



(54) 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체로의 그래프팅

요약

본 발명은 A) 중합체 및 안정한 니트록실 라디칼( $\text{NO}\cdot$ )을 가열하는 것을 포함하는 안정한 니트록실 라디칼을 중합체로 그래프팅하는 제1 공정; 및 B) 상기 공정 A)의 그래프팅된 중합체를 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 존재하에서 니트록실-중합체 결합이 분해되고 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 중합반응이 중합체 라디칼에서 개시되는 온도로 가열하고, 상기 온도에서 더 중합시킨 다음 혼합물을  $60^\circ\text{C}$  아래의 온도로 냉각시키는 제 2 공정을 포함하는 그래프팅된 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 의해 제조한 그래프팅된 중합체, 중합성 라디칼 개시제의 용도 및 열가소성 중합체를 그래프팅하기 위한  $\text{NO}$  라디칼의 용도에 관한 것이다.

명세서

기술분야

본 발명은 중합체 및  $\text{NO}\cdot$  라디칼을 함유하는 화합물을 중합체의 용점 이상으로 가열하고, 상기 성분들을 상기 온도에서 혼합 및 반응시키는 것에 의해 안정한 니트록실 라디칼을 중합체로 그래프팅하는 제1 공정 A); 및 공정 A)의 그래프팅된 중합체를 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머 존재하에서 니트록실-중합체 결합이 분해되는 온도로 가열하는 제2 공정 B)을 포함하는, 그래프팅된 중합체의 제조방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 그래프팅된 중합체, 중합성 라디칼 개시제의 용도 및 중합체를 그래프팅하기 위한 안정한  $\text{NO}$  라디칼의 용도에도 관한 것이다.

배경기술

새로운 작용 물질 및/또는 엔지니어링처리된 물질을 얻기 위해서 기존의 중합체를 화학적으로 변형시키는 것이 활발하게 진행되어왔다. 기존의 중합체를 화학적으로 변형시키는 것은 적어도 다음 2개 이유, 즉 새로운 단량체를 연구할 필요없이 새로운 중합체를 값싸고 신속한 방식으로 얻을 수 있고, 또 목적하는 새로운 특징을 갖는 중합체를 합성하는 유일한 방법이기에 때문에 중요하다.

중요한 화학적 변형법은 그래프트를 중합체 주쇄에 형성할 수 있는 비닐-기 함유 단량체 또는 단량체의 혼합물과 중합체를 반응시키는 것을 포함하는 반응성 단량체의 라디칼 그래프트 반응이다. 그래프트가 길면, 변형된 중합체는 진정한 그래프트 공중합체로되며, 그의 특성은 원래의 중합체 물질의 특성과는 아주 달라질 것이다. 그래프트가 예컨대 5개 성분 미만으로 짧으면, 이러한 변형 중합체 물질의 물리적 또는 화학적 특성의 대부분은 그대로 유지된다. 또한 상기 특성들은 그래프팅된 단량체의 구조에 의해 영향을 받는다. 예컨대 극성 단량체를 폴리에틸렌과 같은 비극성 중합체로 그래프팅하면 짧은 사슬 길이에서도 다른 기질에 대한 접착성, 극성 표면과의 양립성과 같은 상당히 변화된 특성을 갖게된다.

자유 라디칼 그래프팅의 이점은 용매없이도 자유 라디칼 그래프팅 반응을 유발시키는 화학적 반응기인 뱃치 혼합기 또는 스크류 압출기를 사용하여도 실시될 수 있는 점이다. 이것은 예컨대 지. 에이치. 후 일행에 의해 "Reactive Modifiers for Polymers", 제1판, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, London 1997, 1장, 1 내지 97쪽에 개시되어 있다.

이들 자유 라디칼 그래프팅 반응은 보통 퍼옥사이드와 같은 자유 라디칼 공급원 및 아크릴산과 같은 반응성 단량체의 존재하에서 실시된다. 그러나 퍼옥사이드와 같은 자유 라디칼 공급원을 사용하면 가공(겔 형성, 가교반응, 분자량 감소)하는 동안 또는 사용하는 동안 바람직하지 않은 특성을 유발하게되어 문제를 초래하게된다. 전형적으로 장시간 안정성이 감소되거나 및/또는 중합체를 옥외용으로 사용할 수 없거나 또는 승온에 적용할 수 없게된다.

EP-A-621 878호에는 중합체 사슬의 성장을 제어하여 블록 및 그래프트 공중합체를 비롯한 단쇄 또는 올리고머성 동중합체 및 공중합체를 생산하는 자유 라디칼 중합반응법이 개시되어 있다. 이 방법은 안정한 자유 라디칼인 부분 화학식  $\text{R}^{\cdot}\text{R}'\text{N}-\text{O}\cdot$ 기 및 자유 라디칼 개시제를 이용하고 있다.

**발명의 상세한 설명**

놀랍게도, 특정한 R'R"N-O· 화합물을 사용하여 R'R"N-O 기를 중합체로 그래프팅하는 것에 의해 중합성 라디칼 개시제를 만들 수 있고 또 이 거대개시제를 올레핀성 불포화 단량체의 그래프팅 반응에 사용할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

본 발명의 중합 방법 및 수지 생성물은 중합체 블렌드에 대한 상용화제 또는 코팅계에 대한 분산제로서 유용한 그래프트된 블록 공중합체의 제조와 같은 다양한 특정 용도를 비롯한 많은 분야에서 유용하다.

본 발명의 목적은 A) 중합체 및 안정한 니트록실 라디칼(NO·)을 가열하는 것을 포함하는 안정한 니트록실 라디칼을 중합체로 그래프팅하는 제1 공정; 및 B) 상기 공정 A)의 그래프트된 중합체를 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 존재하에서 니트록실-중합체 결합이 분해되고 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 중합반응이 중합체 라디칼에서 개시되는 온도로 가열하고, 상기 온도에서 더 중합시킨 다음 혼합물을 60°C 아래의 온도로 냉각시키는 제 2 공정을 포함하는 그래프트된 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

공정 A) 이후의 반응 혼합물은 공정 B)의 반응이 실시되기 전에 60°C 미만의 온도로 냉각될 수 있다.

경우에 따라 자유 라디칼 공급원이 부가적으로 존재할 수 있다.

바람직하게는 자유 라디칼 공급원은 비스-아조 화합물, 퍼옥사이드 또는 히드로퍼옥사이드이다.

특히 바람직한 라디칼 공급원은 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 1,1'-아조비스(1-시클로헥산카르보니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티르아미드)디히드레이트, 2-페닐아조-2,4-디메틸-4-메톡시발로레니트릴, 디메틸-2,2'-아조비스이소부티레이트, 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미드), 자유 염기 또는 히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판), 자유 염기 또는 히드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)에틸]프로피온아미드} 또는 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸]프로피온아미드}; 아세틸 시클로헥산 술폰닐 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시 디카르보네이트, t-아밀 퍼네오데카노에이트, t-부틸 퍼네오데카노에이트, t-부틸 퍼피발레이트, t-아밀 퍼피발레이트, 비스(2,4-디클로로벤조일)퍼옥사이드, 디이소노나노일 퍼옥사이드, 디테카노일 퍼옥사이드, 디옥타노일 퍼옥사이드, 디라우로일 퍼옥사이드, 비스(2-메틸벤조일)퍼옥사이드, 디숙신산 퍼옥사이드, 디아세틸 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼2-에틸헥사노에이트, 비스-(4-클로로벤조일)-퍼옥사이드, t-부틸 퍼이소부티레이트, t-부틸 퍼말레이네이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,5,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, t-부틸 퍼옥시 이소프로필 카르보네이트, t-부틸 퍼이소노나노에이트, 2,5-디메틸헥산 2,5-디벤조에이트, t-부틸 퍼아세테이트, t-아밀 퍼벤조에이트, t-부틸 퍼벤조에이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)프로판, 디큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥산-2,5-디-t-부틸퍼옥사이드, 3-t-부틸퍼옥시 3-페닐프탈리드, 디-t-아밀 퍼옥사이드, α-α'-비스(t-부틸퍼옥시 이소프로필)벤젠, 3,5-비스(t-부틸퍼옥시)3,5-디메틸 1,2-디옥솔란, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 2,5-디메틸헥신-2,5-디-t-부틸퍼옥사이드, 3,3,6,6,9,9-헥사메틸 1,2,4,5-테트라옥사 시클로노난, p-메탄 히드로 퍼옥사이드, 피난 히드로퍼옥사이드, 디이소프로필벤젠 모노-α-히드로퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드 또는 t-부틸 히드로퍼옥사이드이다.

퍼옥사이드가 가장 바람직하다.

적합한 중합체의 예는 다음과 같다.

1. 모노올레핀 및 디올핀의 중합체 예컨대, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부트-1-엔, 폴리-4-메틸펜트-1-엔, 폴리이소프렌 또는 폴리부타디엔, 뿐만 아니라 시클로올레핀(예컨대, 시클로펜텐 또는 노르보르넨)의 중합체, 폴리에틸렌(선택적으로 교차 결합될 수 있음), 예컨대, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 고밀도 및 고분자량 폴리에틸렌(HDPE-HMW), 고밀도 및 초고분자량 폴리에틸렌(HDPE-UHMW), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), (VLDPE) 및 (ULDPE).

폴리올레핀 즉, 앞 단락에서 예시된 모노올레핀의 중합체, 바람직하게는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌은 다양하게, 특히 하기 방법에 의해 제조될 수 있다:

a) 라디칼 중합 반응(정상적으로는 고압 및 고온하에서)

b) 정상적으로는 주기율표의 IVb, Vb, VIb 또는 VIII 금속족 1이상을 포함하는 촉매를 사용하는 촉매 중합반응. 이같은 금속은 일반적으로 1이상의 리간드, 예컨대 p- 또는 s-배위될 수 있는 산화물, 할로겐화물, 알코올레이트, 에스테르, 에테르, 아민, 알킬, 알켄일 및/또는 아릴을 가진다. 이같은 금속 착물은 유리 형태이거나 기재(예컨대, 활성 염화 마그네슘, 염화 티탄(III), 알루미늄 또는 산화 실리콘)상에 고정될 수 있다. 이같은 촉매는 중합반응 매질에서 가용성 또는 불용성일 수 있다. 촉매를 중합반응에서 독립적으로 사용하거나 추가의 활성제(예컨대 금속이 주기율표 Ia, IIa 및/또는 IIIa의 원소인 금속 알킬, 금속 수소화물, 금속 알킬 할로겐화물, 금속 알킬 산화물 또는 금속 알킬옥산)를 사용할 수 있다. 활성제는 추가의 에스테르, 에테르, 아민 또는 실릴 에테르기를 사용하여 편리하게 개질될 수 있다. 상기 촉매 시스템을 일반적으로 Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler(-Natta), TNZ(DuPont), 메탈로센 또는 단자리 촉매(SSC)라고 칭한다.

2. 1)이하에서 언급된 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌과 폴리이소부틸렌, 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, PP/HDPE, PP/LDPE) 및 다양한 형태의 폴리에틸렌의 혼합물(예컨대, LDPE/HDPE).

3. 모노올레핀 및 디올레핀 서로간 또는 다른 비닐 단위체와의 공중합체, 예컨대 에틸렌/프로필렌 공중합체, 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 이들의 혼합물, 프로필렌/부트-1-엔 공중합체, 프로필렌/이소부틸렌 공중합체, 에틸렌/부트-1-엔 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메틸펜텐 공중합체, 에틸렌/헵텐 공중합체, 에틸렌/옥텐 공중합체, 프로필렌/부타디엔 공중합체, 이소부틸렌/이소프렌 공중합체, 에틸렌/알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/알킬 메트아크릴레이트 공중합체, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 및 일산화탄소와 이들의 공중합체 또는 에틸렌/아크릴산 공중합체 및 이들의 염(이오노머), 뿐만 아니라 에틸렌과 프로필렌 및 디엔(예컨대, 헥사디엔, 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴-노르보르넨)의 삼량체; 및 이같은 공중합체 간 그리고 이같은 공중합체와 상기 1)에서 언급한 중합체의 혼합물 예컨대, 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체, LDPE/에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), LDPE/에틸렌-아크릴산 공중합체(EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA 및 교대의 또는 랜덤 폴리알킬렌/일산화탄소 공중합체 및 다른 중합체(예컨대, 폴리아미드)와 이들의 혼합물.

4. 폴리알킬렌과 전분의 혼합물 및 수소화 변형체(예컨대, 점착제)를 포함하는 탄화수소 수지(예컨대 C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>).

5. 폴리스티렌, 폴리(p-메틸스티렌), 폴리(α-메틸스티렌).

6. 스티렌 또는 α-메틸스티렌과 디엔 또는 아크릴 유도체의 공중합체 예컨대, 스티렌/부타디엔, 스티렌/아크릴로니트릴, 스티렌/메타아크릴산 알킬, 스티렌/부타디엔/아크릴산 알킬, 스티렌/부타디엔/메트아크릴산 알킬, 스티렌/말레산 무수물, 스티렌/아크릴로니트릴/아크릴산 메틸; 스티렌 공중합체 및 다른 중합체의 고 충격강도 혼합물 예컨대, 폴리아크릴레이트, 디엔 중합체 또는 에틸렌/프로필렌/디엔 삼량체; 및 스티렌의 블록 공중합체(예컨대, 스티렌/부타디엔/스티렌, 스티렌/이소프렌/스티렌, 스티렌/에틸렌/부틸렌/스티렌 또는 스티렌/에틸렌/프로필렌/스티렌).

7. 스티렌 또는 α-메틸스티렌의 그래프트 공중합체, 예컨대 폴리부타디엔 상의 스티렌, 폴리부타디엔-스티렌 또는 폴리부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체상의 스티렌; 폴리부타디엔상의 아크릴로니트릴(또는 메트아크릴로니트릴) 및 스티렌; 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 메트아크릴산 메틸; 폴리부타디엔상의 스티렌 및 말레산 무수물; 폴리부타디엔상의 스티렌, 아크릴로니트릴 및 말레산 무수물 또는 말레이미드; 폴리부타디엔 상의 스티렌 및 말레이미드; 폴리부타디엔상의 스티렌 및 메트아크릴산 또는 아크릴산 알킬; 에틸렌/프로필렌/디엔 삼량체상의 스티렌 및 아크릴로니트릴; 아크릴산 폴리알킬 또는 메트아크릴산 폴리알킬상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 아크릴레이트/부타디엔 공중합체 상의 스티렌 및 아크릴로니트릴, 뿐만 아니라 6)이하에 목록화된 공중합체와 이들의 혼합물, 예컨대 ABS, MBS, ASA 또는 AES 중합체로 공지된 공중합 혼합물.

8. 할로젠-함유 중합체 예컨대, 폴리클로로프렌, 염소화 고무, 이소부틸렌-이소프렌의 염소화 및 브롬화 공중합체(할로부틸 고무), 염소화 또는 황염소화 폴리에틸렌, 에틸렌 및 염소화 에틸렌의 공중합체, 에피클로로히드린 동중- 및 공중합체, 특히 할로젠-함유 비닐 화합물의 중합체 예컨대, 폴리비닐 클로리드, 폴리비닐리덴 클로리드, 폴리비닐 플루오리드, 폴리비닐리덴 플루오리드, 뿐만 아니라 그들의 공중합체(예컨대, 비닐 클로리드/비닐리덴 클로리드, 비닐 클로리드/비닐 아세테이트 또는 비닐리덴 클로리드/비닐 아세테이트 공중합체).

9. α,β-불포화산 및 이들의 유도체로부터 유도된 중합체 예컨대, 폴리아크릴레이트 및 폴리메트아크릴레이트; 부틸 아크릴레이트로 충격 변형된 폴리메틸 메트아크릴레이트, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴.

10. 9)이하에서 언급된 단위체의 서로간의 또는 다른 불포화 단위체와의 공중합체 예컨대, 아크릴로니트릴/부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴/알킬 아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴/알콕시알킬 아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴/비닐 할리드 공중합체 또는 아크릴로니트릴/알킬 메트아크릴레이트/부타디엔 삼량체.

11. 불포화 알코올 및 아민 또는 아실 유도체 또는 이들의 아세탈로 부터 유도된 중합체 예컨대, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 스테아레이트, 폴리비닐 벤조에이트, 폴리비닐 말레에이트, 폴리비닐 부티랄, 폴리알릴 프탈레이트 또는 폴리알릴 멜라민; 뿐만 아니라 상기 1)에서 언급된 올레핀과 그들의 공중합체.

12. 폴리알킬렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드와 같은 시클릭 에테르의 동중중합체 및 공중합체 또는 이들과 비스글리시딜 에테르의 공중합체.

13. 폴리옥시메틸렌 및 공단위체로 에틸렌 옥시드를 포함하는 폴리옥시메틸렌과 같은 폴리아세탈; 열가소성 폴리우레탄, 아크릴레이트 또는 MBS로 개질된 폴리아세탈.

14. 폴리페닐렌 옥시드 및 숄피드, 및 스티렌 중합체 또는 폴리아미드와 폴리페닐렌 옥시드의 혼합물.

15. 한편으로는 히드록시-말단 폴리에테르, 폴리에스테르 또는 폴리부타디엔 및 또 다른 한편으로는 지방족 또는 방향족 폴리이소시아네이트 뿐만 아니라, 이들의 전구물질로부터 유도된 폴리우레탄.

16. 디아민 및 디카르복시산 및/또는 아미노카르복시산 또는 상응하는 락탐으로부터 유도된 폴리아미드 및 코폴리아미드 예컨대, 폴리아미드 4, 폴리아미드 6, 폴리아미드 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, 폴리아미드 11, 폴리아미드 12, m-크실렌 디아민 및 아디프산으로부터 개시된 방향족 폴리아미드; 변형제로 탄성 중합체를 포함하거나 포함하지 않는 헥사메틸렌디아민 및 이소프탈산 및/또는 테레프탈산으로부터 제조된 폴리아미드 예컨대, 폴리-2,4,4-트리메틸헥사메틸렌 테레프탈아미드 또는 폴리-m-페닐렌 이소프탈아미드; 및 전술한 폴리아미드와 폴리올레핀, 올레핀 공중합체, 이오노머 또는 화학적으로 결합되거나 그래프티드 탄성중합체의 블록 공중합체; 또는 전술한 폴리아미드와 폴리에테르(예컨대, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 또는 폴리에테트라메틸렌 글리콜)의 블록 공중합체; 뿐만 아니라 EPDM 또는 ABS로 개질된 폴리아미드 또는 코폴리아미드; 및 공정(RIM 폴리아미드 시스템)중에 축합된 폴리아미드.

17. 폴리우레아, 폴리이미드, 폴리아미드-이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에스테르이미드, 폴리히단토인 및 폴리벤즈이미다졸.

18. 디카르복시산 및 디올 및/또는 히드록시카르복시산 또는 이에 해당하는 락톤의 폴리에스테르 예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리-1,4-디메틸올시클로hex산 테레프탈레이트 및 폴리히드록시벤조에이트 뿐만아니라, 히드록시-말단 폴리에테르로부터 유도된 블록 코폴리에테르 에스테르; 또한 폴리카르보네이트 또는 MBS로 개질된 폴리에스테르.

19. 폴리카보네이트 및 폴리에스테르 카보네이트.

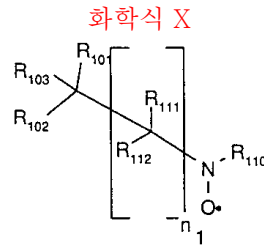
20. 폴리술폰, 폴리에테르 술폰 및 폴리에테르 케톤.

21. 전술한 중합체의 혼합물(폴리블랜드) 예컨대, PP/EPDM, 폴리아미드/EPDM 또는 ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/아크릴레이트, POM/열가소성 PUR, PC/열가소성 PUR, POM/아크릴레이트, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 및 공중합체, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS 또는 PBT/PET/PC.

바람직한 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 스티렌 블록-공중합체, 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌, EPDM(에틸렌-프로필렌 디엔 단량체) 또는 EPR(에틸렌-프로필렌 고무)이다.

더욱 바람직한 것은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, SBS 및 EPDM(에틸렌-프로필렌 디엔 단량체)이다.

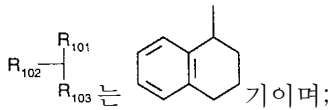
바람직한 니트록실 라디칼은 하기 화학식(X)이다:



식중에서,  $n_1$ 은 0 또는 1이고,

$R_{101}$ ,  $R_{102}$ ,  $R_{103}$ 은 서로 독립해서 수소, 할로젠,  $\text{NO}_2$ , 시아노,  $-\text{CONR}_{105}\text{R}_{106}$ ,  $-(\text{R}_{109})\text{COOR}_{104}$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{107}$ ,  $-\text{OR}_{108}$ ,  $-\text{SR}_{108}$ ,  $-\text{NHR}_{108}$ ,  $-\text{N}(\text{R}_{108})_2$ , 카르바모일, 디( $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  알킬)카르바모일,  $-\text{C}(\text{=NR}_{105})(\text{NHR}_{106})$ ; 비치환  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  알킬,  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$  알케닐,  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$  알키닐,  $\text{C}_7-\text{C}_9$  페닐알킬,  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하는  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬; 또는  $\text{NO}_2$ , 할로젠, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알콕시,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬티오,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬아미노 또는 디( $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬)아미노에 의해 치환된,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  알킬,  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$  알케닐,  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$  알키닐,  $\text{C}_7-\text{C}_9$  페닐알킬,  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하는  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬; 또는 비치환되거나 또는  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알콕시,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬티오, 할로젠, 시아노, 히드록시, 카르복시,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬아미노 또는 디( $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬)아미노에 의해 치환된 페닐이거나; 또는

$R_{102}$  및  $R_{103}$ 은 연결 탄소원자와 합쳐져서  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬 라디칼, ( $\text{C}_4-\text{C}_{12}$  시클로알카논)-일 라디칼 또는 하나 이상의 O 원자 및/또는  $\text{NR}_{108}$  기를 함유하는  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬 라디칼을 형성하거나; 또는  $n_1$ 이 1이면,



$R_{104}$ 는 수소,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  알킬, 페닐, 알칼리 금속 양이온 또는 테트라알킬암모늄 양이온이고;

$R_{105}$  및  $R_{106}$ 은 수소,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  알킬, 하나 이상의 히드록시 기에 의해 치환된  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$  알킬이거나, 또는 합쳐져서  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$  알킬렌 브릿지 또는 하나 이상의 O 및/또는  $\text{NR}_{108}$ 을 중간에 포함하는  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$  알킬렌 브릿지를 형성하고;

$R_{107}$ 은 수소,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  알킬 또는 페닐이며;

$R_{108}$ 은 수소,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  알킬 또는 하나 이상의 히드록시 기에 의해 치환된  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$  알킬이고;

$R_{109}$ 는  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  알킬렌 또는 직접 결합이며;

$R_{110}$ 은 삼차 C-원자를 통하여 질소 원자에 결합된  $\text{C}_4-\text{C}_{18}$  알킬,  $\text{C}_9-\text{C}_{11}$  페닐알킬,  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하는  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬이거나; 또는  $\text{NO}_2$ , 할로젠, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알콕시,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬티오,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬아미노 또는 디( $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬)아미노에 의해 치환된, 삼차 C-원자를 통하여 질소 원자에 결합된  $\text{C}_4-\text{C}_{18}$  알킬,  $\text{C}_9-\text{C}_{11}$  페닐알킬,  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하는  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$  시클로알킬이거나; 또는 비치환 또는  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알콕시,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬티오, 할로젠, 시아노, 히드록시, 카르복시,  $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬아미노 또는 디( $\text{C}_1-\text{C}_4$  알킬)아미노에 의해 치환된, 페닐, 나프틸이고;

$n_1$ 이 1이면,

R<sub>111</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 페닐알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬이거나; 또는 NO<sub>2</sub>, 할로젠, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아미노 또는 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)아미노에 의해 치환된, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 페닐알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬이거나; 또는 비치환되거나 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오, 할로젠, 시아노, 히드록시, 카르복시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아미노 또는 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)아미노에 의해 치환된, 페닐, 나프틸이거나; 또는 폴리시클릭 시클로지방족 고리 계 또는 하나 이상의 이가- 또는 삼가 질소 원자를 갖는 폴리시클릭 시클로지방족 고리 계이거나; 또는

R<sub>110</sub> 및 R<sub>111</sub>은 합쳐져서 비치환되거나 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, 히드록시(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬), 페닐, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 페닐알킬, NO<sub>2</sub>, 할로젠, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아미노 또는 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)아미노에 의해 치환된, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 브릿지, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌-온 브릿지 또는 중간에 하나 이상의 O 또는 N 원자를 포함하는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 브릿지를 형성하며,

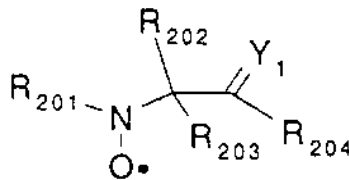
R<sub>112</sub>는 수소, -(R<sub>109</sub>)COOR<sub>104</sub>, 시아노, -OR<sub>108</sub>, -SR<sub>108</sub>, -NHR<sub>108</sub>, -N(R<sub>108</sub>)<sub>2</sub>, -NH-C(O)-R<sub>108</sub>, 비치환 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알키닐, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 페닐알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬이거나; 또는 NO<sub>2</sub>, 할로젠, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아미노 또는 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)아미노에 의해 치환된, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알키닐, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 페닐알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬이거나; 또는

비치환되거나 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오, 할로젠, 시아노, 히드록시, 카르복시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아미노 또는 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)아미노에 의해 치환된, 페닐, 나프틸이거나; 또는

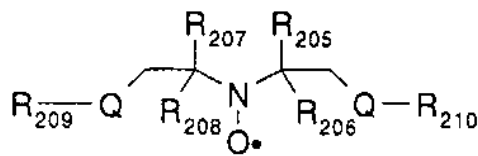
R<sub>111</sub> 및 R<sub>112</sub>는 연결 탄소원자와 합쳐져서 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬 라디칼을 형성함.

다른 바람직한 니트록실 라디칼은 다음 화학식(XXa), (XXb) 또는 (XXc)이다:

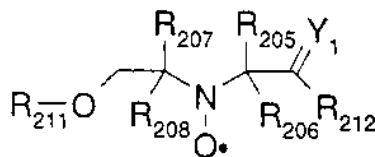
화학식 XXa



화학식 XXb



화학식 XXc



식중에서,

$Y_1$ 은 O 또는  $CH_2$  이고,

Q는 O 또는  $NR_{220}$  이며, 이때  $R_{220}$ 은 수소 또는  $C_1-C_{18}$  알킬이며;

$R_{201}$ 은 비치환되거나 또는 할로젠, OH,  $COOR_{221}$  또는  $C(O)-R_{222}$ 에 의해 치환된, 삼차  $C_4-C_{18}$  알킬 또는 페닐이고, 이때  $R_{221}$ 은 수소, 알칼리 금속 원자 또는  $C_1-C_{18}$  알킬이고 또  $R_{222}$ 는  $C_1-C_{18}$  알킬이며; 또는

$R_{201}$ 은  $C_5-C_{12}$  시클로알킬, 중간에 하나 이상의 O 또는 N 원자를 포함하는  $C_5-C_{12}$  시클로알킬, 폴리시클릭 알킬 라디칼 또는 중간에 하나 이상의 O 또는 N 원자를 포함하는 폴리시클릭 알킬 라디칼이고;

$R_{202}$  및  $R_{203}$ 은 서로 독립해서 할로젠, OH,  $COOR_{221}$  또는  $C(O)-R_{222}$ 에 의해 치환된,  $C_1-C_{18}$  알킬, 벤질,  $C_5-C_{12}$  시클로알킬 또는 페닐이거나 또는 탄소원자와 합쳐져서  $C_5-C_{12}$  시클로알킬 고리를 형성하며;

$Y_1$ 이 O이면,

$R_{204}$  및  $R_{212}$ 는 OH, O(알칼리-금속) $C_1-C_{18}$  알콕시, 벤질옥시,  $NR_{223}R_{224}$ 이며, 이때  $R_{223}$  및  $R_{224}$ 는 서로 독립해서 비치환되거나 또는 할로젠, OH,  $COOR_{221}$  또는  $C(O)-R_{222}$ 에 의해 치환된, 수소,  $C_1-C_{18}$  알킬 또는 페닐이며;

$Y_1$ 이  $CH_2$ 이면,

$R_{204}$ 는 OH,  $C_1-C_{18}$  알콕시, 벤질옥시, O- $C(O)-(C_1-C_{18})$ 알킬 또는  $NR_{223}R_{224}$ 이며,  $R_{212}$ 는  $C(O)R_{225}$ 기이고, 이때  $R_{225}$ 는 OH,  $C_1-C_{18}$  알콕시, 벤질옥시, 또는  $NR_{223}R_{224}$ 이며, 이때  $R_{223}$  및  $R_{224}$ 는 서로 독립해서 비치환 또는 할로젠, OH,  $COOR_{221}$  또는  $C(O)-R_{222}$ 에 의해 치환된, 수소,  $C_1-C_{18}$  알킬 또는 페닐이며;

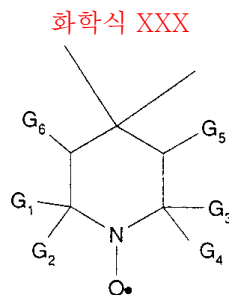
$R_{205}$ ,  $R_{206}$ ,  $R_{207}$  및  $R_{208}$ 은 서로 독립해서  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_5-C_{12}$  시클로알킬 또는 페닐이거나; 또는

$R_{205}$  및  $R_{206}$  및/또는  $R_{207}$  및  $R_{208}$ 은 탄소원자와 합쳐져서  $C_5-C_{12}$  시클로알킬 고리를 형성하며;

$R_{209}$  및  $R_{210}$ 은 서로 독립해서 수소, 포르밀,  $C_2-C_{18}$  알킬카르보닐, 벤조일,  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_5-C_{12}$  시클로알킬, 하나 이상의 O 또는 N 원자를 중간에 포함하는  $C_5-C_{12}$  시클로알킬, 비치환되거나 또는 할로젠, OH,  $COOR_{221}$  또는  $C(O)-R_{222}$ 에 의해 치환된 벤질 또는 페닐이고;

$R_{211}$ 은 포르밀,  $C_2-C_{18}$  알킬카르보닐, 벤조일,  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_5-C_{12}$  시클로알킬, 중간에 하나 이상의 O 또는 N 원자를 포함하는  $C_5-C_{12}$  시클로알킬, 비치환되거나 또는 할로젠, OH,  $COOR_{221}$  또는  $C(O)-R_{222}$ 에 의해 치환된 벤질 또는 페닐임.

다른 바람직한 니트로실 라디칼은 하기 화학식(XXX)의 구조 요소를 함유한다:

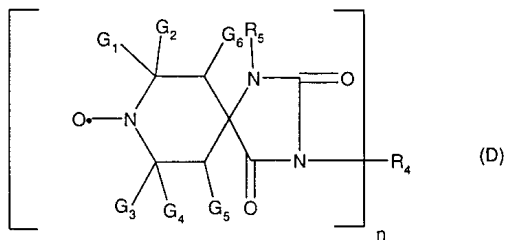
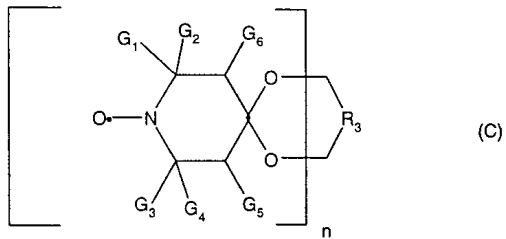
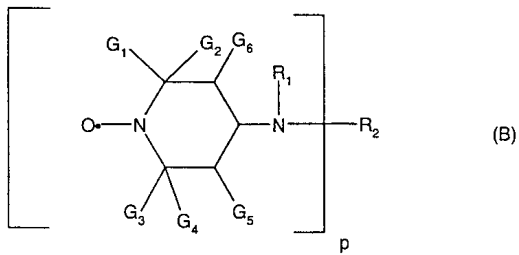
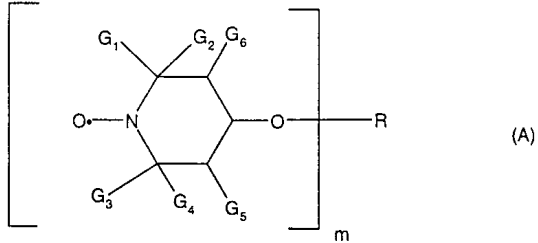


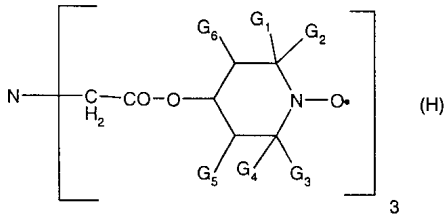
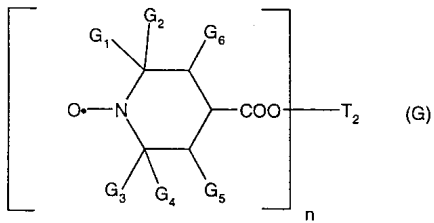
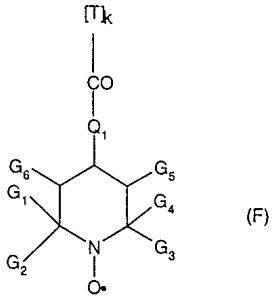
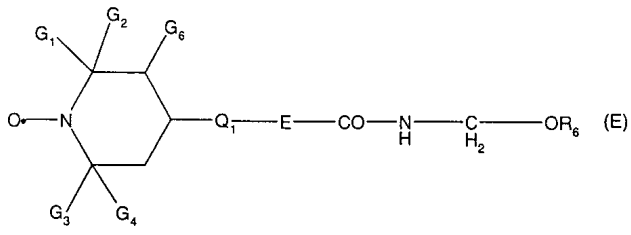
식중에서,

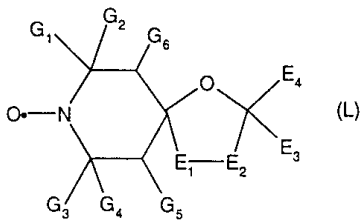
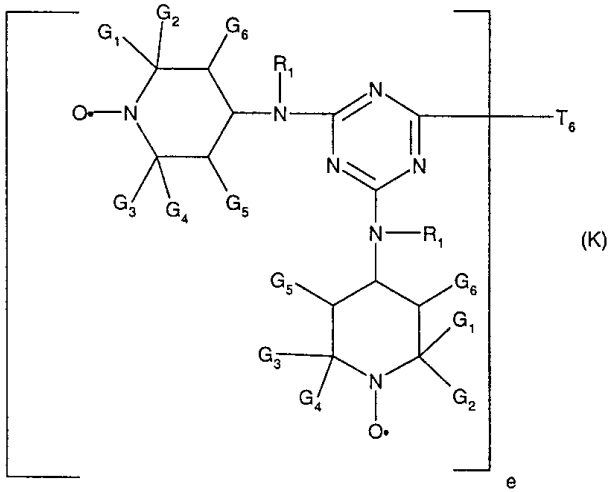
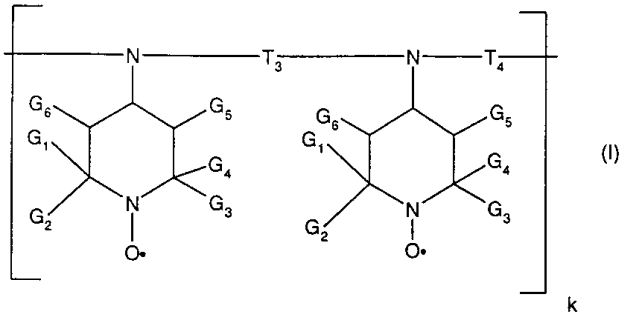
$G_1, G_2, G_3$  및  $G_4$ 는 서로 독립해서  $C_1-C_6$  알킬이거나 또는  $G_1$  및  $G_2$  또는  $G_3$  및  $G_4$ , 또는  $G_1$  및  $G_2$  및  $G_3$  및  $G_4$ 는 합쳐져서  $C_5-C_{12}$  시클로알킬 기를 형성하고;

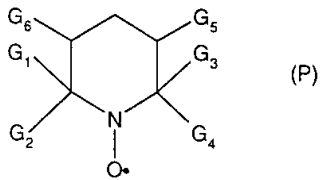
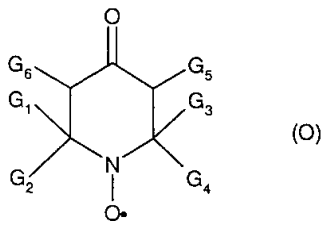
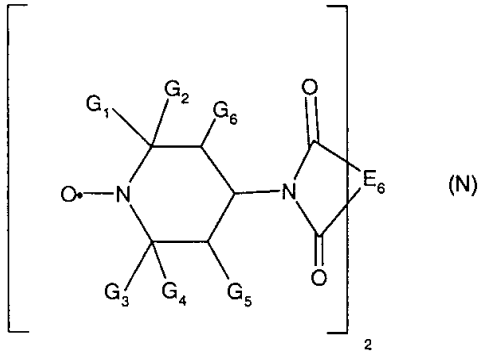
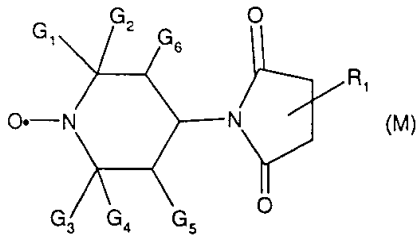
$G_5$  및  $G_6$ 은 서로 독립해서 H,  $C_1-C_{18}$  알킬, 페닐, 나프틸 또는  $COOC_1-C_{18}$  알킬 기임.

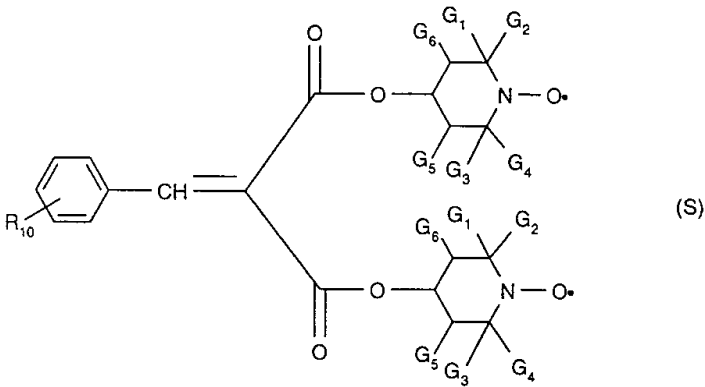
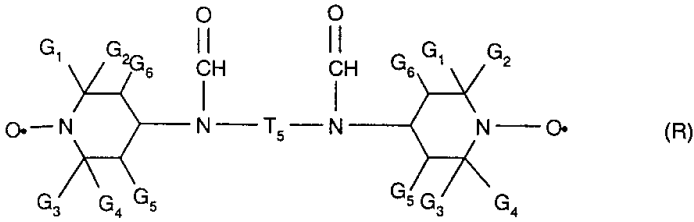
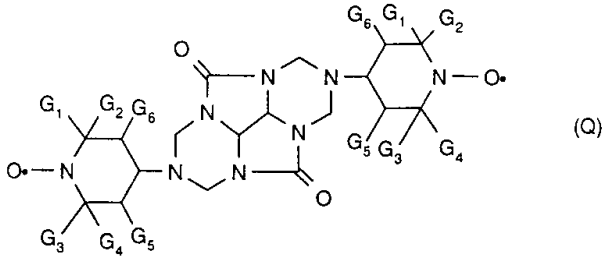
화학식(XXX)의 구조 요소가 하기 화학식(A) 내지 (S)중의 하나인 니트록실 라디칼이 더욱 바람직하다:











식중에서,

$G_1, G_2, G_3$  및  $G_4$ 는 서로 독립해서 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 알킬이거나, 또는  $G_1$  및  $G_2$ 가 합쳐져서 및  $G_3$  및  $G_4$ 가 합쳐져서, 또는  $G_1$  및  $G_2$  또는  $G_3$  및  $G_4$ 는 합쳐져서 펜타메틸렌이고;

$G_5$  및  $G_6$ 은 서로 독립해서 H 또는  $C_1-C_4$  알킬이며;

$m=1$ 이면, R은 수소, 중간에 하나 이상의 산소원자를 포함하거나 포함하지 않는  $C_1-C_{18}$  알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 일가 라디칼 또는 3 내지 5개 탄소원자를 갖는  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복시산의 일가 라디칼 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 방향족 카르복시산의 일가 라디칼이며, 이때 각각의 카르복시산은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 잔기에서 1 내지 3개의  $-COOZ_{12}$  기에 의해 치환될 수 있으며,  $Z_{12}$ 는 H,  $C_1-C_{20}$  알킬,  $C_3-C_{12}$  알케닐,  $C_5-C_7$  시클로알킬, 페닐 또는 벤질이거나; 또는

R은 카르복산 또는 인-함유 산의 일가 라디칼 또는 일가 실릴 라디칼이며;

$m=2$ 이면, R은  $C_2-C_{12}$  알킬렌,  $C_4-C_{12}$  알케닐렌, 크실릴렌, 2 내지 36개 탄소원자를 갖는 지방족 디카르복시산의 이가 라디칼, 또는 8 내지 14개 탄소원자를 갖는 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산 또는 8 내지 14개 탄소원자를 갖는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산의 이가 라디칼이고, 이때 각 디카르복시산은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 잔기에서 하나 또는 2개의  $-COOZ_{12}$ 기에 의해 치환될 수 있으며; 또는

R은 인-함유 산의 이가 라디칼 또는 이가 실릴 라디칼이고;

m=3이면, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 잔기에서 -COOZ<sub>12</sub>에 의해 치환될 수 있는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 트리카르복시산의 삼가 라디칼, 방향족 트리카르복산 또는 인-함유 산의 삼가 라디칼, 또는 삼가 실릴 라디칼이며;

m=4이면, R은 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 테트라카르복시산의 4가 라디칼이고,

p는 1, 2 또는 3이며,

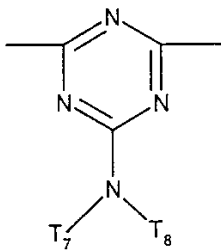
R<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> 아르알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알카노일, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 알케노일 또는 벤조일이고,

p=1이면,

R<sub>2</sub>는 비치환 또는 시아노, 카르보닐 또는 카르바미드 기에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 알케닐이거나 또는 글리시딜, -CH<sub>2</sub>CH(OH)-Z 기 또는 -CO-Z 또는 -CONH-Z 기이고, 이때 Z는 수소, 메틸 또는 페닐이거나; 또는

p=2이면,

R<sub>2</sub>는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌, 크실릴렌, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-B-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- 기이고, 이때 B는 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 아릴렌 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬렌이거나; 또는 단 R<sub>1</sub>이 알카노일, 알케노일 또는 벤조일이 아니면, R<sub>2</sub>는 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 디카르복시산 또는 디카르복산의 이가 아실 라디칼이거나, 또는 -CO-기일 수 있거나; 또는 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 p=1일 때 합쳐져서 지방족 또는 방향족 1,2- 또는 1,3-디카르복시산의 시클릭 아실 라디칼일 수 있거나; 또는



R<sub>2</sub>는 기이고,

이때 T<sub>7</sub> 및 T<sub>8</sub>은 서로 독립해서 수소, 1 내지 18개 탄소원자를 갖는 알킬이거나, 또는 T<sub>7</sub> 및 T<sub>8</sub>은 합쳐져서 4 내지 6개 탄소원자의 알킬렌 또는 3-옥사펜타메틸렌이며;

p=3이면,

R<sub>2</sub>는 2,4,6-트리아지닐이고;

n=1이면,

R<sub>3</sub>은 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 알킬렌 또는 히드록시알킬렌 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub> 아실옥시알킬렌이거나; 또는

n=2이면,

R<sub>3</sub>은 (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>이고;

n=1이면,

R<sub>4</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 알케닐, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 아르알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 히드록시알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알콕시알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴, 글리시딜, -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COO-Q 기 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-CO-Q 기이고, 이때 m은 1 또는 2이고 또 Q는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 페닐이고; 또는

n=2이면,

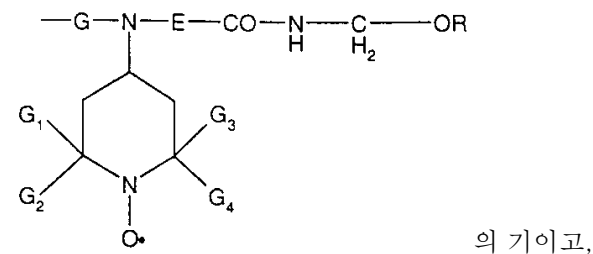
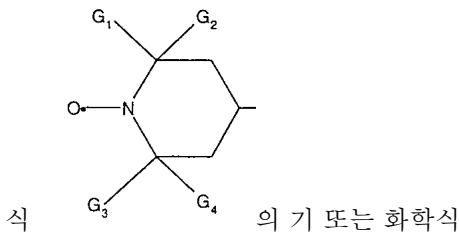
R<sub>4</sub>는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌, -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-D-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- 기이고, 이때 D는 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 알킬렌, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 아릴렌 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬렌이거나, 또는 -CH<sub>2</sub>CH(OZ<sub>1</sub>)CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH(OZ<sub>1</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- 기이고, 이때 Z<sub>1</sub>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, 알릴, 벤질, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일 또는 벤조일이며;

R<sub>5</sub>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 알릴, 벤질, 글리시딜 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알콕시알킬이고;

Q<sub>1</sub>은 -N(R<sub>7</sub>)- 또는 -O-이고;

E는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬렌, -CH<sub>2</sub>CH(R<sub>8</sub>)-O- 기(이때 R<sub>8</sub>은 수소, 메틸 또는 페닐임), -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH- 또는 직접 결합이고;

R<sub>7</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 아르알킬, 시아노에틸, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> 아릴, -CH<sub>2</sub>CH(R<sub>8</sub>)-OH이거나; 또는 화학



이때 G는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌이고 R은 상기 정의한 바와 같으며; 또는

R<sub>7</sub>은 -E-CO-NH-CH<sub>2</sub>-OR<sub>6</sub>의 기이고;

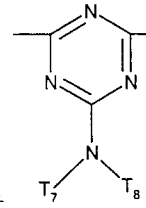
R<sub>6</sub>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬이며;

화학식(F)는 올리고머의 반복 구조 단위체(이때 T는 에틸렌 또는 1,2-프로필렌임)이거나, 또는 α-올레핀 공중합체와 알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트로부터 유도된 반복 구조 단위체이고;

k는 2 내지 100이고; 또

R<sub>10</sub>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시이고;

T<sub>2</sub>는 R<sub>4</sub>와 동일한 의미를 가지며;



T<sub>3</sub> 및 T<sub>4</sub>는 독립해서 2 내지 12개 탄소원자를 갖는 알킬렌이거나, 또는 T<sub>4</sub>는 T<sub>7</sub> 및 T<sub>8</sub>의 기이고,

T<sub>5</sub>는 C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> 알킬렌, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬렌, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌디(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬렌), 페닐렌 또는 페닐렌디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬렌)이고;

T<sub>6</sub>은  $\text{-NH(CH}_2\text{)}_a\text{-N(CH}_2\text{)}_b\text{-N(CH}_2\text{)}_c\text{-N}^{\text{H}}$  이고, 이때 a, b 및 c는 독립해서 2 또는 3이고 또 d는 0 또는 1이며;

e는 3 또는 4이고;

E<sub>1</sub> 및 E<sub>2</sub>는 서로 상이하며 각각 옥소 또는 이미노이며;

E<sub>3</sub>은 수소, 1 내지 30개 탄소원자의 알킬, 페닐, 나프틸이거나, 염소 또는 1 내지 4개 탄소원자를 갖는 알킬에 의해 치환된 상기 페닐 또는 상기 나프틸, 또는 7 내지 12개 탄소원자를 갖는 페닐알킬이거나, 또는 1 내지 4개 탄소원자의 알킬에 의해 치환된 상기 페닐알킬이고;

E<sub>4</sub>는 수소, 1 내지 30개 탄소원자의 알킬, 페닐, 나프틸 또는 7 내지 12개 탄소원자의 페닐알킬이거나; 또는

E<sub>3</sub> 및 E<sub>4</sub>는 합쳐져서 4 내지 17개 탄소원자를 갖는 폴리메틸렌이거나, 또는 1 내지 4개 탄소원자의 알킬기 4개 이하에 의해 치환된 폴리메틸렌이며; 또

E<sub>6</sub>은 지방족 또는 방향족 또는 방향족 4가 라디칼임.

또한 적합한 헤테로시클릭 NO· 라디칼은 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 WO 98/30601호 또는 WO 98/44008호에 개시되어 있다.

20개 이하의 탄소원자를 갖는 알킬은 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이차부틸, t-부틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실이다. 알킬기는 선형 또는 측쇄일 수 있다.

중간에 하나 이상의 산소원자를 포함하는 C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> 알킬은 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드로부터 유도된다.

하나 이상의 O 원자를 중간에 포함하는 C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> 알킬은 예컨대 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> 또는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 이다. 폴리에틸렌 글리콜로부터 유도된 것이 바람직하다. 일반적으로 -(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O)<sub>b</sub>-H/CH<sub>3</sub> 로 표시되며, a는 1 내지 6의 수이고 b는 2 내지 10의 수임.

선형 또는 측쇄일 수 있는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐은 예컨대 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 헵테닐, 옥테닐, 도데세닐 및 이들의 이성질체를 포함한다.

C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 알키닐은 바람직하게는 프로파르길이다.

C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬은 전형적으로 시클로펜틸, 메틸시클로펜틸, 디메틸시클로펜틸, 시클로헥실, 메틸시클로헥실이다.

중간에 하나 이상의 O 또는 N 원자를 포함하는 시클로알킬은 예컨대 2-테트라히드로피란-일, 테트라히드로푸란-일, 1,4-디옥산-일, 피롤리딘-일, 테트라히드로티오펜-일, 피라졸리딘-일, 이미다졸리딘-일, 부티로락톤-일, 카프로락탐-일이다.

알칼리 금속의 예는 리튬, 나트륨 또는 칼륨이다.

-OH에 의해 치환된 알킬은 전형적으로 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필 또는 2-히드록시부틸이다.

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알콕시는 예컨대 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 헥소시, 헵톡시, 옥톡시, 데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 헥사데실옥시 및 옥타데실옥시이다.

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알콕시, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, 특히 메톡시 또는 에톡시에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬은 전형적으로 2-메톡시에틸, 2-에톡시에틸, 3-메톡시프로필, 3-에톡시프로필, 3-부톡시프로필, 3-옥톡시프로필 및 4-메톡시부틸이다.

디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬)아미노에 의해 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬은 바람직하게는 예컨대 디메틸아미노, 디에틸아미노, 2-디메틸아미노에틸, 2-디에틸아미노에틸, 3-디메틸아미노프로필, 3-디에틸아미노프로필, 3-디부틸아미노프로필 및 4-디에틸아미노부틸이다.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아미노에 의해 치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬은 바람직하게는 예컨대 메틸아미노, 에틸아미노, 2-메틸아미노에틸, 2-에틸아미노에틸, 3-메틸아미노프로필, 3-에틸아미노프로필, 3-부틸아미노프로필 및 4-에틸아미노부틸이다.

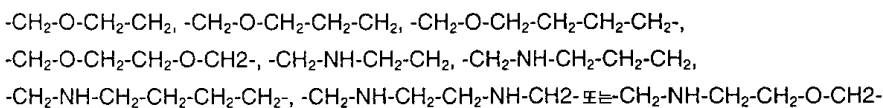
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오는 전형적으로 티오메틸, 티오에틸, 티오프로필, 티오이소프로필, 티오부틸 및 티오이소부틸이다.

C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알킬카르보닐은 전형적으로 아세틸, 프로피오닐, 부틸릴, 펜틸카르보닐, 헥실카르보닐 또는 도데실카르보닐이다.

C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 페닐알킬 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 아르알킬은 예컨대 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, α,α-디메틸벤질 또는 α-메틸벤질이다.

C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 브릿지, 바람직하게는 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알킬렌 브릿지의 예는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌이다.

중간에 하나 이상의 N 또는 O 원자를 포함하는 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌은 예컨대



이다.

C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알카논-일의 예는 시클로펜타논-일, 시클로헥사논-일 또는 시클로헵타논-일이다.

1, 2 또는 3개의 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시에 의해 치환된 페닐은 전형적으로 메틸페닐, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, t-부틸페닐, 디-t-부틸페닐, 3,5-디-t-부틸-4-메틸페닐, 메톡시페닐, 에톡시페닐 및 부톡시페닐이다.

폴리시클릭 시클로지방족 고리계의 예는 아다만탄, 쿠반, 트위스탄, 노르보르난, 비시클로[2.2.2]옥탄 또는 비시클로[3.2.1]옥탄이다.

폴리시클릭 헤테로시클로지방족 고리계의 예는 헥사메틸렌테트라민(우로트로핀)이다.

1 내지 18개 탄소원자를 갖는 모노카르복시산의 예는 포름산, 아세트산, 프로피온산, 페닐 아세트산, 시클로헥산 탄산, 모노-, 디- 및 트리클로로아세트산 또는 모노-, 디- 및 트리플루오로아세트산이다. 다른 적합한 산은 벤조산, 클로로벤조산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산, 클로로벤젠술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 메틸포스폰산 또는 페닐포스폰산이다.

카르복시산의 일가 라디칼의 예는 아세틸, 카프로일, 스테아로일, 아크릴로일, 메타크릴로일, 시클로헥실카르복시산, 벤조일 또는  $\beta$ -(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐 라디칼이다.

전형적인 예는 프로피온산, 라우르산 또는 메틸 에틸 아세트산 또는 발레르산의 다른 이성질체이다.

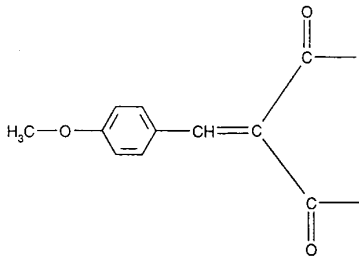
시클로지방족 카르복시산의 예는 시클로헥산 카르복시산 또는 시클로펜탄 카르복시산이다.

방향족 카르복시산의 예는 벤조산이다.

전형적인 불포화 카르복시산은 아크릴산, 메타크릴산 또는 크로톤산이다.

일가 실릴 라디칼의 예는  $-(C_jH_{2j})-Si(Z')_2Z''$  이고, 이때 j는 2 내지 5의 정수이고, 또 Z' 및 Z''는 서로 독립해서 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시이다.

이가-, 삼가- 및 사가 산의 예는 예컨대 말로닐, 숙시닐, 글루타릴, 아디포일, 수베로일, 세바코일, 말레로일, 이타코닐, 프탈로일, 디부틸말로닐, 디벤질말로닐, 부틸(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)말로닐 또는 비시클로헵텐디카르보닐 라디



칼 또는 화학식  $-(C_2H_4)_n-$  의 기, 트리멜리토일, 시트릴 또는 니트릴로트리아세틸, 부탄-1,2,3,4-테트라카르복시산 또는 피로멜리트산이다.

디카르밤산의 예는 헥사메틸렌디카르바모일 또는 2,4-톨루일렌디카르바모일 라디칼이다.

C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알카노일은 예컨대 프로피오닐, 부티릴, 옥타노일, 도데카노일이며, 바람직하게는 아세틸이다.

히드록시-, 시아노-, 알콕시카르보닐- 또는 카르바미드-치환된 알킬은 예컨대 2-히드록시에틸, 2-히드록시프로필, 2-시아노에틸, 메톡시카르보닐메틸, 2-에톡시카르보닐에틸, 2-아미노카르보닐프로필 또는 2-(디메틸아미노카르보닐)에틸이다.

C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알킬렌 라디칼은 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 2,2-디메틸프로필렌, 테트라메틸렌, 헥사메틸렌, 옥타메틸렌, 데카메틸렌 또는 도데카메틸렌이다.

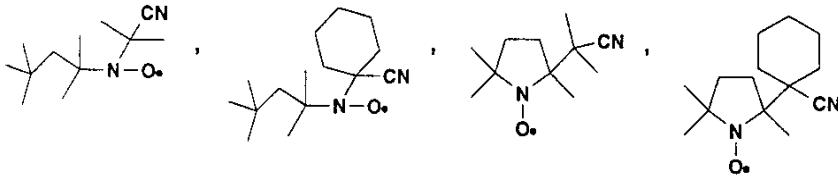
C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐렌은 예컨대 부테닐렌, 펜테닐렌, 헥세닐렌, 헵테닐렌 또는 노네닐렌 및 이들의 이성질체이다.

C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 아릴렌은 예컨대 o-, m- 또는 p-페닐렌, 1,4-나프틸렌 또는 4,4'-디페닐렌이다.

C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub> 아실옥시알킬렌은 예컨대 2-에틸-아세톡시메틸프로필렌이다. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 알콕시알킬 치환기는 예컨대 메톡시메틸, 에톡시메틸, 프로폭시메틸, t-부톡시메틸, 에톡시에틸, 에톡시프로필, n-부톡시에틸, t-부톡시에틸, 이소프로폭시에틸 또는 프로폭시프로필이다. C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알카노일옥시는 예컨대 포르밀옥시, 아세틸옥시, 프로피오닐옥시, 부티릴옥시, 발레릴옥시, 라우로일옥시, 말리토일옥시 및 스테아로일옥시이다.

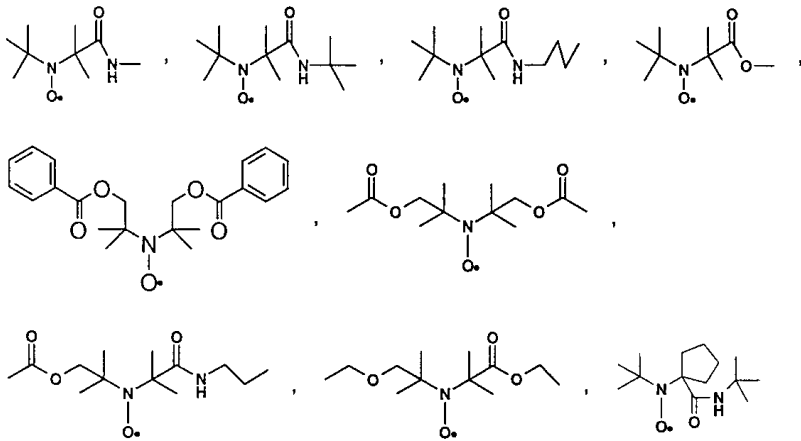
화학식(X)의 니트록실 라디칼은 공지되어 있으며 WO 99/03984호, EP-A-0 891 986호 또는 WO 98/13392호에 따라 제조할 수 있다.

전형적인 예는 다음과 같다:



화학식(XXa, XXb 및 XXc)의 니트록실 라디칼 또한 공지되어 있으며 유럽 특허출원 98810741.3호에 따라 제조할 수 있다.

전형적인 예는 다음과 같다:



화학식(XXX)의 니트록실 라디칼 또한 공지되어 있으며 유럽 특허출원 98810531.8호에 따라 제조할 수 있다.

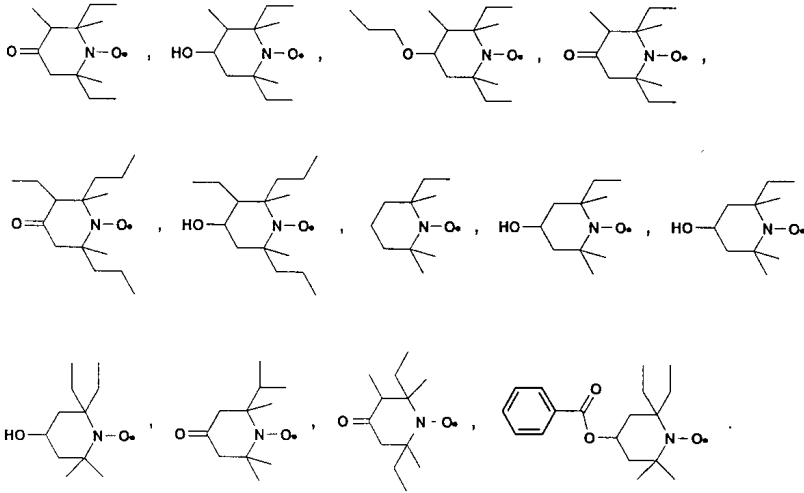
또한 독일특허 26 21 841호, 미국특허 4,131,599호 및 독일특허 26 30 798호에는 상응하는 1-옥소 화합물에 대한 중간체인 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-4-옥소피페리딘 및 2,6-디프로필-3-에틸-2,6-디메틸-4-옥소-피페리딘의 제조방법이 개시되어 있다.

2,2-디메틸-6,6-디알킬-4-옥소피페리딘의 제조방법은 F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz, Monatshefte für Chemie 88, 464 (1957) 또는 J. Bobbitt 일행, J. Org. Chem. 58, 4837 (1993)에 개시되어 있다.

피페리딘 화합물을 1-옥소-피페리딘 유도체로 산화시키는 것은 당해 분야에 공지되어 있으며 예컨대 L.B. Volodarsky, V. A. Renzikov, V. I. Ovcharenko in Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC Press, Boca Raton 1994에 개시되어 있다.

테트라메틸피페리딘 전구체는 일부 시판되고 있으며 또는 공지 방법에 따라 제조할 수 있다. 예컨대 미국 특허 5 096 950호 및 여기에 인용된 문헌에는 이들 전구체의 제조에 대해 개시하고 있다. 산화 및 에테르 형성 공정은 상술한 바와 같이 실시할 수 있다.

그 예는 다음과 같다:



바람직하게는,  $G_1, G_2, G_3, G_4$ 는 메틸 또는 에틸이고 또  $G_5$  및  $G_6$ 은 수소 또는 메틸이다.

보다 바람직하게는,  $G_1, G_2, G_3, G_4$ 는 메틸이고 또  $G_5$  및  $G_6$ 은 수소이다.

다른 바람직한 화합물군은  $G_1$  및  $G_3$ 이 에틸이고 또  $G_2$  및  $G_4$ 가 메틸이거나, 또는  $G_1$  및  $G_4$ 가 에틸이고 또  $G_2$  및  $G_3$ 이 메틸이며 또  $G_5$  또는  $G_6$ 의 하나가 수소이고 다른 하나는 메틸이거나 또는 둘 모두가 수소인 화합물이다.

바람직한 그룹은,

$m$ 이 1이고,

$R$ 이 수소, 중간에 하나 이상의 산소원자를 포함하거나 포함하지 않는  $C_1-C_{18}$  알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼, 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 시클로지방족 카르복시산의 일가 라디칼 또는 3 내지 5개 탄소원자를 갖는  $\alpha, \beta$ -불포화 카르복시산의 일가 라디칼 또는 7 내지 15개 탄소원자를 갖는 방향족 카르복시산의 일가 라디칼이고;

$p$ 가 1이며,

$R_1$ 이  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_5-C_7$  시클로알킬,  $C_7-C_8$  아르알킬,  $C_2-C_{18}$  알카노일,  $C_3-C_5$  알케노일 또는 벤조일이고;

$R_2$ 는  $C_1-C_{18}$  알킬,  $C_5-C_7$  시클로알킬, 비치환되거나 또는 시아노, 카르보닐 또는 카르바미드기에 의해 치환된  $C_2-C_8$  알케닐이거나, 또는 글리시딜,  $-CH_2CH(OH)-Z$  기 또는  $-CO-Z$  기 또는  $-CONH-Z$  기이며,  $Z$ 는 수소, 메틸 또는 페닐인 화학식(A), (B), (O) 또는 (P)의 화합물이다.

보다 바람직한 것은 화학식(A) 또는 (B)의 화합물이다.

바람직하게는,  $R$ 이 수소,  $C_1-C_{18}$  알킬, 시아노에틸, 벤조일, 글리시딜, 2 내지 18개 탄소원자를 갖는 지방족 카르복시산의 일가 라디칼이고;

$R_1$ 이  $C_1-C_{12}$  알킬,  $C_7-C_8$  아르알킬,  $C_2-C_{18}$  알카노일,  $C_3-C_5$  알케노일 또는 벤조일이고;

$R_2$ 는  $C_1-C_{18}$  알킬, 글리시딜,  $-CH_2CH(OH)-Z$  기 또는  $-CO-Z$  기이며,  $Z$ 는 수소, 메틸 또는 페닐이다.

다른 바람직한 그룹은 니트록실 라디칼이 다음 치환기 정의를 갖는 화학식(X)의 화합물인 것이다:

$n_1$ 이 1이고,

$R_{101}$ 이 시아노이며,

$R_{102}$  및  $R_{103}$ 이 서로 독립해서 비치환된  $C_1-C_{12}$  알킬 또는 페닐이거나; 또는  $R_{102}$  및  $R_{103}$ 은 연결 탄소원자와 합쳐져서  $C_5-C_7$  시클로알킬 라디칼을 형성하고;

$R_{110}$ 은 삼차 탄소원자를 통하여 질소 원자에 결합된  $C_4-C_{12}$  알킬,  $C_9-C_{11}$  페닐알킬 또는 페닐이거나, 또는

$R_{110}$  및  $R_{111}$ 은 합쳐져서 비치환되거나 또는  $C_1-C_4$  알킬에 의해 치환된  $C_2-C_6$  알킬렌 브릿지를 형성하고; 또

$R_{112}$ 는  $C_1-C_4$  알킬임.

안정한 니트록실 라디칼이,

Y는 O이고;

$R_{201}$ 은 삼차  $C_4-C_8$  알킬이고;

$R_{202}$  및  $R_{203}$ 은 메틸, 에틸 또는 탄소원자와 합쳐져서  $C_5-C_6$  시클로알킬 고리이며;

$R_{204}$ 는  $C_1-C_{18}$  알콕시, 벤질옥시 또는  $NR_{223}R_{224}$ 이고, 이때  $R_{223}$  및  $R_{224}$ 는 독립해서 수소 또는  $C_1-C_8$  알킬인 화학식 (XXa)의 화합물이거나; 또는

$R_{205}$ ,  $R_{206}$ ,  $R_{207}$  및  $R_{208}$ 은 독립해서 메틸 또는 에틸이고; 또는

$R_{205}$  및  $R_{206}$  및/또는  $R_{207}$  및  $R_{208}$ 은 탄소원자와 합쳐져서  $C_5-C_6$  시클로알킬 고리를 형성하고;

$R_{209}$  및  $R_{210}$ 은 서로 독립해서 포르밀,  $C_2-C_8$  알킬카르보닐, 벤조일,  $C_1-C_8$  알킬, 벤질 또는 페닐인 화학식(XXb)의 화합물(이때  $Q_1$ 은 O 임)이거나; 또는

$R_{205}$ ,  $R_{206}$ ,  $R_{207}$  및  $R_{208}$ 은 독립해서 메틸 또는 에틸이고; 또는

$R_{205}$  및  $R_{206}$  및/또는  $R_{207}$  및  $R_{208}$ 은 탄소원자와 합쳐져서  $C_5-C_6$  시클로알킬 고리를 형성하고;

$R_{211}$ 은 포르밀,  $C_2-C_{18}$  알킬카르보닐, 벤조일,  $C_1-C_{18}$  알킬, 벤질 또는 페닐이고 또

$R_{212}$ 는 OH,  $C_1-C_{18}$  알콕시, 벤질옥시,  $NR_{223}R_{224}$ 이고, 이때  $R_{223}$  및  $R_{224}$ 는 독립해서 수소 또는  $C_1-C_{18}$  알킬인 화학식 (XXc)의 화합물인 것이 또한 바람직하다.

바람직하게는 그래프트될 중합체는 폴리디엔, 스티렌의 공중합체, 블록 중합체, 랜덤 중합체 및 테이퍼된 중합체, 디올레핀과 디올레핀과의 공중합체의 삼중합체로 구성된 군으로부터 선택된 불포화 잔기를 함유한다.

바람직한 불포화 중합체는 0.1 내지 85%의 불포화 반복 단위체 함량을 갖는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 스티렌-이소프렌-블록 공중합체(SI, SIS), 스티렌-부타디엔-블록-공중합체(SB, SBS, SEBS), ABS, EPDM, 부틸 고무, 클로로프렌 고무 및 니트릴 고무이다. 가장 바람직한 것은 1 내지 70%의 불포화 반복 단위체 함량을 갖는 SB, SBS, EPDM이다.

바람직하게는 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머는 스티렌, 치환된 스티렌, 콘쥬게이트된 디엔, 말레산 무수물, 아크롤레인, 비닐 아세테이트, (알킬)아크릴산 무수물, (알킬)아크릴산 염, (알킬)아크릴 에스테르 또는 (알킬)아크릴아미드이다.

보다 바람직하게는 에틸렌성 불포화 단량체는 스티렌, α-메틸 스티렌, p-메틸 스티렌 또는  $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$ 의 화합물이고, 식중에서  $R_a$ 는 수소 또는  $C_1-C_4$  알킬이고,  $R_b$ 는  $NH_2$ ,  $OCH_3$ , 글리시딜, 비치환  $C_1-C_{18}$  알콕시 또는 히드록시-치환된  $C_1-C_{18}$  알콕시, 비치환  $C_1-C_{18}$  알킬아미노, 디( $C_1-C_{18}$  알킬)아미노, 히드록시-치환된  $C_1-C_{18}$  알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디( $C_1-C_{18}$  알킬)아미노이고; Me는 일가 금속 원자이며; 또 Z는 산소 또는 황이다.

가장 바람직하게는  $R_a$ 는 수소 또는 메틸이고,  $R_b$ 는  $NH_2$ , 글리시딜, 불포화되거나 또는 히드록시로 치환된  $C_1-C_4$  알콕시, 비치환  $C_1-C_4$  알킬아미노, 디( $C_1-C_4$  알킬)아미노, 히드록시-치환된  $C_1-C_4$  알킬아미노 또는 히드록시-치환된 디( $C_1-C_4$  알킬)아미노이고; 또 Z는 산소이다.

특히 바람직한 에틸렌성 불포화 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드이다.

제1 반응 공정에 적용된 온도는 중합체에 따라 상이하며 예컨대 무정형 중합체의 경우 유리 전이 온도(Tg) 보다 50. 내지 150°C 더 높고 또 반결정성 중합체의 경우 용점(Tm)보다 20. 내지 180°C 더 높다. 전형적인 온도는 다음과 같다:

저밀도 폴리에틸렌 LDPE 170-260°C

고밀도 폴리에틸렌 HDPE 180-270°C

폴리프로필렌 PP 180-280°C

폴리스티렌 PS 190-280°C

스티렌-블록 공중합체 SB(S) 180-260°C

변성된 에틸렌-프로필렌-디엔 EPDM 180-260°C

에틸렌 프로필렌 고무 EPR 180-260°C

바람직한 방법에서, 제1 공정 A)에서의 온도는 150°C 내지 300°C이고, 보다 바람직하게는 170°C 내지 280°C이다.

제2 공정 B)에서의 온도는 바람직하게는 70°C 내지 280°C이고, 보다 바람직하게는 70°C 내지 210°C이다.

바람직하게는 안정한 니트록실 라디칼은 중합체 중량을 기준하여 0.1% 내지 30%, 보다 바람직하게는 1% 내지 20%, 가장 바람직하게는 1% 내지 10%의 양으로 존재한다.

바람직하게는 공정 A)의 반응 생성물 대 공정 B)의 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 비율은 1:1000 내지 10:1, 보다 바람직하게는 1:100 내지 1:1이고, 가장 바람직하게는 1:50 내지 1:1이다.

본 방법의 공정 A)는 중합체 용융물을 혼합하기에 적합한 임의의 반응기에서 실시할 수 있다. 바람직하게는 상기 반응기는 "Handbuch der Kunststoffextrusion" Vol. 1, 편집자 F. Hense, W. Knappe 및 H. Potente, 1989, 3 내지 7페이지에 개시된 바와 같은 압출기 또는 혼련기이다. 압출기를 사용하면, 상기 방법은 반응성 압출 방법으로 기술될 수 있다. 반응성 압출 장비 및 방법의 예는 지. 에이치. 후 일행에 의해 "Reactive Modifiers for Polymers", 제1판, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, London 1997, 1장, 1 내지 97페이지에 개시되어 있다.

바람직하게는, 압출기를 사용하는 경우, 압출하는 동안 200 밀리바아 미만의 감압을 적용한다. 휘발성 부생성물은 제거한다.

공정 A)의 반응 시간은 그래프팅될 ONR'R" 개시제 잔기의 소망하는 양에 따라 달리할 수 있다. 전형적인 반응 시간은 수 분 내지 1시간 이다. 바람직하게는 반응 시간은 1분 내지 1시간, 가장 바람직하게는 2분 내지 20분이다.

반응 공정 B)는 공정 A) 직후에 실시할 수 있지만, 실온에서 중간체 중합성 라디칼 개시제를 잠시 저장할 수도 있다. 중간체 중합성 라디칼 개시제는 실온에서 안정하며 몇 개월 까지는 활성의 손실이 전혀 없다.

공정 B)에 대한 반응은 중합체 용융물을 단량체와 혼합하기에 적합한 반응기에서 실시할 수 있다. 중합체를 용해 또는 분산시키고 또 단량체를 용액에 첨가할 수 있다. 공정 B)는 경우에 따라 용액에서 실시될 수 있다.

그래프팅 정도는 반응 시간, 이용된 온도 및 중합성 개시제의 활성에 따라 상이하다. 바람직하게는 공정 B)에 대한 반응 시간은 1분 내지 20시간이고, 보다 바람직하게는 30분 내지 5시간이다.

반응 공정 B)를 압출기에서 실시하면, 2 내지 20분간의 반응 시간이 바람직하다.

그래프트된 중합체는 중합체 블렌드 또는 합금에서 상용화제, 2개의 상이한 물질간의 접착 증진제, 표면 개질제, 핵생성제, 충전제와 중합체 매트릭스 또는 분산제간의 커플링제와 같은 다양한 용도에 유용하다.

상기 방법은 그래프트된 블록 공중합체의 제조에 특히 유용하다.

그래프트된 블록 공중합체는 예컨대 폴리스티렌 및 폴리아크릴레이트의 그래프트 블록 공중합체(예컨대 폴리(스티렌-코-아크릴레이트) 또는 폴리(스티렌-코-아크릴레이트-코-스티렌)이다. 이들은 중합체 블렌드에 대한 접착제 또는 상용화제 또는 중합체 강인화제로서 유용하다. 폴리(메트메타크릴레이트-코-아크릴레이트)디블록 그래프트 공중합체 또는 폴리(메틸아크릴레이트-코-아크릴레이트-코-메타크릴레이트)트리블록 그래프트 공중합체는 코팅계에 대한 분산제, 코팅 접착제(예컨대 유동제, 상용화제, 반응성 희석제) 또는 코팅에서의 수지 성분(예컨대 고흡분 도료)으로 유용하다. 스티렌, (메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴로니트릴의 그래프트 블록 공중합체는 플라스틱, 탄성중합체 및 접착제로서 유용하다.

또한 그래프트 블록이 비극성 중합체상에 극성 단량체를 갖는 본 발명의 그래프트 블록 공중합체는 다양한 용도에서 양쪽성 계면활성제 또는 고균일 중합체 블렌드를 제조하기 위한 분산제로서 유용하다.

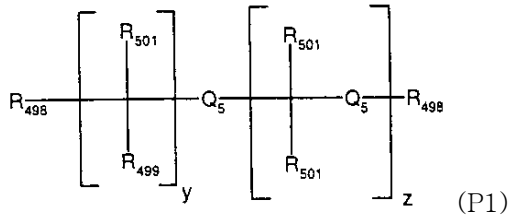
따라서 본 발명은 합성중에 신규 그래프트 블록, 멀티-블록, 스타, 그라디언트, 랜덤, 하이퍼측쇄 또는 덴드리트 공중합체를 포함한다.

본 발명에 의해 제조된 중합체는 다음과 같은 용도에 특히 적합하다: 접착제, 세정제, 분산제, 유화제, 계면활성제, 소포제, 접착증진제, 부식 억제제, 점도 향상제, 윤활제, 유동 조절제, 점증제, 가교제, 종이 처리제, 수 처리제, 전자 물질, 도료, 코팅, 사진, 잉크 재료, 화상 재료, 초강력흡수제, 화장품, 헤어 제품, 보존제, 살균제 물질 또는 아스팔트, 가죽, 섬유, 세라믹 및 나무에 대한 개질제.

본 발명의 그래프트 중합반응은 "리빙" 중합반응이기 때문에, 원하는대로 시작하거나 중단할 수 있다. 또한 중합체 생성물은 알콕시아민 작용기를 갖고 있어 리빙 소재에서 계속 중합할 수 있도록한다. 따라서 본 발명의 제1 구체예로서 제1 단량체가 초기 중합 공정에서 소비되면 제2 단량체가 부가되어 제2 중합공정에서 성장하는 그래프트 중합체상에 제2 블록을 형성한다. 따라서 동일하거나 상이한 단량체를 사용하여 추가의 그래프트 중합반응을 실시하여 멀티-블록 그래프트 공중합체를 제조할 수 있다. 또한 이 방법은 라디칼 중합반응이기 때문에 그래프트 블록은 어떤 순서로도 제조할 수 있다.

따라서 본 발명의 다른 목적은 추가의 자유 라디칼 공급원을 사용하지 않고도 본 방법의 공정 A)에 따라 제조된 중합성 라디칼 개시제; 및 추가의 자유 라디칼 공급원을 사용하여 본 방법의 공정 A)에 따라 제조된 중합체 라디칼 개시제를 제공하는 것이다.

상기 공정 A)에 따라 수득할 수 있는 중합성 라디칼 개시제는 다음 화학식(P1)으로 표시될 수 있다:



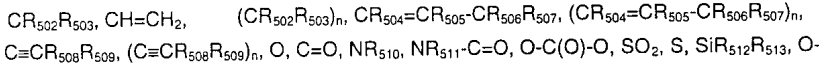
식중에서,

R<sub>498</sub>은 수소, 치환되거나 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알키닐; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하는 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬 또는 하나 이상의 질소 또는 산소 원자를 함유하고 NO<sub>2</sub>, 할로젠, 아미노, 히드록시, 시아노, 카르복시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아미노 또는 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)아미노, O(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬), O(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알케닐), C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> 페닐알킬, O-페닐, OC<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 페닐알킬 또는 할로젠에 의해 치환된 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬 또는 비치환되거나 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알콕시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬티오, 할로젠, 시아노, 히드록시, 카르복시, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬아미노 또는 디(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬)아미노에 의해 치환된 페닐 및 나프틸이고;

R<sub>499</sub>는 산소 원자에 결합된 안정한 니트록실 라디칼이며;

R<sub>500</sub>은 치환되거나 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알케닐, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 시클로알킬, 페닐, C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> 페닐알킬이고;

R<sub>501</sub>은 수소, 치환되거나 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알키닐, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 시클로알킬, 페닐, O(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬), O(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알케닐), C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> 페닐알킬, O-페닐, O-C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 페닐알킬 또는 할로젠, CN, COOR<sub>500</sub>, CONR<sub>500</sub>R<sub>500</sub>이고;



Q<sub>5</sub>는 SiR<sub>512</sub>R<sub>513</sub>-O;

이며;

R<sub>502</sub>, R<sub>503</sub>, R<sub>504</sub>, R<sub>505</sub>, R<sub>506</sub>, R<sub>507</sub>, R<sub>508</sub>, R<sub>509</sub>, R<sub>510</sub>, R<sub>511</sub>, R<sub>512</sub> 및 R<sub>513</sub>은 서로 독립해서 수소, 치환되거나 또는 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알케닐, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알키닐, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 시클로알킬, 페닐, O(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 알킬), O(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 알케닐), C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> 페닐알킬, O-페닐, O-C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 페닐알킬 또는 할로젠이고;

n은 1 내지 10의 수이며;

y는 1 내지 25000의 수이고; 또

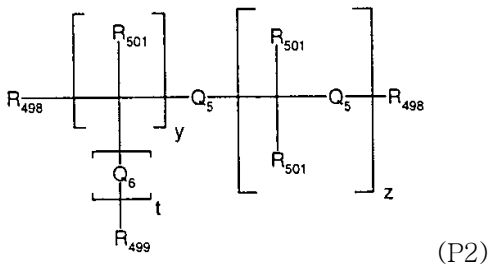
z는 0 내지 25000의 수임.

바람직하게는 R<sub>501</sub>은 H 또는 메틸이고; Q<sub>5</sub>는 CR<sub>502</sub>R<sub>503</sub>, CH=CH<sub>2</sub>, CR<sub>504</sub>=CR<sub>505</sub>CR<sub>506</sub>R<sub>507</sub>이고, 이때 R<sub>502</sub> 및 R<sub>503</sub>은 H, 메틸 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 알케닐이고 또 R<sub>504</sub>, R<sub>505</sub>, R<sub>506</sub> 및 R<sub>507</sub>은 독립해서 H 또는 메틸이다.

상기한 치환기의 예는 이미 예시한 바 있다.

상기 선택중에서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부타디엔, SBS 및 EPDM이 특히 바람직하다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법의 공정 B)에 따라 수득할 수 있는 화학식(P2)의 중합체를 제공하는 것이다:



치환기의 정의 및 예는 상기 정의된 바와 같고;

Q<sub>6</sub>은 상술한 단량체로부터 기인한 동중합체, 공중합체 또는 테이퍼된 중합체이며, t는 0 내지 25000의 수임.

R<sub>499</sub>는 열적으로 또는 화학적으로 제거될 수 있다.

바람직하게는 중합체(P2)는 상술한 군으로부터 선택된 단량체에 의해 그래프트되고 보다 바람직하게는 스티렌, (메트)아크릴레이트, 부타디엔 또는 이소프렌에 의해 그래프트된다.

보다 바람직하게는 SB-g-스티렌, SB-g-(메트)아크릴레이트, SI-g-스티렌, SI-g-(메트)아크릴레이트, SBS-g-스티렌, SBS-g-(메트)아크릴레이트, EPDM-g-스티렌, EPDM-g-(메트)아크릴레이트이다.

본 발명의 다른 주제는 상술한 바와 같은 상기 공정 A) 및 B)에 의해 수득할 수 있는 중합체이다.

본 발명의 다른 주제는 a) 경우에 따라 제조가 자유 라디칼 공급원 존재하에서 실시되는 공정 A)에 따라 제조된 중합성 라디칼 개시제 및 b) 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

상기한 치환기 및 이들의 바람직한 예는 이미 정의된 바 있으며, 이들은 본 발명의 다른 주제이기도하다.

본 발명의 다른 주제는 상술한 그래프트된 중합체를 제조하기 위한 안정한 니트록실 라디칼 및 상술한 공정 A)에 따른 그래프트된 중합체의 라디칼 중합반응에 대한 마크로개시제로서의 용도에도 관한 것이다.

본 발명의 다른 주제는 상술한 방법에 따라 제조한 중합체를 중합체 블랜드에 대한 접착제 또는 상용화제 또는 중합체 강인화제로서 사용하는 용도에 관한 것이다.

폴리(메틸메타크릴레이트-코-아크릴레이트)디블록 그래프트 공중합체 또는 폴리(메틸메타크릴레이트-코-아크릴레이트-코-메타크릴레이트)트리블록 그래프트 공중합체는 코팅 시스템에 대한 분산제, 코팅 첨가제(예컨대 유동조절제, 상용화제, 반응성 희석제)로서, 또는 코팅에서 수지 성분(예컨대 고 고형분 도료)로서 유용하다. 스티렌, (메트)아크릴레이트 및/또는 아크릴로니트릴의 그래프트 블록 공중합체는 플라스틱, 탄성중합체 및 접착제로서 유용하다.

또한 그래프트된 블록이 비극성 중합체상에 극성 단량체를 갖는 본 발명의 그래프트 블록 공중합체는 양쪽성 계면활성제 또는 아주 균일한 중합체 블랜드를 제조하기 위한 분산제로서 많은 분야에서 유용하다.

이하 실시예는 본 발명을 상세하게 설명한다.

### 실시예

#### A) R'R''N-O\*를 중합체로 그래프팅(중합성 개시제의 제조)

시판중인 폴리프로필렌(MFR<sub>230/2.16</sub> = 1.43, ISO 1133에 따름) 36.6g을 180 내지 220℃로 가열된 브라벤더 혼합기 챔버 W50 (40 rpm)에 넣어 N<sub>2</sub>하에서 10분간 혼련시켰다. 폴리프로필렌과 함께 초기에 첨가제(표 1)를 혼합기 챔버에 도입하

였다. 10분후 혼합을 중지하였다. 중합체 물질을 혼합기 챔버로부터 제거하고 30℃에서 약 50 kN에서 1분간 압축성형한 다음 과립으로 분쇄하였다. 과립화된 중합체를 용해시키고 재석출시킨 다음 고온 NMR 스펙트럼을 실시하여 NO-잔기가 결합된 중합체가 존재하는지에 대해 결정하였다.

표 1: R'R"N-O\*를 폴리프로필렌으로 그래프팅

실시예	첨가제	가공 온도 [° C]	NO 결합된 중합체 [%]
A1	4.0 % 화합물 1 4.0% 퍼옥사이드1	180	2.2
A2	4.0 % 화합물 1 4.0% 퍼옥사이드1	200	2.0
A3	4.0 % 화합물 1 4.0% 퍼옥사이드1	220	1.0
A4	4.0 % 화합물 2 6.0% 퍼옥사이드1	180	1.6
A5	4.0 % 화합물 2 6.0% 퍼옥사이드1	200	1.5
A6	4.0 % 화합물 2 6.0% 퍼옥사이드1	220	1.1

화합물 1: 벤조산 2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-1-옥실-4-일 에스테르

화합물 2: 4-히드록실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-1-옥실

퍼옥사이드 1: 디큐밀퍼옥사이드

B) R'R"N-O\*를 중합체로 그래프팅한 다음 중합체 유사 반응

시판중인 SBS(스티렌/부타디엔/스티렌 공중합체, Kraton D 1102 CU, 공급자: 쉘; SEBS = 스티렌/에틸렌/부타디엔/스티렌 공중합체 Kraton G 1652, 공급자: 쉘; EPDM =에틸렌/프로필렌/에틸리텐노르보르넨 삼중합체, Buna EP G3850, 공급자: 바이에르))를 표 2에 기재된 화합물과 함께 2축 스크류 압출기(TW 100, 독일 Haake 제품)에서 180℃ 내지 210℃(가열 대역 1-5) 및 40 rpm에서 압출하였다.

아르곤으로 세척한 배기된 솔랭크 반응기에서 5g의 과립화된 중합체를 아르곤 분위기하에서 50 내지 100 mL의 단량체에 용해시켰다. 용존 산소는 냉동-해동 주기(액체 질소)로 제거하였다. 반응 혼합물을 아르곤 분위기하에서 교반 및 가열하였다. 잔류하는 단량체를 진공하에서 제거하고 잔류물을 일정한 중량을 얻을 때 까지 진공하에서 건조시켰다. 분자량 및 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 2: R'R"N-O\*를 중합체로 그래프팅

실시에	중합체 유형	첨가제	분자량 (Mn, GPC)	다중분산성 (Mw/Mn, GPC)
비교예 1	SBS	가공되지 않음	105.500*	
본 발명의 실시예 1에 대한 A7 출발물질	SBS	1.0 % 화합물 3	104.200*	
본 발명의 실시예 2에 대한 A8 출발물질	SBS	0.5 % 화합물 4	103.100*	
비교예 2	EPDM	가공되지 않음	96.300	2.41
본 발명의 실시예 3에 대한 A9 출발물질	EPDM	0.5 % 화합물 4	87.400	3.25
본 발명의 실시예 4 + 5에 대한 A10 출발물질	EPDM	1.0 % 화합물 5	81.900	3.15

화합물 3: 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-1-옥실

화합물 4: 데칸디온산 비스(2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-1-옥실-4-일)에스 테르

화합물 5: 도데칸산 2,6-디에틸-2,3,6-트리메틸-피페리딘-1-옥실-4-일)에스 테르

\* 바이모달(bimodal) 분포; 고 MW 피이크로부터 피크 분자량 (Mp)

표 3: 중합체 유사 반응

실시에	중합체 유형	단량체	반응 조건	분자량 (Mn, GPC)	다중분산성 (Mw/Mn, GPC)
비교예 3	SBS	스티렌	1 h, 130° C	102700*	
본 발명의 B1 실시예 1	SBS	스티렌	1 h, 130° C	104800*	
본 발명의 B2 실시예 2	SBS	도데실아크릴레이트	1 h, 130° C	117900*	
비교예 4	EPDM	스티렌	1 h, 130° C	96800	2.86
본 발명의 B3 실시예 3	EPDM	스티렌	1 h, 130° C	109600	3.51
본 발명의 B4 실시예 4	EPDM	스티렌	1 h, 130° C	94700	3.54
본 발명의 B5 실시예 5	EPDM	스티렌	4 h, 130° C	198400	1.53

\* 바이모달 분포; 고 MW 피이크로부터 피크 분자량 (Mp)

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

A) 중합체 및 안정한 니트록실 라디칼(NO·)을 150℃ 내지 300℃ 온도로 가열하고 이것을 용융 혼합하는 것을 포함하는 안정한 니트록실 라디칼을 중합체로 그래프팅하는 제1 공정; 및

B) 상기 공정 A)의 그래프트된 중합체를 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 존재하에서 니트록실-중합체 결합이 분해되고 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머의 중합반응이 중합체 라디칼에서 개시되는 온도로 가열하고, 상기 온도에서 더 중합시킨 다음 혼합물을 60℃ 아래의 온도로 냉각시키는 제 2 공정을 포함하는 그래프트된 중합체의 제조방법.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 자유 라디칼 공급원이 부가적으로 존재하는 방법.

**청구항 3.**

제2항에 있어서, 자유 라디칼 공급원이 비스-아조 화합물, 퍼옥사이드 또는 히드로퍼옥사이드인 방법.

**청구항 4.**

삭제

**청구항 5.**

삭제

**청구항 6.**

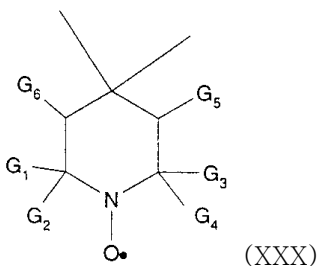
삭제

**청구항 7.**

삭제

**청구항 8.**

제1항에 있어서, 안정한 니트록실 라디칼이 하기 화학식(XXX)의 구조 요소를 함유하는 방법:



식중에서,

G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> 및 G<sub>4</sub>는 서로 독립해서 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 알킬이거나 또는 G<sub>1</sub> 및 G<sub>2</sub> 또는 G<sub>3</sub> 및 G<sub>4</sub>, 또는 G<sub>1</sub> 및 G<sub>2</sub> 및 G<sub>3</sub> 및 G<sub>4</sub>는 합쳐져서 C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 시클로알킬 기를 형성하고;

$G_5$  및  $G_6$ 은 서로 독립해서 H,  $C_1-C_{18}$  알킬, 페닐, 나프틸 또는  $COOC_1-C_{18}$  알킬 기임.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

(a) 제1항의 공정 A) 또는 제2항에 따라 제조한 중합성 라디칼 개시제; 및

(b) 에틸렌성 불포화 단량체 또는 올리고머를 포함하는 조성물.

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제