록시페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-메톡시페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-메톡시페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-아미노페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-아미노페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-니트로페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-니트로페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-시아노페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-시아노페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-메틸카르보닐페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-메틸카르보닐페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-페닐카르보닐페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-페닐카르보닐페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-메톡시카르보닐페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-메톡시카르보닐페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-페녹시카르보닐페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-페녹시카르보닐페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-설포닐페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-설포닐페닐)에탄, 1-클로로-1-(p-트리플루오로메틸페닐)에탄, 1-브로모-1-(p-트리플루오로메틸페닐)에탄, 2-클로로-2-(p-클로로페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-클로로페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-히드록시페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-히드록시페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-메톡시페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-메톡시페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-아미노페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-아미노페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-니트로페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-니트로페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-시아노페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-시아노페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-메틸카르보닐페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-메틸카르보닐페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-페닐카르보닐페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-페닐카르보닐페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-메톡시카르보닐페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-메톡시카르보닐페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-페녹시카르보닐페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-페녹시카르보닐페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-설포닐페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-설포닐페닐)프로판, 2-클로로-2-(p-트리플루오로메틸페닐)프로판, 2-브로모-2-(p-트리플루오로메틸페닐)프로판, 2-(클로로메틸)피리딘, 2-(브로모메틸)피리딘, 2-(1-클로로에틸)피리딘, 2-(1-브로모에틸)피리딘, 2-(2-클로로프로필)피리딘, 2-(2-브로모프로필)피리딘, 2-클로로초산 메틸, 2-브로모초산 메틸, 2-클로로프로피온산 메틸, 2-브로모-2-메틸프로피온산 메틸, 2-클로로초산 에틸, 2-브로모초산 에틸, 2-클로로프로피온산 에틸, 2-브로모초산 에틸, 2-클로로-2-에틸프로피온산 에틸, 2-브로모-2-에틸프로피온산 에틸, 2-클로로아세트니트릴, 2-브로모아세트니트릴, 2-클로로프로피오니트릴, 2-브로모프로피오니트릴, 2-클로로-2-메틸프로피오니트릴, 2-브로모-2-메틸프로피오니트릴(1-브로모에틸)벤젠, 에틸-2-브로모-이소부티레이트, 1-(1-브로모에틸)-4-클로로벤젠, 1-(1-브로모에틸)-4-트리플루오로메틸벤젠, 1-(1-브로모에틸)-3,5-비스-트리플루오로메틸벤젠, 1,2,3,4,5-펜타플루오로-6-(1-브로모에틸)벤젠, 1-(1-브로모에틸)-4-(메톡시벤젠), 에틸-2-브로모-이소부티레이트 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, 할로겐원소를 수소원자로 변경한 화합물이다.

화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법으로서, 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(KNH<sub>2</sub>) 등의 칼륨아미드화합물, 나트륨아미드 등의 화합물을 천천히 적하한 다음 교반한다.

반응시간은 반응온도나 압력에 따라 다르지만, 통상 5분~24시간, 바람직하게는 10분~2시간이 좋다. 반응온도는 -150°C~80°C, 바람직하게는 -100°C~80°C, 보다 바람직하게는 -78°C~80°C, 더욱이 보다 바람직하게는 -78°C~20°C가 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°C~80°C, 바람직하게는 -78°C~20°C, 보다 바람직하게는 -50°C~20°C가 좋다. 압력은 통상 상압에서 행하지만, 가압 또는 감압해도 상관없다. 또한, 화합물 등을 첨가하는 순서는 목적물에 따라 적절히 변경해도 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(isolate) 정제(purify)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°C~30°C, 바람직하게는 -78°C~0°C가 좋다. 압력은 통상 상압에서 행하지만, 가압 또는 감압해도 상관없다. 또한, 화합물 등을 추가하는 순서는 목적물에 따라 적절히 변경해도 상관없다.

이어서, 이 반응액에 화합물(4)를 첨가하여 교반한다. 반응시간은 반응온도나 압력에 따라 상이하지만, 통상 5분~24시간, 바람직하게는 10분~2시간이 좋다. 반응온도로서는 -78°C~30°C, 바람직하게는 -78°C~0°C가 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, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기, 아릴기, 치환 아릴기 또는 방향족 헤테로고리기를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소원자 또는 C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>의 알킬기를 나타낸다. R<sup>6</sup>는 아릴기, 치환 아릴기, 방향족 헤테로고리기, 아실기, 옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타낸다.]

R<sup>1</sup> 내지 R<sup>4</sup>로 나타내어지는 각 기는, 상기에 나타낸 바와 같다.

R<sup>6</sup>로 나타내어지는 각 기는, R<sup>5</sup>로 나타낸 각 기 외에, 아실기를 들 수 있다.

아실기로서는 포르밀기, 아세틸기, 벤조일기 등을 들 수 있다.

본 발명에서 사용되는 아조계 중합개시제는, 통상의 라디칼 중합에서 사용하는 아조계 중합개시제라면 특별히 제한은 없지만, 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'-아조비스(이소부티레이트)(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-메틸아미도노프로판)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'-아조비스(이소부티레이트)(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-메틸아미도노프로판)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 제한은 없지만, 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-t-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, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판설포산 나트륨, 6-아크릴아미드헥산산 등의 (메타)아크릴아미드계 모노머.

1-벤젠, 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 비닐리덴.

이 중에서도 바람직하게는 (메타)아크릴산 에스테르, 시클로알킬기 함유 불포화 모노머, 방향족 불포화 모노머(스티렌계 모노머), (메타)아크릴아미드계 모노머, (메타)아크릴로니트릴, 메틸 비닐 케톤이 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.

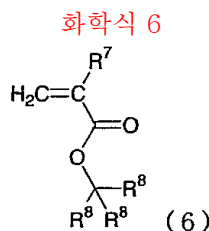
바람직한 시클로알킬기 함유 불포화 모노머로서는, (메타)아크릴산 시클로헥실, (메타)아크릴산 이소보르닐이 좋다. 특히 바람직하게는 메타크릴산 시클로헥실, 메타크릴산 이소보르닐이 좋다.

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<sup>7</sup>은 수소, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기를 나타낸다. R<sup>8</sup>은 상호 독립적으로 탄소수 4~20의 1가의 지환식(alicyclic) 탄화수소기 또는 그의 유도체 또는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기를 나타



내고, 또한 R<sup>8</sup>의 적어도 하나가 상기 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체인거나, 또는 어느 2개의 R<sup>8</sup>이 상호 결합하여, 각각이 결합하고 있는 탄소원자와 함께 탄소수 4~20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 형성하고, 나머지 R<sup>8</sup>이 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 탄소수 4~20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 나타낸다.]

R<sup>8</sup>에 있어서의 탄소수 4~20의 1가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체, 또는 적어도 하나가 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체인거나, 또는 어느 2개의 R<sup>1</sup>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<sup>2.6</sup>]데칸, 테트라시클로[6. 2. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]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, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1~4의 직쇄상, 분지상 또는 고리상 알킬기의 1종류 이상 또는 1개 이상으로 치환된 기 등을 들 수 있다.

또한, R<sup>8</sup>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, i-프로폭시기, n-부톡시기, 2-메틸프로폭시기, 1-메틸프로폭시기, t-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<sup>8</sup>의 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기 중, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기가 바람직하다.

화학식 6 중의 -C(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>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<sup>2.6</sup>]데카-8-일기, 8-에틸트리시클로[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]데카-8-일기, 4-메틸-테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-4-일기, 4-에틸-테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-4-일기, 1-(비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일)-1-메틸에틸기, 1-(트리시클로[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]데카-8-일)-1-메틸에틸기, 1-(테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-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<sup>2.6</sup>]데카-8-일)에틸기, 1,1-디(테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]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.

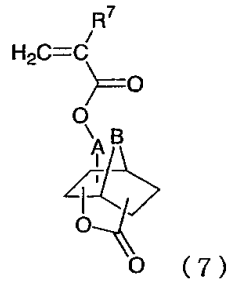
(메타)아크릴산 1-메틸-1-시클로펜틸에스테르, (메타)아크릴산 1-에틸-1-시클로펜틸에스테르, (메타)아크릴산 1-메틸-1-시클로헥실에스테르, (메타)아크릴산 1-에틸-1-시클로헥실에스테르, (메타)아크릴산 2-메틸아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산 2-메틸 3-히드록시아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산 2-에틸아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산 2-에틸 3-히드록시아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산 2-n-프로필-아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산 2-n-프로필 3-히드록시아다만탄-2-일 에스테르, (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<sup>2.6</sup>]데카-8-일 에스테르, (메타)아크릴산 8-에틸트리시클로[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]데카-8-일 에스테르, (메타)아크릴산 4-메틸 테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-4-일 에스테르, (메타)아크릴산 4-에

틸 테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-4-일 에스테르, (메타)아크릴산 1-(비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일)-1-메틸 에스테르, (메타)아크릴산 1-(트리시클로[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]데카-8-일)-1-메틸 에스테르, (메타)아크릴산 1-(테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-4-일)-1-메틸 에틸 에스테르, (메타)아크릴산 1-(아다만탄-1-일)-1-메틸 에틸 에스테르, (메타)아크릴산 1-(3-히드록시아다만탄-1-일)-1-메틸 에틸 에스테르, (메타)아크릴산 1,1-디시클로헥실 에틸 에스테르, (메타)아크릴산 1,1-디(비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일) 에틸 에스테르, (메타)아크릴산 1,1-디(트리시클로[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]데카-8-일) 에틸 에스테르, (메타)아크릴산 1,1-디(테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-4-일) 에틸 에스테르, (메타)아크릴산 1,1-디(아다만탄-1-일) 에틸 에스테르를 들 수 있다.

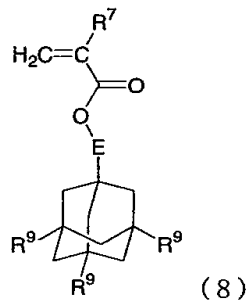
상기 화학식 6으로 표시되는 비닐 모노머 중에서 특히 적합한 단량체로서는, (메타)아크릴산 1-메틸-1-시클로펜틸 에스테르, (메타)아크릴산 1-에틸-1-시클로펜틸 에스테르, (메타)아크릴산 1-메틸-1-시클로헥실 에스테르, (메타)아크릴산 1-에틸-1-시클로헥실 에스테르, (메타)아크릴산 2-메틸아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산 2-에틸아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산 2-n-프로필아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산 2-이소프로필아다만탄-2-일 에스테르, (메타)아크릴산 1-(아다만탄-1-일)-1-메틸 에틸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

화학식 6으로 표시되는 비닐 모노머와 함께, 하기 화학식 7~화학식 13으로 표시되는 비닐 모노머도 들 수 있다.

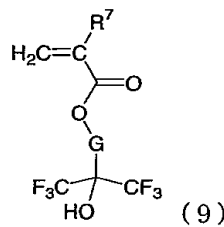
화학식 7



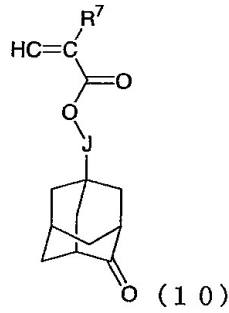
화학식 8



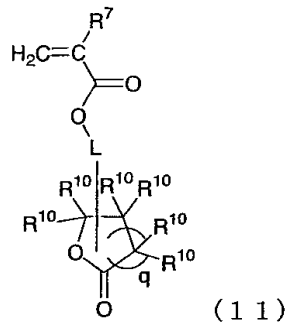
화학식 9



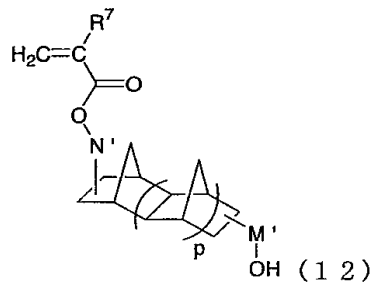
화학식 10



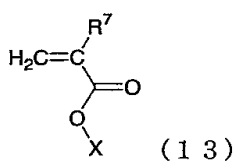
화학식 11



화학식 12



화학식 13



상기 화학식 7~13에 있어서, R<sup>7</sup>은 화학식 6에 있어서의 R<sup>7</sup>과 동일하다.

화학식 7에 있어서, A는 단일결합(single bond) 또는 탄소수 1~6의 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 모노 또는 디알킬렌글리콜기, 알킬렌에스테르기를 나타낸다. 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 시클로헥실렌기를 예시할 수 있다. B는 단일결합 또는 탄소수 1~3의 치환기를 가지고 있어도 되는 알킬렌기, 알킬옥시기, 산소원자를 나타낸다.

화학식 8에 있어서, E는 단일결합 또는 탄소수 1~3의 2가의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>9</sup>은 상호 독립적으로 수소원자, 시아노기, 카르복실기, -COOR<sup>c</sup>, 또는 -Y-R<sup>d</sup>를 나타내며, R<sup>c</sup>는 수소원자 또는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수 3~20의 치환식 알킬기, Y는 상호 독립적으로 단일결합 또는 탄소수 1~3의 2가의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>d</sup>는 상호 독립적으로 수소원자, 수소원자, 시아노기, 또는 -COOR<sup>e</sup>기를 나타낸다. 단, 적어도 하나의 R<sup>9</sup>이 수소원자는 아니다. E 및 Y로서는, 단일결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기를 들 수 있다.

또한, -COOR<sup>e</sup>기에 있어서의 R<sup>e</sup>로서는, 수소원자 또는 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 또는 탄소수 3~20의 지환식 알킬기를 나타낸다. 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기를 예시할 수 있다. 탄소수 3~20의 지환식 알킬기로서는, -C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>(n은 3~20의 정수)로 표시되는 시클로알킬기, 예를 들면, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등을, 또한, 다환형(polycyclic) 지환식 알킬기, 예를 들면 비시클로[2. 2. 1]헵틸기, 트리시클로[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]데실기, 테트라시클로[6. 2. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카닐기, 아다만틸기 등, 또는 직쇄상, 분지상 또는 고리상 알킬기의 1종류 이상 또는 1개 이상으로 시클로알킬기 또는 다환형 지환식 알킬기의 일부를 치환한 기 등을 들 수 있다.

화학식 9에 있어서, G는 단일결합, 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기 또는 탄소수 4~20의 지환식 탄화수소기, 알킬렌글리콜기, 알킬렌에스테르기를 나타낸다. 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 시클로헥실렌기 등을 들 수 있다.

화학식 10에 있어서, J는 단일결합, 탄소수 1~20의 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬렌기, 알킬렌글리콜기, 알킬렌에스테르기를 나타낸다.

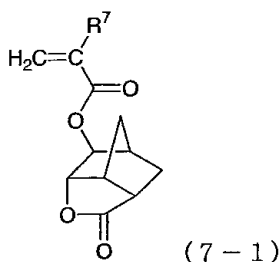
화학식 11에 있어서, L은 단일결합, 탄소수 1~20의 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬렌기, 알킬렌글리콜기, 알킬렌에스테르기를 나타내고, R<sup>10</sup>은 수소원자, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 분지상의 알킬기, 알콕시기, 히드록시알킬기, 탄소수 3~20의 2가의 지환식 탄화수소기 또는 그의 유도체를 형성한 것을 나타낸다. q는 1 또는 2이다.

화학식 12에 있어서, N', M'는 각각 독립하여 단일결합, 탄소수 1~20의 치환기를 가지고 있어도 되는 직쇄상, 분지상, 고리상의 알킬렌기, 알킬렌글리콜기, 알킬렌에스테르기를 나타낸다. 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 시클로헥실렌기 등을 들 수 있다. p는 0 또는 1이다.

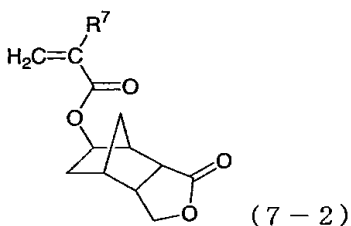
화학식 13에 있어서, X는 탄소수 7~20의 극성기(polar group)를 포함하지 않는 탄소 및 수소만으로 되는 다환형 지환식 탄화수소기를 나타낸다. 이러한 다환형 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들면, 비시클로[2. 2. 1]헵탄, 비시클로[2. 2. 2]옥탄, 트리시클로[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]데칸, 테트라시클로[4. 4. 0. 1<sup>2.6</sup>. 1<sup>7.10</sup>]도데칸, 테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]데칸 등의 시클로알칸류에 유래하는 지환족 고리로 되는 탄화수소기를 들 수 있다. 또한, 이들 지환족 고리는 치환기를 가지고 있어도 되고, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1~4의 직쇄상, 분지상 또는 고리상 알킬기의 1종류 이상 또는 1개 이상으로 치환된 것 등을 들 수 있다.

화학식 7로 표시되는 비닐 모노머로서는, 하기 화학식 7-1~7-7로 표시되는 비닐 모노머를 들 수 있다.

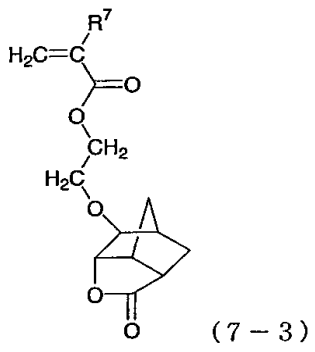
[화학식 7-1]



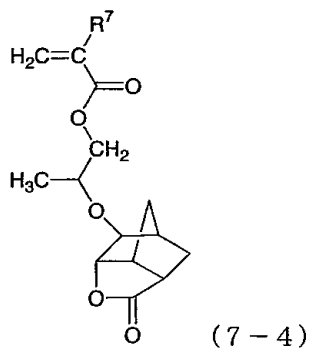
[화학식 7-2]



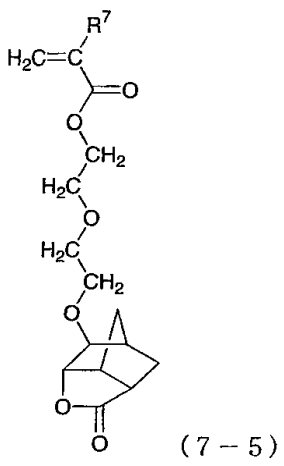
[화학식 7-3]



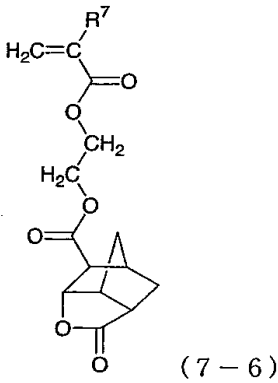
[화학식 7-4]



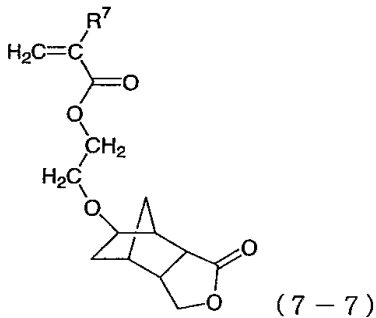
[화학식 7-5]



[화학식 7-6]



[화학식 7-7]



여기에서 R<sup>7</sup>은 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기, 히드록시메틸기 중 어느 하나이고, 또한 노르보르난의 교두(橋頭)에 해당하는 7번 위치가, 상기 메틸렌기 대신에 산소원자가 된 것도 바람직한 비닐 모노머로서 들 수 있다.

화학식 8로 표시되는 비닐 모노머 중에서 바람직한 비닐 모노머를 이하에 든다.

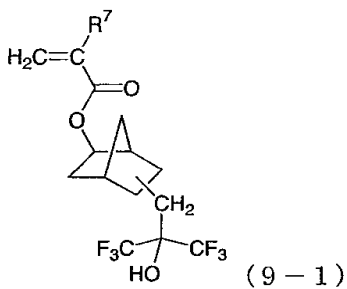
(메타)아크릴산 3-히드록시아다만탄에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디히드록시아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-시아노아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-카르복실아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-메톡시카르보닐아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디히드록시메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-히드록시메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-히드록시메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5-카르복실아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5-메톡시카르보닐아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디시아노아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-카르복실아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-메톡시카르보닐아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디카르복실아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실-5-메톡시카르보닐아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-메톡시카르보닐아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디메톡시카르보닐아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디히드록시-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-시아노-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-카르복실-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디히드록시메틸-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-히드록시메틸-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-히드록시메틸-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5-카르복실-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5-메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디시아노-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-카르복실-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실-5-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디카르복실-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실-5-메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-메톡시카르보닐-5-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메

타)아크릴산 3-히드록시-5-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디히드록시-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-시아노-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-카르복실-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디히드록시메틸-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-히드록시메틸-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-히드록시메틸-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5-카르복실-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5-메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디시아노-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-카르복실-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5-메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실-5-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디카르복실-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실-5-메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-메톡시카르보닐-5-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디메톡시카르보닐-7-메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5,7-디메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5,7-디메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5,7-디메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실-5,7-디메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-메톡시카르보닐-5,7-디메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5,7-디메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5,7-디메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5,7-디메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실-5,7-디메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-메톡시카르보닐-5,7-디메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르 등을 들 수 있다.

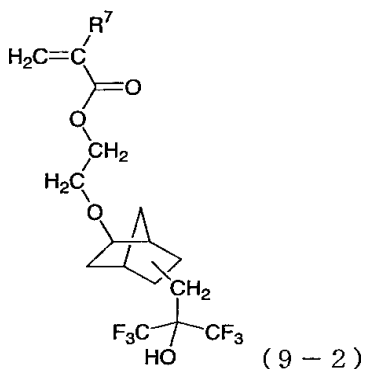
화학식 8로 표시되는 비닐 모노머 중에서, 특히 적합한 비닐 모노머로서는, (메타)아크릴산 3-히드록시아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디히드록시아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복시아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3,5-디히드록시-7-메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5,7-디메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실-5,7-디메틸아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시-5,7-디메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-히드록시메틸-5,7-디메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-시아노-5,7-디메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산 3-카르복실-5,7-디메틸아다만탄-1-일 메틸에스테르 등을 들 수 있다.

화학식 9로 표시되는 비닐 모노머 중에서, 특히 적합한 비닐 모노머로서는, 하기 화학식 9-1~화학식 9-8로 표시되는 비닐 모노머를 들 수 있다.

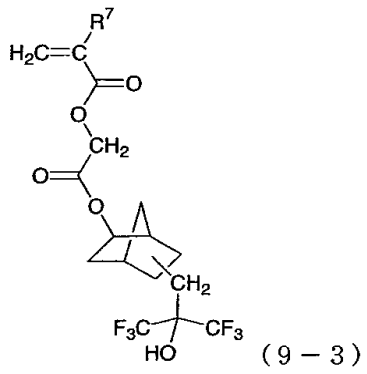
[화학식 9-1]



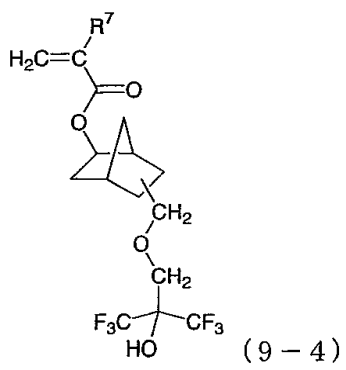
[화학식 9-2]



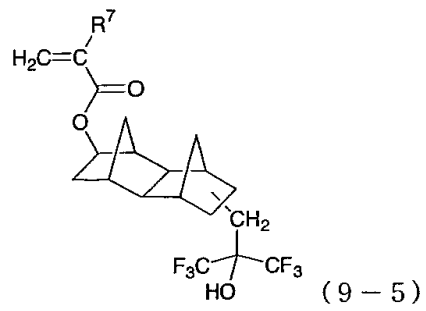
[화학식 9-3]



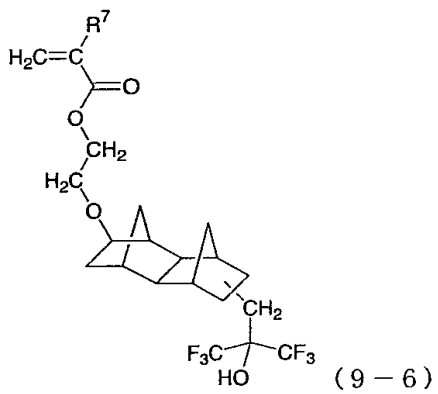
[화학식 9-4]



[화학식 9-5]

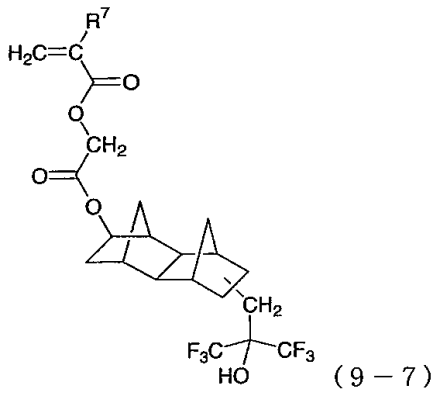


[화학식 9-6]

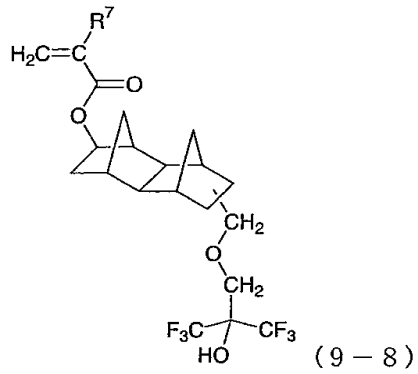




[화학식 9-7]



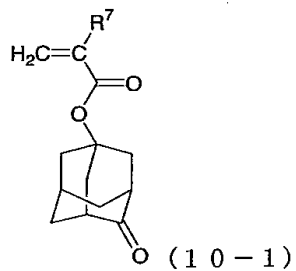
[화학식 9-8]



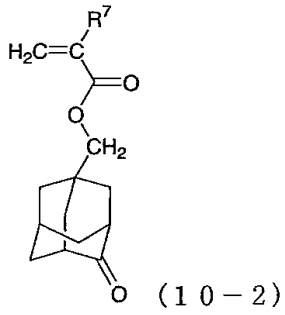
상기 화학식에 있어서,  $\text{R}^7$ 은 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기 중 어느 하나이고, 또한 노르보르난의 교두에 해당하는 7번 위치가, 상기 메틸렌기 대신에 산소원자가 된 것도 바람직한 비닐 모노머로서 들 수 있다.

화학식 10으로 표시되는 비닐 모노머 중에서, 특히 적합한 비닐 모노머로서는, 하기 화학식 10-1~화학식 10-4로 표시되는 비닐 모노머를 들 수 있다.

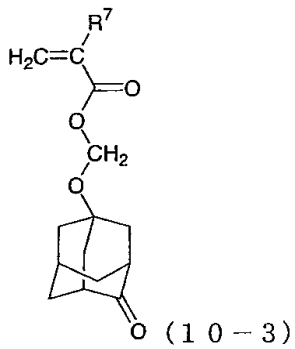
[화학식 10-1]



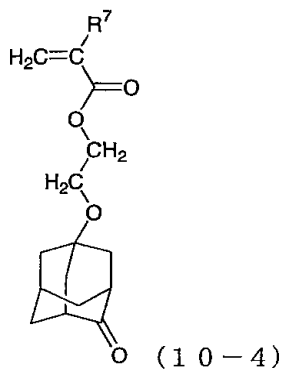
[화학식 10-2]



[화학식 10-3]



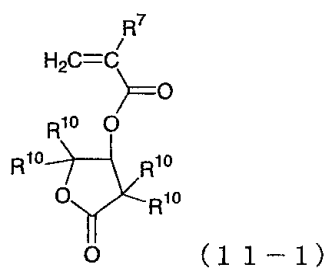
[화학식 10-4]



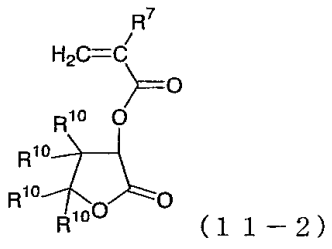
상기 화학식에 있어서, R<sup>7</sup>은 수소원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기 또는 히드록시메틸기 중 어느 하나이다.

화학식 11로 표시되는 비닐 모노머 중에서, 특히 적합한 비닐 모노머로서는, 하기 화학식 11-1~ 화학식 11-15로 표시되는 비닐 모노머를 들 수 있다.

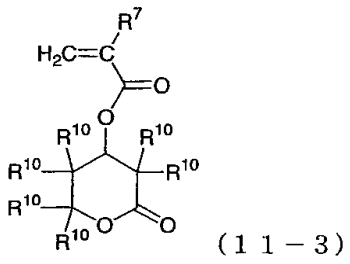
[화학식 11-1]



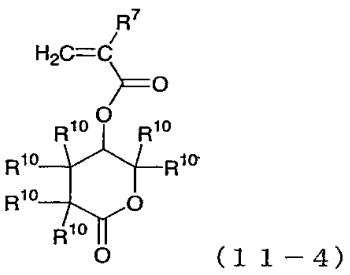
[화학식 11-2]



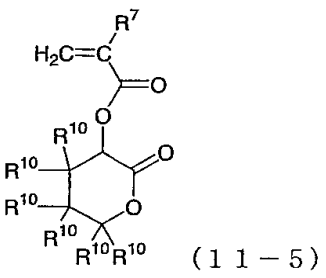
[화학식 11-3]



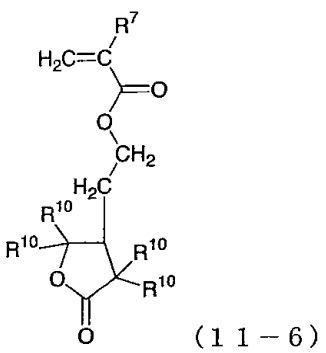
[화학식 11-4]



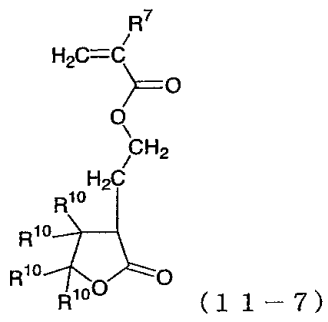
[화학식 11-5]



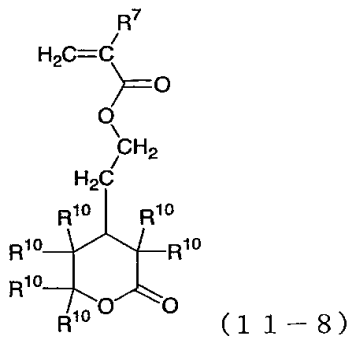
[화학식 11-6]



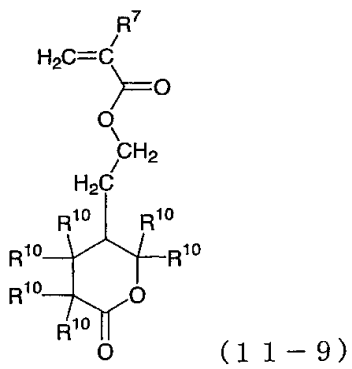
[화학식 11-7]



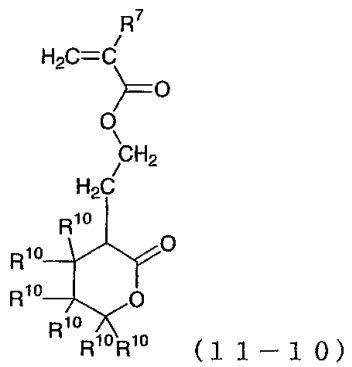
[화학식 11-8]



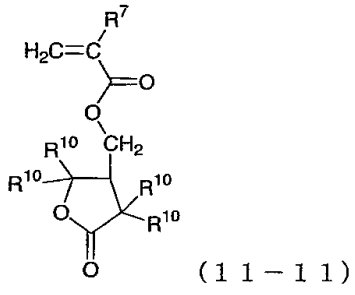
[화학식 11-9]



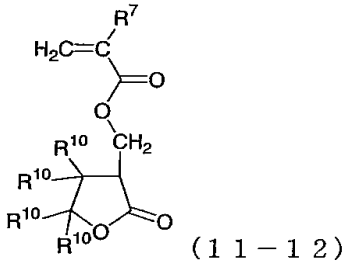
[화학식 11-10]



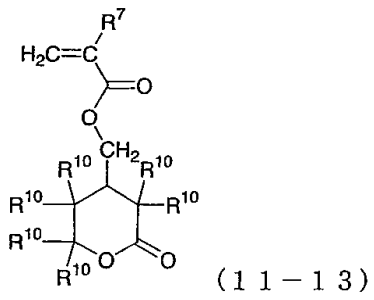
[화학식 11-11]



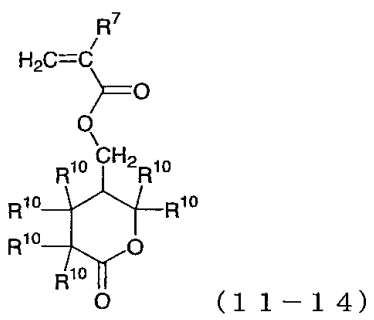
[화학식 11-12]



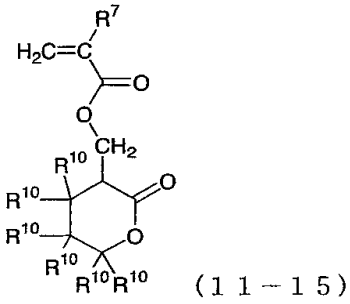
[화학식 11-13]



[화학식 11-14]



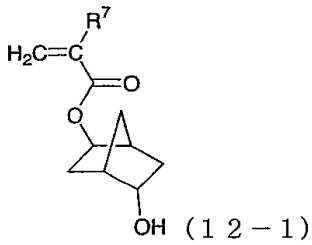
[화학식 11-15]



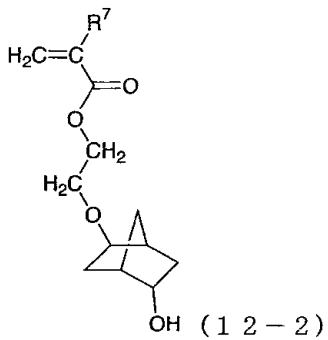
상기 화학식에 있어서, R<sup>10</sup>의 바람직한 구체예로서는, 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 시클로헥실기, 노르보르닐기, 아다만틸기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 히드록시메틸기, 히드록시에틸기 등을 들 수 있다.

화학식 12로 표시되는 비닐 모노머 중에서, 특히 적합한 비닐 모노머로서는, 하기 화학식 12-1~화학식 12-12로 표시되는 비닐 모노머를 들 수 있다.

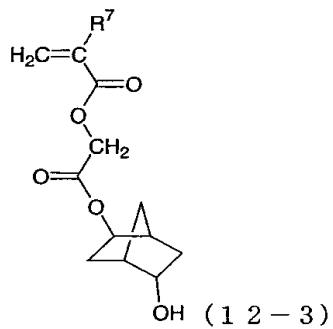
[화학식 12-1]



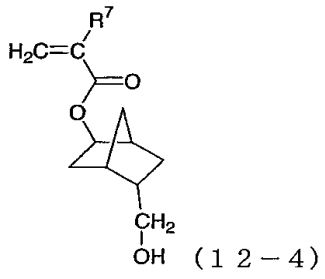
[화학식 12-2]



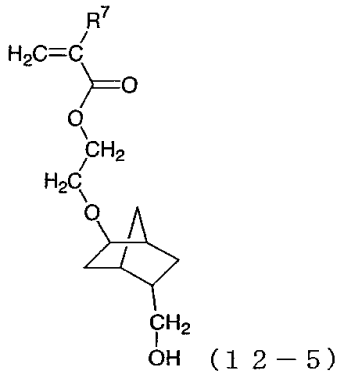
[화학식 12-3]



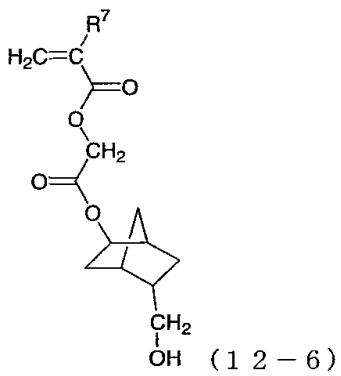
[화학식 12-4]



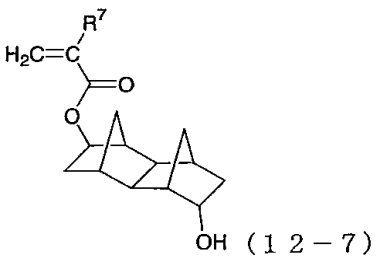
[화학식 12-5]



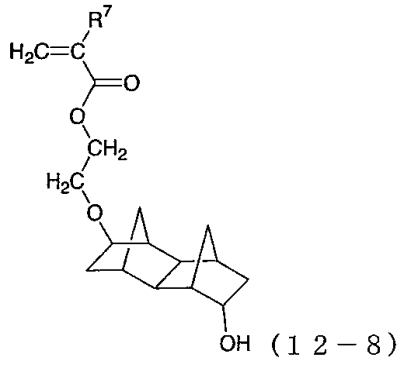
[화학식 12-6]



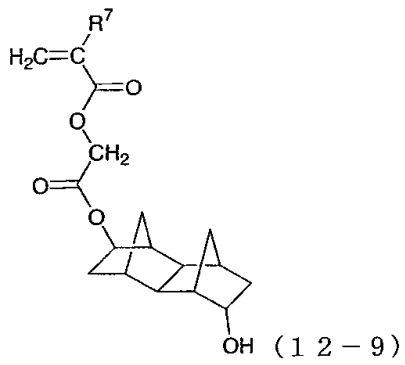
[화학식 12-7]



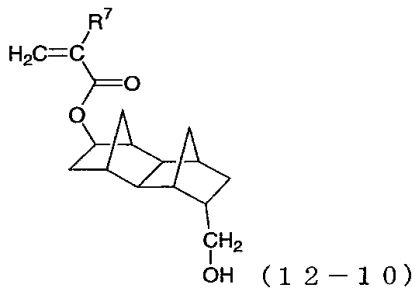
[화학식 12-8]



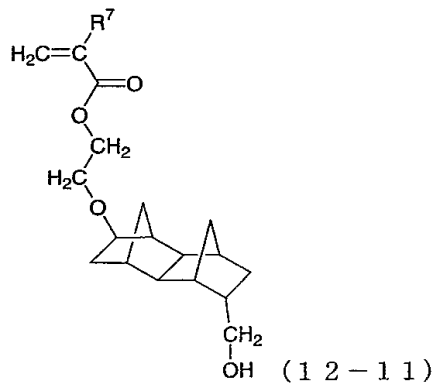
[화학식 12-9]



[화학식 12-10]

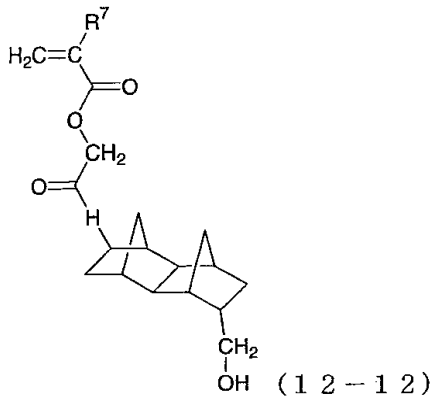


[화학식 12-11]



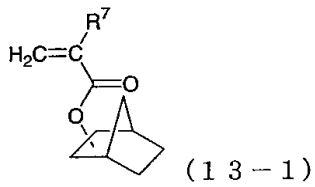
[화학식 12-12]



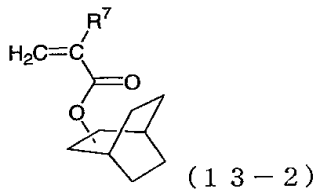


화학식 13으로 표시되는 비닐 모노머 중에서, 특히 적합한 비닐 모노머로서는, 하기 화학식 13-1~화학식 13-12로 표시되는 비닐 모노머를 들 수 있다. 또한 이들은 단독으로도, 2종류 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

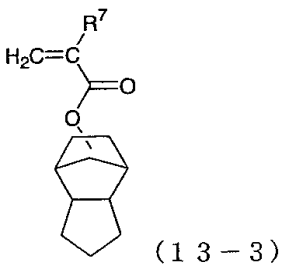
[화학식 13-1]



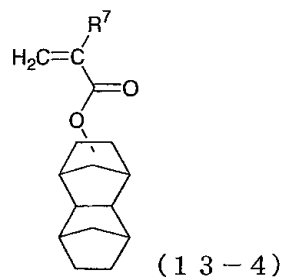
[화학식 13-2]



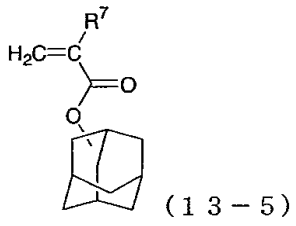
[화학식 13-3]



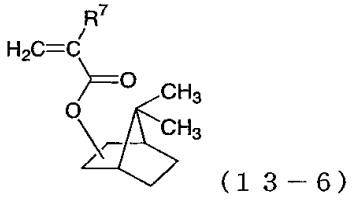
[화학식 13-4]



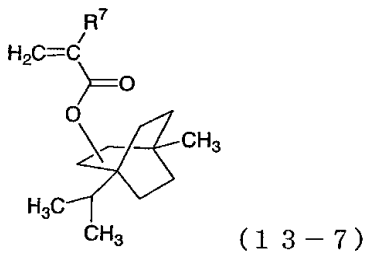
[화학식 13-5]



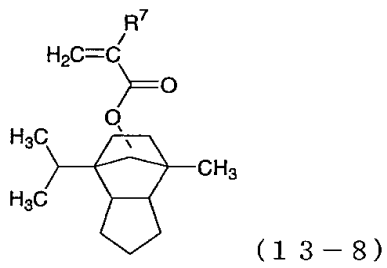
[화학식 13-6]



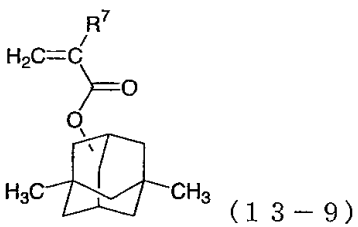
[화학식 13-7]



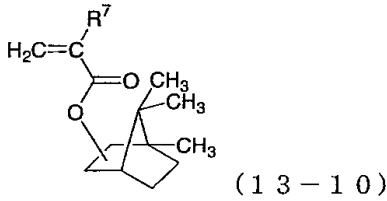
[화학식 13-8]



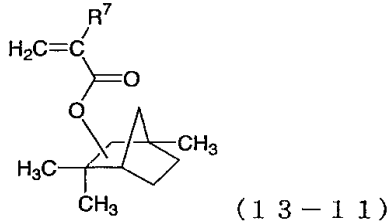
[화학식 13-9]



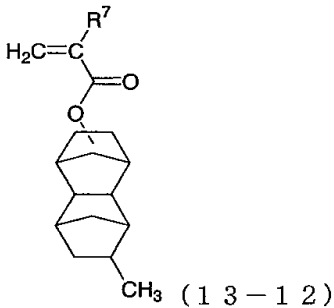
[화학식 13-10]



[화학식 13-11]



[화학식 13-12]



상기에서 예로 든 비닐 모노머 외에 추가로 하기의 비닐 모노머를 포함할 수 있다.

다른 비닐 모노머로서는, 예를 들면 (메타)아크릴산 히드록시메틸에스테르, 1-(메타)아크릴산-2-히드록시메틸에스테르, (메타)아크릴산, (메타)아크릴산-5(6)-히드록시비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-9(10)-히드록시테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-4-일, (메타)아크릴산 카르복실메틸에스테르, (메타)아크릴산-2-카르복실에틸에스테르, (메타)아크릴산-3-카르복시아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산-5(6)-카르복시비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-9(10)-카르복시테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-4-일 에스테르, (메타)아크릴산 시아노메틸에스테르, 1-(메타)아크릴산-2-시아노에틸에스테르, (메타)아크릴산-3-시아노아다만탄-1-일, (메타)아크릴산-5(6)-시아노비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-9(10)-시아노테트라시클로[6. 2. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>]도데카-4-일 에스테르, (메타)아크릴산 메틸에스테르, (메타)아크릴산 에틸에스테르, (메타)아크릴산 아다만탄-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일 에스테르, (메타)아크릴산-7,7-디메틸비시클로[2. 2. 1]헵타-1-일 에스테르, (메타)아크릴산 트리시클로[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]데카-8-일 에스테르, (메타)아크릴산-7-옥소-6-옥사-비시클로[3. 2. 1]옥타-4-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-메톡시카르보닐-7-옥소-6-옥사비시클로[3. 2. 1]옥타-4-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-옥소테트라히드로피란-4-일 에스테르, (메타)아크릴산-4-메틸-2-옥소테트라히드로피란-4-일 에스테르, (메타)아크릴산-5-옥소테트라히드로피란-3-일 에스테르, (메타)아크릴산-2,2-디메틸-5-옥소테트라히드로푸란-3-일 에스테르, (메타)아크릴산-4,4-디메틸-5-옥소테트라히드로푸란-3-일 에스테르, (메타)아크릴산-2-옥소테트라히드로푸란-3-일 에스테르, (메타)아크릴산-4,4-디메틸-2-옥소테트라히드로푸란-3-일 에스테르, (메타)아크릴산-5,5-디메틸-2-옥소테트라히드로푸란-3-일 에스테르, (메타)아크릴산-5-옥소테트라히드로푸란-2-일 메틸에스테르, (메타)아크릴산-3,3-디메틸-5-옥소테트라히드로푸란-2-일 메틸에스테르, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, 크로톤 아미드(crotonic amide), 말레인 아미드(maleic amide), 푸마린 아미드(fumaric amide), 메사콘 아미드(mesaconic amide), 시트라콘 아미드(citraconic amide), 이타콘 아미드(itaconic amide) 등; 메틸렌 글리콜 디(메타)아크릴레이트,

에틸렌 클리콜 디(메타)아크릴레이트, 2,5-디메틸-2,5-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 1,2-아다만탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,3-아다만탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,4-아다만탄디올 디(메타)아크릴레이트, 트리시클로데카닐디메틸올 디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

화학식 6~화학식 13으로 표시되는 비닐 모노머의 적어도 하나 이상을, 본 발명의 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제를 사용하여 중합함으로써, 단시간에 고수율로, 정밀한 분자량 및 분자량분포( $PD=M_w/M_n$ )로 제어된 산해리성기 함유 수지를 제조할 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 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물을 혼합하여, 비닐 모노머를 중합할 수 있다. 상세하게는 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물의 혼합물에 의해, 비닐 모노머를 중합함으로써 리빙 라디칼 폴리머를 제조하는 방법, 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 아조계 중합개시제 및 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물의 혼합물에 의해, 비닐 모노머를 중합함으로써 리빙 라디칼 폴리머를 제조하는 방법을 들 수 있다.

본 발명에서 사용되는 디텔롤라이드화합물은, 공지의 디텔롤라이드화합물, 일반적인 제조방법 등에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다. 제조방법으로는, 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, 공지의 디스티빈화합물, 일반적인 제조방법 등에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다. 제조방법으로는, 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, 공지의 디비스무틴화합물, 일반적인 제조방법 등에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다. 제조방법으로는, 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'-비비스모란 등을 들 수 있다.

화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제, 필요에 따라, 아조계 중합개시제의 혼합물에, 추가로 디텔롤라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 적어도 1종류의 화합물을 혼합하는 것 이외에는, 상기 리빙 라디칼 폴리머의 제조방법과 동일하다.

상기 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제와 디텔루라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물의 사용량으로서는, 통상, 화학식 2로 표시되는 리빙 라디칼 중합개시제 1 mol에 대해, 디텔루라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 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 분자량분포제어를 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 안티몬화합물의 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( $PD=M_w/M_n$ )는 1.05~1.50 사이에서 제어된다. 더욱이, 분자량 분포 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.

본 발명에서 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머의 성장 말단은, 반응성이 높은 유기 스티바닐기(organostibanyl group)인 것이 확인되어 있다. 따라서, 유기 안티몬화합물을 리빙 라디칼 중합에 사용함으로써 종래의 리빙 라디칼 중합으로 얻어지는 리빙 라디칼 폴리머 보다도 말단을 다른 관능기로 변환하는 것이 용이하다. 또한, 디텔루라이드화합물, 디스티빈화합물 및 디비스무틴화합물로부터 선택되는 적어도 1종류의 화합물을 사용한 경우, 성장 말단은 유기 텔라닐기(organotellanyl group), 유기 스티바닐기(organostibanyl group), 유기 비스무타닐기(organobismuthanyl group)이다.

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 안티몬이 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 디텔루라이드화합물 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 알루미나, 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 용액상태에서의 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. 또한, 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<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]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-시

클로헥실페닐디페닐설포늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄 N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 4-시클로헥실페닐디페닐설포늄 캄포설포네이트, 4-t-부틸페닐디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 4-t-부틸페닐디페닐설포늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 4-t-부틸페닐디페닐설포늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 4-t-부틸페닐디페닐설포늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 4-t-부틸페닐디페닐설포늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 4-t-부틸페닐디페닐설포늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 4-t-부틸페닐디페닐설포늄 캄포설포네이트, 트리(4-t-부틸페닐)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리(4-t-부틸페닐)설포늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 트리(4-t-부틸페닐)설포늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 트리(4-t-부틸페닐)설포늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 트리(4-t-부틸페닐)설포늄 2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 트리(4-t-부틸페닐)설포늄 N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 트리(4-t-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<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 디페닐요오드늄 N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 디페닐요오드늄 캄포설포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오드늄 트리플루오로메탄설포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오드늄 노나플루오로-n-부탄설포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오드늄 퍼플루오로-n-옥탄설포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오드늄-2-비시클로[2. 2. 1]헵트-2-일-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오드늄-2-(3-테트라시클로[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]도데카닐)-1,1-디플루오로에탄설포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오드늄-N,N-비스(노나플루오로-n-부탄설포닐)이미데이트, 비스(4-t-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<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]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)테트라히드로티오페늄-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<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]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-(퍼플루오로-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<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]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-(퍼플루오로-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<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]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 산발생제는 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합해서 사용할 수 있다.

감방사선성 산발생제의 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 산발생제의 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



이하에 참고예, 실시예, 시험예를 들어, 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 조금도 이것에 한정되는 것은 아니다.

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

### 실시예

유기 안티몬화합물 및 리빙 라디칼 폴리머의 동정(identification)

유기 안티몬화합물,  $^1\text{H-NMR}$  및 MS의 측정결과로부터 동정하였다. 또한, 리빙 라디칼 폴리머의 분자량 및 분자량분포는, GPC(겔침투크로마토그래피(gel permeation chromatography))를 이용해서 구하였다. 사용한 측정기는 이하와 같다.

$^1\text{H-NMR}$ : Varian Gemini 2000 (300MHz for  $^1\text{H}$ )

H), JEOL JNM-A400 (400MHz for  $^1\text{H}$ )

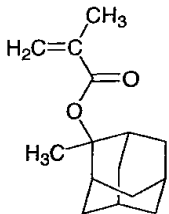
$^{13}\text{C-NMR}$ : Varian Gemini 2000, JEOL JNM-A400

MS (HRMS): JEOL JMS-300

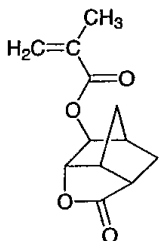
분자량 및 분자량분포: 액체 크로마토그래프 Shimadzu LC-10(칼럼: Shodex K-804L+K-805L, 폴리스티렌 스탠다드: TOSOH TSK Standard, 폴리메타크릴산 메틸 스탠다드: Shodex Standard M-75)

또한, 실시예 85 및 실시예 86에서 사용한 아다만탄계 모노머 MADM 및 노르보르넨계 모노머 NBLM은, 하기의 구조식을 나타낸다.

아다만탄계 모노머 MADM



노르보르넨계 모노머 NBLM



합성에 1 트리메틸스티마닐 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°C에서 천천히 적하한다(40분간). 그

다음 1.5시간 실온에서 교반하였다. 부제(副製)된 염을 여과 분별하고 용매를 농축 후, 감압하(20-30°C, 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, 5

69

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.64 (s, 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ); 26.57

합성에 2 디메틸스티바닐 브로마이드의 합성

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, 84

3, 768, 517

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.58 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 8.61

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_2\text{H}_6\text{BrSb (M)}^+$ , 229.

8691; Found 229.8663.

합성에 3 (디메틸 디텔루라이드)

금속 텔루르(metallic tellurium)[Aldrich제, 상품명: Tellurium(-40 mesh)] 3.19 g(25 mmol)을 THF 25 ml에 현탁시키고, 메틸리튬(간토 가가쿠 가부시카가이사제, 디에틸에테르용액) 25 ml(28.5 mmol)를 0°C에서 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 무수 황산나트륨으로 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  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Te}_2 (\text{M})^+$ , 289

.8594; Found 289.8593

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 2.67 (s, 6H)

합성에 4 (테트라메틸디스티빈)

마그네슘(플레이크상(flaky)) 465 mg(19.4 mmol)을 THF 25 ml에 현탁시키고, 합성에 2에서 제조한 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 탈휘(脫揮)한 헥산 20 ml를 첨가하여, 용해한 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.  $^1\text{H-NMR}$ 로부터 테트라메틸디스티빈인 것을 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.98 (s)

실시에 1 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸의 합성

이소부티르산 에틸 3.48 g(30 mmol)을 THF 50 ml에 첨가하여  $-78^\circ\text{C}$ 로 냉각하고, 여기에 리튬 이소프로필아미드(Aldrich제, 2.0 M 헵탄·THF·에틸벤젠용액) 16.5 ml(33 mmol)를 천천히 적하하였다(10분간). 이 반응액을  $-78^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 교반하였다(1시간). 이 용액에 디메틸스티바닐 브로마이드 6.9 g(29.8 mmol)을  $0^\circ\text{C}$ 에서 첨가하고, 그 다음 2시간 실온에서 교반하였다. 반응종료 후, 감압하에서 용매를 농축하고, 계속해서 감압 증류하여 무색 유상물 3.98 g(수율 50.0%)을 얻었다. b.p.  $53-55^\circ\text{C}/1.6-1.8$  mmHg, MS(HRMS),  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

IR (neat) 2980, 2909, 2864, 1697, 1468, 13

84, 1252, 1136, 1032, 770, 515

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.76 (s, 6H,  $\text{SbMe}_2$ ), 1.

26 (t,  $J=7.2$ Hz, 3H), 1.43 (s, 6H), 4.11 (q,  $J=7.$

2Hz, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $-1.51$ ,  $14.89$ ,  $23.59$ ,

$31.56$ ,  $59.84$ ,  $176.67$

HRMS (CI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Sb}$  (M+H)<sup>+</sup>, 2

$67.0345$ ; Found  $267.0362$

실시에 2 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴의 합성

이소부티로니트릴 2.07 g(30 mmol)을 THF 50 ml에 첨가하여  $-78^\circ\text{C}$ 로 냉각하고, 여기에 리튬 이소프로필아미드(Aldrich제, 2.0 M 헵탄·THF·에틸벤젠용액) 16.5 ml(33 mmol)를 천천히 적하하였다(15분간). 이 반응액을  $-78^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 교반하였다(1시간). 이 용액에 디메틸스티바닐 브로마이드 6.9 g(29.8 mmol)을  $0^\circ\text{C}$ 에서 첨가하고, 그 다음 2시간 실온에서 교반하였다. 반응종료 후, 감압하에서 용매를 농축하고, 계속해서 감압 증류하여 무색 유상물 2.3 g(수율 35.0%)을 얻었다. b. p.  $55-57^\circ\text{C}/3$  mmHg, MS(HRMS),  $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

IR (Nujol) 2860, 2206, 1713, 1452, 1371, 1

211, 1121, 1016, 933, 775, 721, 665, 517

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 0.95 (s, 6H,  $\text{SbMe}_2$ ), 1.

50 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $-0.43$ ,  $14.51$ ,  $25.22$ ,

$126.11$

HRMS (EI)  $m/z$ : Calcd for  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NSb}$  (M)<sup>+</sup>, 219.

$0008$ ; Found  $219.0028$ .

실시에 3 (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠의 합성

트리메틸스티바닐 브로마이드 9.8 g(30 mmol)을 액체 암모니아 100 ml에 현탁시켜,  $-78^\circ\text{C}$ 로 냉각하고, 여기에 금속나트륨 2.87 g(125 mmol)을 천천히 첨가한다(10분간). 이 반응액을  $-78^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 교반하고(1시간), 이어서 브롬화 암

모늄 2.94 g(30 mmol)을 천천히 첨가하였다. 1시간 교반한 후, 용매를 증류 제거하고, 이어서 THF 100 ml를 첨가하였다. 이 반응액에 (1-브로모에틸)벤젠 6.11 g(33 mmol)을 첨가하고 0°C에서 4시간 교반하였다. 반응종료 후, 감압하에서 용매를 농축하고, 계속해서 감압 증류하여 무색 유상물 3.28 g(수율 43%)을 얻었다. b. p. 53-57°C/1.3 mmHg) MS(HRMS), <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR에 의해 목적물인 것을 확인하였다.

IR (neat) 2980, 2903, 2864, 1599, 1491, 1450, 1375, 1202, 1013, 764, 698, 665, 515  
<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.53 & 0.63 (s, 6H, SbMe<sub>2</sub>), 1.60 (d, J=7.2 Hz, 3H), 2.99 (q, J=7.2 Hz, 1H), 7.02-7.06 (m, 3H)  
<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) -2.62, -2.09, 18.79, 29.78, 124.78, 126.45, 128.35, 146.51  
 HRMS (EI) m/z : Calcd for C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>Sb (M)<sup>+</sup>, 256.0212; Found. 256.0207

실시예 4

질소 치환한 글로브 박스(glove box) 내에서, 스티렌 1.04 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)을 100°C에서 48시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌(수율 82%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=7700, PD=1.14였다.

실시예 5~9

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg (0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(오즈카 가가쿠 가부시키키가이사제, 상품명: AIBN, 이하 동일) 8.21 mg (0.05 mmol)을 표 1에 기재된 대로 반응시켰다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 250 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]

	스티렌 (mmol)	반응조건 (°C/h)	수율 (%)	Mn	PD
실시예 5	10	60/19	99	8700	1.17
실시예 6	20	60/24	99	15800	1.22
실시예 7	50	60/36	80	24800	1.15
실시예 8	70	60/36	76	41200	1.16
실시예 9	100	60/36	65	49400	1.23

실시예 10

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌 1.04 g(10 mmol)과 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴 22.0 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 14시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌(수율 95%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=9000, PD=1.17이었다.

#### 실시예 11

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌 1.04 g(10 mmol)과 실시예 3에서 합성한 (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠 25.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 16.42 mg(0.10 mmol)을 60°C에서 13시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌(수율 99%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=9300, PD=1.22였다.

#### 실시예 12

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아크릴산 n-부틸[stabilized with Hydroquinone methyl ether(MEHQ)] 1.28 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.93 mg(0.03 mmol)을 60°C에서 1시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리아크릴산 n-부틸(수율 96%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=12400, PD=1.13이었다.

#### 실시예 13

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸[(stabilized with Hydroquinone(HQ))] 1.00 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.93 mg(0.03 mmol)을 60°C에서 4시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 100%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=11000, PD=1.24였다.

#### 실시예 14

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(stabilized with HQ) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴 22.0 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 16.42 mg(0.10 mmol)을 60°C에서 4시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 99%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=12700, PD=1.25였다.

#### 실시예 15

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(stabilized with HQ) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 3에서 합성한 (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠 25.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 2시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 92%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=10700, PD=1.21이었다.

## 실시에 16

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N-이소프로필아크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 1.13 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 12시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 N-이소프로필아크릴아미드(수율 99%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=15600$ ,  $PD=1.07$ 이었다.

## 실시에 17

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N-이소프로필아크릴아미드(상기와 동일) 3.39 g(50 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 12시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 N-이소프로필아크릴아미드(수율 99%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=34200$ ,  $PD=1.20$ 이었다.

## 실시에 18

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아크릴로니트릴(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 0.53 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)과 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1.35 ml를 60°C에서 6시간 교반하였다. 반응종료 후, 용매 및 남은 모노머를 진공 펌프를 사용하여 감압하에서 증류 제거함으로써 폴리아크릴로니트릴(수율 98%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=17600$ ,  $PD=1.14$ 이었다.

## 실시에 19

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 1.11 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 0.5시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 99%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=10800$ ,  $PD=1.14$ 이었다.

## 실시에 20

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 3.33 g(30 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 0.7시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 99%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=30600$ ,  $PD=1.21$ 이었다.

## 실시에 21

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 5.55 g(50 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 1시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 99%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=38100$ ,  $PD=1.26$ 이었다.

#### 실시에 22

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 초산비닐(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 0.22 g(2.5 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 2.00 mg(0.0125 mmol)을 60°C에서 5시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 초산비닐(수율 92%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=2800$ ,  $PD=1.26$ 이었다.

#### 실시에 23

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌 0.686 g(6.6 mmol), 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 0.33 g(3.3 mmol), 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 15시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 3 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-r-메타크릴산 메틸)의 랜덤 공중합체 0.94 g(수율: 92.5%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=12000$ ,  $PD=1.18$ 이었다.

#### 실시에 24

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌 0.52 g(5.0 mmol), 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 0.50 g(5.0 mmol), 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 15시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 3 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-r-메타크릴산 메틸)의 랜덤 공중합체 0.92 g(수율: 90.2%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=13500$ ,  $PD=1.16$ 이었다.

#### 실시에 25

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌 0.343 g(3.3 mmol), 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 0.66 g(6.6 mmol), 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 15시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 3 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-r-메타크릴산 메틸)의 랜덤 공중합체 0.91 g(수율: 91.0%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=12800$ ,  $PD=1.17$ 이었다.

#### 실시에 26

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 0.50 g(5.0 mmol), 1-비닐-2-피롤리돈 0.555 g(5.0 mmol), 실시예 1에서 합성한 에틸 2-디메틸스티바닐-2-메틸-프로피오네이트 26.7 mg(0.10 mmol) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 27시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 3 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(메타크릴산 메틸-r-1-비닐-2-피롤리돈)의 랜덤 공중합체 0.88 g(수율: 81.9%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=15200$ ,  $PD=1.23$ 이었다.

#### 실시에 27

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌 0.52 g(5.0 mmol), 1-비닐-2-피롤리돈 0.555 g(5.0 mmol), 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol) 및 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 15시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 3 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-r-1-비닐-2-피롤리돈)의 랜덤 공중합체 0.93 g(수율: 88.2%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=18300, PD=1.15였다.

#### 실시예 28

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌 1.04 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 53.4 mg(0.20 mmol)을 110°C에서 24시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌 매크로이니시에이터 (polystyrene macroinitiator)를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=4400, PD=1.05였다.

#### 실시예 29

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈 0.64 g(5.7 mmol), 실시예 28에서 합성한 폴리스티렌 매크로이니시에이터 0.23 g(0.05 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 2.3 mg(0.014 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 8시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 디에틸에테르 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-b-1-비닐-2-피롤리돈)의 블록 공중합체를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=27100, PD=1.05였다.

#### 실시예 30

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 2.00 g(20 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 106.8 mg(0.40 mmol)을 100°C에서 48시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸 매크로이니시에이터를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=4700, PD=1.27이었다.

#### 실시예 31

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈 0.50 g(4.4 mmol), 실시예 30에서 합성한 폴리메타크릴산 메틸 매크로이니시에이터 0.19 g(0.04 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 1.8 mg(0.011 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 8시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(메타크릴산 메틸-b-1-비닐-2-피롤리돈)의 블록 공중합체를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=20500, PD=1.30이었다.

#### 실시예 32

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)을 100°C에서 48시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 77%)을 얻었다.



GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=8,800$ ,  $PD=1.31$ 이었다.

#### 실시에 33

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티 바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 3.29 mg(0.02 mmol)을 60°C에서 4시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 99%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=9,000$ ,  $PD=1.23$ 이었다.

#### 실시에 34

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티 바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.2 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 3.5시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 92%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=10,000$ ,  $PD=1.30$ 이었다.

#### 실시에 35

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티 바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 16.42 mg(0.10 mmol)을 60°C에서 3.5시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 94%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=9,600$ ,  $PD=1.32$ 였다.

#### 실시에 36

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 2.00 g(20 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티 바닐-2-메틸프로피온산 에틸 53.4 mg(0.20 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 16.4 mg(0.10 mmol)과 톨루엔 2 g(와코 준야쿠 고교 가부시기가이샤제)을 60°C에서 20시간 교반하였다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 4 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 100%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=12,700$ ,  $PD=1.24$ 였다.

#### 실시에 37

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티 바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.2 mg(0.05 mmol)과 포발(POVAL)(닛폰 고세이 가가쿠 가부시기가이샤제, 비누화도(saponification degree) 88%, 상품명: GH-17) 9 mg과 질소 버블링(nitrogen bubbling)에 의해 충분히 탈기(脫氣)한 증류수 3 g으로 되는 혼합액을 조제하여, 120초간 초음파를 조사하여 균일 분산하였다. 분산액을 60°C에서 20시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 94%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=9,700$ ,  $PD=1.29$ 였다.

#### 실시에 38

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 합성예 4에서 합성한 테트라메틸디스티빈 30.3 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 3.29 mg(0.02 mmol)을 60°C에서 14시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 3 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 85%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=8,100$ ,  $PD=1.07$ 이었다.

#### 실시예 39

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 2.00 g(20 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 53.4 mg(0.20 mmol)과 합성예 3에서 합성한 디메틸 디텔롤라이드 28.5 mg(0.10 mmol)과 톨루엔 2 g(상기와 동일)을 90°C에서 48시간 교반하였다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 4 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 95%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=10,600$ ,  $PD=1.08$ 이었다.

#### 실시예 40

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 2.00 g(20 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 53.4 mg(0.20 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 16.4 mg(0.10 mmol)과 합성예 3에서 합성한 디메틸 디텔롤라이드 28.5 mg(0.10 mmol)과 톨루엔 2 g(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제)을 60°C에서 20시간 교반하였다. 반응종료 후, 테트라히드로푸란 4 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 100%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=12,500$ ,  $PD=1.08$ 이었다.

#### 실시예 41

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.2 mg(0.05 mmol)과 합성예 3에서 합성한 디메틸 디텔롤라이드 14.3 mg(0.05 mmol)과 포탈(상기와 동일) 9 mg과 질소 버블링에 의해 충분히 탈기한 증류수 3 g으로 되는 혼합액을 조제하여, 120초간 초음파를 조사하여 균일하게 분산하였다. 분산액을 60°C에서 20시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 10 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 94%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=10,200$ ,  $PD=1.28$ 이었다.

#### 실시예 42

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴 22.0 mg(0.10 mmol)을 100°C에서 24시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 99%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=8,300$ ,  $PD=1.50$ 이었다.

#### 실시예 43

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴 22.0 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.2 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 3.5시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 86%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=12,100, PD=1.37이었다.

#### 실시예 44

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 3에서 합성한 (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠 25.7 mg(0.10 mmol)을 100°C에서 24시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 84%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=9,400, PD=1.21이었다.

#### 실시예 45

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 1.00 g(10 mmol)과 실시예 3에서 합성한 (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠 25.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 16.42 mg(0.10 mmol)을 60°C에서 1.5시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리메타크릴산 메틸(수율 95%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=11,600, PD=1.21이었다.

#### 실시예 46

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 2.22 g(20.0 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 106.8 mg(0.40 mmol)을 110°C에서 60시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 63%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=3,000, PD=1.06이었다.

#### 실시예 47

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 0.33 g(3.0 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.10 mg(0.025 mmol)을 60°C에서 1시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 97%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=3,100, PD=1.07이었다.

#### 실시예 48

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 1.39 g(12.5 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 1시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 96%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=14,200, PD=1.12였다.

#### 실시예 49

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 2.22 g(20.0 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 1시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 100%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=28,300, PD=1.09였다.

#### 실시예 50

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 7.77 g(70.0 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 2시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 15 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 550 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 99%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=61,300, PD=1.27이었다.

#### 실시예 51

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 11.1 g(100.0 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 2시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 20 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 750 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 93%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=83,500, PD=1.29였다.

#### 실시예 52

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 2.0 g(18.0 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 17.8 mg(0.07 mmol)과 4,4'-아조비스(4-시아노발레리안산)(오즈카 가가쿠 가부시키 가이샤제, 상품명: ACVA) 9.3 mg(0.03 mmol)과 증류수 2.0 g을 60°C에서 6시간 교반하였다. 반응종료 후, 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 100%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=25,900, PD=1.12였다.

#### 실시예 53

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 1.11 g(10.0 mmol)과 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴 22.0 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.10 mg(0.025 mmol)을 60°C에서 1.5시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 94%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=11,800, PD=1.10이었다.

#### 실시예 54

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 1.11 g(10.0 mmol)과 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴 22.0 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 0.8시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 95%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=10,700, PD=1.12였다.

#### 실시예 55

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 1.11 g(10.0 mmol)과 실시예 3에서 합성한 (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠 25.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.10 mg(0.025 mmol)을 60°C에서 4시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 94%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=11,100, PD=1.12였다.

#### 실시예 56

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 1.11 g(10.0 mmol)과 실시예 3에서 합성한 (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠 25.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.05 mmol)을 60°C에서 0.5시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈(수율 100%)을 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=12,700, PD=1.10이었다.

#### 실시예 57

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N-이소프로필메타크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤) 1.27 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 16.4 mg(0.10 mmol)과 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 3 ml를 60°C에서 6시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 3 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 N-이소프로필메타크릴아미드(수율 94%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=24,100, PD=1.39였다.

#### 실시예 58

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N,N-디메틸아크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 0.99 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.1 mg(0.025 mmol)을 60°C에서 20시간 교반하였다. 반응종료 후, 용매 및 남은 모노머를 진공 펌프를 사용하여 감압하에서 증류 제거함으로써 폴리 N,N-디메틸아크릴아미드(수율 91%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=10,100, PD=1.22였다.

#### 실시예 59

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N,N-디메틸아크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 0.99 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.050 mmol)을 60°C에서 20시간 교반하였다. 반응종료 후, 용매 및 남은 모노머를 진공 펌프를 사용하여 감압하에서 증류 제거함으로써 폴리 N,N-디메틸아크릴아미드(수율 89%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=8,400, PD=1.29였다.

#### 실시예 60

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N,N-디메틸아크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시키키가이샤제) 0.99 g(10 mmol)과 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴 22.0 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.1 mg(0.025 mmol)을 60°C에서 30시간 교반하였다. 반응종료 후, 용매 및 남은 모노머를 진공 펌프를 사용하여 감압하에서 증류 제거함으로써 폴리 N,N-디메틸아크릴아미드(수율 96%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=10,700, PD=1.25였다.

## 실시에 61

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N,N-디메틸아크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시카가이샤제) 0.99 g(10 mmol)과 실시예 2에서 합성한 2-메틸-2-디메틸스티바닐-프로피오니트릴 22.0 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg(0.50 mmol)을 60°C에서 20시간 교반하였다. 반응종료 후, 용매 및 남은 모노머를 진공 펌프를 사용하여 감압하에서 증류 제거함으로써 폴리 N,N-디메틸아크릴아미드(수율 95%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=8,700, PD=1.27이었다.

## 실시에 62

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N,N-디메틸아크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시카가이샤제) 0.99 g(10 mmol)과 실시예 3에서 합성한 (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠 25.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.1 mg (0.025 mmol)을 60°C에서 30시간 교반하였다. 반응종료 후, 용매 및 남은 모노머를 진공 펌프를 사용하여 감압하에서 증류 제거함으로써 폴리 N,N-디메틸아크릴아미드(수율 95%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=11,400, PD=1.20이었다.

## 실시에 63

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N,N-디메틸아크릴아미드(와코 준야쿠 고교 가부시카가이샤제) 0.99 g(10 mmol)과 실시예 3에서 합성한 (1-디메틸스티바닐-에틸)벤젠 25.7 mg(0.10 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.21 mg (0.50 mmol)을 60°C에서 20시간 교반하였다. 반응종료 후, 용매 및 남은 모노머를 진공 펌프를 사용하여 감압하에서 증류 제거함으로써 폴리 N,N-디메틸아크릴아미드(수율 95%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=10,200, PD=1.24였다.

## 실시에 64

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌(상기와 동일) 2.08 g(20 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)을 110°C에서 24시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌 마크로이니시터를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=24,200, PD=1.11이었다.

## 실시에 65

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈 0.25 g(2.2 mmol), 실시예 64에서 합성한 폴리스티렌 마크로이니시터 0.20 g(0.011 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 0.4 mg(0.003 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 24시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 디에틸에테르 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-b-1-비닐-2-피롤리돈)의 블록 공중합체(수율 77%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=50,900, PD=1.27이었다.

## 실시에 66

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈 0.99 g(8.9 mmol), 실시예 64에서 합성한 폴리스티렌 마크로이니시터 0.33 g(0.018 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 0.7 mg(0.004 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1.5 ml를 60°C에서 21시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 디에틸에테르 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-b-1-비닐-2-피롤리돈)의 블록 공중합체(수율 63%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=74,100$ ,  $PD=1.28$ 이었다.

#### 실시에 67

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 2.12 g(20 mmol)과 실시에 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 106.8 g(0.40 mmol)을 100°C에서 60시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈 마크로이니시에이터를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=2,800$ ,  $PD=1.06$ 이었다.

#### 실시에 68

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시에 67에서 합성한 폴리 1-비닐-2-피롤리돈 마크로이니시에이터 0.20 g(0.07 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml의 용액, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 2.9 mg(0.018 mmol) 및 스티렌 0.74 g(7.1 mmol)을 60°C에서 8시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 디에틸에테르 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 (1-비닐-2-피롤리돈-b-스티렌)의 블록 공중합체(수율 14%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=11,900$ ,  $PD=1.12$ 였다.

#### 실시에 69

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시에 67에서 합성한 폴리 1-비닐-2-피롤리돈 마크로이니시에이터 228 mg(0.08 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 3.3 mg(0.02 mmol) 및 아크릴산 n-부틸(상기와 동일) 1.04 g(8.1 mmol)을 60°C에서 6시간 교반하였다. 반응종료 후, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 (1-비닐-2-피롤리돈-b-아크릴산 n-부틸)의 블록 공중합체(수율 94%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=19,000$ ,  $PD=1.15$ 였다.

#### 실시에 70

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시에 67에서 합성한 폴리 1-비닐-2-피롤리돈 마크로이니시에이터 134 mg(0.046 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 1.9 mg(0.011 mmol) 및 아크릴로니트릴(상기와 동일) 0.244 g(4.6 mmol)을 60°C에서 8시간 교반하였다. 반응종료 후, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 에테르 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 (1-비닐-2-피롤리돈-b-아크릴로니트릴)의 블록 공중합체(수율 99%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=34,600$ ,  $PD=1.07$ 이었다.

#### 실시에 71

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 1-비닐-2-피롤리돈(상기와 동일) 2.33 g(22 mmol)과 실시에 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 106.8 g(0.40 mmol)을 100°C에서 60시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리 1-비닐-2-피롤리돈 마크로이니시에이터를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=3,000$ ,  $PD=1.06$ 이었다.

#### 실시에 72

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시예 71에서 합성한 폴리 1-비닐-2-피롤리돈 마크로이니시에이터 0.14 g(0.046 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml의 용액, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 1.9 mg(0.012 mmol) 및 메타크릴산 메틸 0.46 g(4.6 mmol)을 60°C에서 8시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 디에틸에테르 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(1-비닐-2-피롤리돈-b-메타크릴산 메틸)의 블록 공중합체(수율 88%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=20,400, PD=1.18이었다.

#### 실시예 73

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시예 71에서 합성한 폴리 1-비닐-2-피롤리돈 마크로이니시에이터 183 mg(0.065 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 2.7 mg(0.016 mmol) 및 N-이소프로필아크릴아미드(상기와 동일) 0.734 g(6.4 mmol)을 60°C에서 6시간 교반하였다. 반응종료 후, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(1-비닐-2-피롤리돈-b-N-이소프로필아크릴아미드)의 블록 공중합체(수율 99%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=44,800, PD=1.07이었다.

#### 실시예 74

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌(상기와 동일) 1.04 g(10 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 66.8 mg(0.25 mmol)을 110°C에서 24시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌 마크로이니시에이터를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=4,100, PD=1.04였다.

#### 실시예 75

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시예 74에서 합성한 폴리스티렌 마크로이니시에이터 188 mg(0.046 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 1.9 mg(0.011 mmol), 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 0.46 g(4.6 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 9시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-b-메타크릴산 메틸)의 블록 공중합체(수율 89%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=11,000, PD=1.17이었다.

#### 실시예 76

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시예 74에서 합성한 폴리스티렌 마크로이니시에이터 204 mg(0.050 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 2.0 mg(0.012 mmol), 아크릴로니트릴(상기와 동일) 0.26 g(5.0 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 6시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-b-아크릴로니트릴)의 블록 공중합체(수율 82%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해, Mn=27,800, PD=1.20이었다.

#### 실시예 77

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 스티렌(상기와 동일) 0.54 g(5 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)을 110°C에서 24시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리스티렌 마크로이니시에이터를 얻었다.



GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=5,400$ ,  $PD=1.07$ 이었다.

#### 실시예 78

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시예 77에서 합성한 폴리스티렌 마크로이니시에이터 264 mg(0.049 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 0.9 mg(0.005 mmol), 아크릴산 n-부틸(상기와 동일) 0.62 g(4.9 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 4시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-b-아크릴산 n-부틸)의 블록 공중합체(수율 94%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=13,300$ ,  $PD=1.23$ 이었다.

#### 실시예 79

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시예 77에서 합성한 폴리스티렌 마크로이니시에이터 249 mg(0.046 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 1.8 mg(0.011 mmol), N-이소프로필아크릴아미드(상기와 동일) 0.52 g(4.6 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 6시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(스티렌-b-N-이소프로필아크릴아미드)의 블록 공중합체(수율 99%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리스티렌 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=34,500$ ,  $PD=1.05$ 였다.

#### 실시예 80

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 메타크릴산 메틸(상기와 동일) 0.5 g(5 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol)을 110°C에서 24시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 250 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(메타크릴산 메틸-2-디메틸스티바닐)의 블록 공중합체(수율 97%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=4,700$ ,  $PD=1.27$ 이었다.

#### 실시예 81

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시예 80에서 합성한 폴리메타크릴산 메틸 마크로이니시에이터 230 mg(0.055 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 0.9 mg(0.005 mmol), 아크릴산 n-부틸(상기와 동일) 0.70 g(5.5 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 3시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(메타크릴산 메틸-b-아크릴산 n-부틸)의 블록 공중합체(수율 97%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=20,600$ ,  $PD=1.25$ 였다.

#### 실시예 82

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시예 80에서 합성한 폴리메타크릴산 메틸 마크로이니시에이터 66 mg(0.016 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 0.6 mg(0.004 mmol), N-이소프로필아크릴아미드(상기와 동일) 0.18 g(1.6 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 3시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(메타크릴산 메틸-b-N-이소프로필아크릴아미드)의 블록 공중합체(수율 96%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=21,600$ ,  $PD=1.15$ 였다.

#### 실시예 83

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 실시예 80에서 합성한 폴리메타크릴산 메틸 마크로이시에이터 146 mg(0.035 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 1.4 mg(0.009 mmol), 아크릴로니트릴(상기와 동일) 0.18 g(3.5 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 1 ml를 60°C에서 8시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 5 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(메타크릴산 메틸-b-아크릴로니트릴)의 블록 공중합체(수율 62%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=25,400$ ,  $PD=1.31$ 이었다.

#### 실시예 84

질소 치환한 글로브 박스 내에서, N-이소프로필메타크릴아미드(상기와 동일) 0.64 g(6 mmol), N-이소프로필아크릴아미드(상기와 동일) 0.57 g(5 mmol), 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 26.7 mg(0.10 mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 16.4 mg(0.10 mmol) 및 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 3 ml를 60°C에서 18시간 교반하였다. 반응종료 후, 클로로포름 3 ml에 용해한 후, 그 용액을 교반하고 있는 헥산 200 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 흡인 여과, 건조함으로써 폴리(N-이소프로필메타크릴아미드-r-N-이소프로필아크릴아미드)(수율 95%)를 얻었다.

GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=24,100$ ,  $PD=1.39$ 였다.

#### 실시예 85

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아다만탄계 모노머(adamantane monomer) MADM 0.8 g(3.41 mmol)과 노르보르넨계 모노머(norbornene monomer) NBLM 1.2 g(5.40 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 53.4 mg(0.20 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.2 mg(0.05 mmol)과 톨루엔 2 g(상기와 동일)을 60°C에서 6시간 교반하였다. 반응종료 후, 트리부틸주석 하이드라이드(Aldrich제) 436.5 mg(1.5 mmol)과 AIBN 24.8 mg(0.15 mmol)을 톨루엔 2 ml에 용해한 용액을 첨가하고, 60°C에서 2시간 교반하였다. 반응종료 후, THF 2 ml로 희석 후, 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 실온에서 흡인 여과, 얻어진 폴리머를 2-부타논 10 ml에 재용해하고, 활성 알루미늄(와코 준야쿠 고교 가부시기가이샤제)로 제작한 칼럼에 통과시켰다. 그 다음에 메탄올 100 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 실온에서 흡인 여과 건조함으로써 폴리(MADM-r-NBLM)을 얻었다(1.9 g, 수율 95%).

이 수지는 GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=7,700$ ,  $PD=1.38$ 이었다. 또한, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트에 용해하였다.

#### 실시예 86

질소 치환한 글로브 박스 내에서, 아다만탄계 모노머 MADM 0.8 g(3.41 mmol)과 노르보르넨계 모노머 NBLM 1.2 g(5.40 mmol)과 실시예 1에서 합성한 2-디메틸스티바닐-2-메틸프로피온산 에틸 53.4 mg(0.20 mmol)과 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 8.2 mg(0.05 mmol)과 합성예 3에서 합성한 디메틸 디텔롤라이드 57.1 mg(0.20 mmol)과 2-부타논 2 g을 60°C에서 6시간 교반하였다. 반응종료 후, 트리부틸주석 하이드라이드(상기와 동일) 523.8 mg(1.8 mmol)과 AIBN 29.8 mg(0.18 mmol)을 2-부타논 2 ml로 용해한 용액을 첨가하고, 60°C에서 2시간 교반한다. 반응종료 후, 2-부타논 2 ml로 희석 후, 교반하고 있는 메탄올 300 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 실온에서 흡인 여과, 얻어진 폴리머를 2-부타논 10 ml에 재용해하고, 활성 알루미늄(상기와 동일)로 제작한 칼럼에 통과시켰다. 그 다음에 메탄올 100 ml 중에 부었다. 침전된 폴리머를 실온에서 흡인 여과 건조함으로써 폴리(MADM-r-NBLM)을 얻었다(1.84 g, 수율 92%).

이 수지는 GPC 분석(폴리메타크릴산 메틸 표준 샘플의 분자량을 기준)에 의해,  $M_n=8,800$ ,  $PD=1.21$ 이었다. 또한, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트에 용해하였다.

### 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 안티몬화합물, 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, 마크로모노머의 합성, 가교점으로서의 이용, 상용화제, 블록 폴리머의 원료 등으로서 사용할 수 있다.

본 발명의 산해리성기 함유 수지는 레지스트 용제로의 용해성이 우수하기 때문에, 향후 미세화가 더 진전되면 예상되는 반도체 디바이스의 제조에 사용되는 레지스트 등에 적합하게 사용할 수 있다.