

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

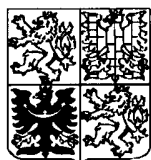
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

789-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05. 03. 99**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.03.98, 11.06.98**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **98/98810194, 98/98810531**

(33) Země priority: **EP, EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 09. 99**
(Věstník č. 9/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 211/94
C 07 D 405/12
C 07 D 401/04
C 07 D 471/10
C 07 D 487/06
C 07 D 491/107
C 08 F 2/38
C 08 K 5/3435

(71) Přihlášovatel:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
ING., Basel, CH;

(72) Původce:

Kramer Andreas dr., Dürdingen, CH;
Nesvadba Peter dr., Marly, CH;

(74) Zástupce:

Kubát Jan Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

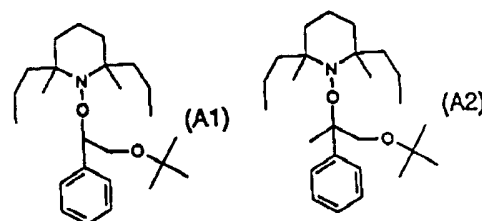
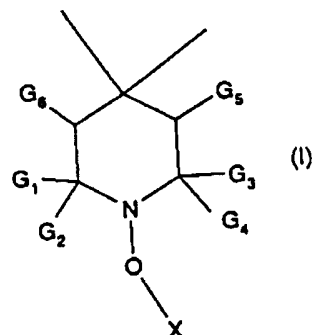
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Deriváty 1-alkoxypolyalkylpiperidinu
a jejich použití jako regulátorů polymera-
ce**

(57) Anotace:

Deriváty 1-alkoxypolyalkylpiperidinu obsahující strukturní jednotku vzorce I, kde G₁, G₂, G₃, G₄ jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku pod podmínkou, že alespoň jedna není methylová skupina nebo G₁ a G₂ nebo G₃ a G₄, nebo G₁ a G₂ a G₃ a G₄ dohromady tvoří cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku; G₅ a G₆ jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo skupina COOalkyl obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku a X je skupina obsahující alespoň jeden atom uhlíku a je taková, že radikál X[•] odvozený od X je schopen iniciovat polymeraci ethylenicky nenasyčených monomerů s výjimkou sloučenin A1 a A2 vzorce /A1/ a /A2/. Polymerizovatelný prostředek obsahující a/ nejméně jeden ethylenicky nenasyčený monomer a b/ derivát 1-alkoxypolyalkylpiperidinu, způsob polymerace ethylenicky nenasyčených monomerů a použití derivátů 1-alkoxypolyalkylpiperidinu pro kontro-

lu polymerace. N-oxylový derivát jako meziprodukt, prostředek N-oxylového derivátu s ethylenicky nenasyčenými monomery a volným radikálovým iniciátorem X[•], jakož i způsob polymerace.



05.03.99

176772/KB

1

Deriváty 1-alkoxypolyalkylpiperidinu a jejich použití jako regulátorů polymerace

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká derivátů 1-alkoxypolyalkylpiperidinu, polymerovatelných prostředků obsahujících a) nejméně jeden ethylenicky nenasycený monomer a b) derivát 1-alkoxypolyalkylpiperidinu. Dalšími aspekty podle vynálezu jsou způsob polymerace ethylenicky nenasycených monomerů a použití derivátů 1-alkoxypolyalkylpiperidinu pro kontrolu polymerace. Předmětem podle předkládaného vynálezu jsou také deriváty N-oxylových meziproductů, prostředky obsahující N-oxylové deriváty s ethylenicky nenasycenými monomery a iniciátor, kterým je volný radikál $X\bullet$, stejně jako způsob polymerace.

Sloučeniny podle vynálezu poskytují polymerní pryskyřicové produkty o nízké polydisperzitě. Polymerační proces probíhá se zvýšenou účinností konverze monomeru na polymer. Předkládaný vynález se týká zejména stabilního polymeračního procesu zprostředkovaného volnými radikály, který poskytuje homopolymery, náhodné kopolymery, blokové kopolymery, multiblokové kopolymery, roubované polymery a podobně, při zvýšené rychlosti polymerace a zvýšené konverzi monomeru na polymer.

Dosavadní stav techniky

Polymery a kopolymery připravené pomocí polymeračního procesu s volnými radikály má široké rozdělení molárních hmotností nebo polydisperzity, které jsou obecně vyšší než asi 4. Jedním z důvodů je, že většina iniciátorů volných radikálů má relativně dlouhé poločasy rozpadu, v rozmezí od několika minut do několika hodin, a tedy polymerní řetězce nejsou všechny

iniciovány ve stejnou dobu, a iniciátory tedy vyvolávají růst řetězců o různých délkách v jakémkoli čase během polymeračního procesu. Jiným důvodem je to, že propagační řetězce ve volně radikálovém procesu mohou reagovat navzájem způsobem, který je známý jako kombinace a disproportionace, a v obou případech dochází k nevratné terminační reakci. Dochází tedy k tomu, že se řetězce o různých délkách terminují během reakce v různém čase a vznikají tak pryskyřice obsahující řetězce, které mají v širokém rozmezí různou délku, od velmi krátkých, po velmi dlouhé řetězce, a které mají tedy široké rozmezí polydisperzity. Když se má volný radikálový polymerační proces použít pro přípravu polymerů o nízké distribuci molárních hmotností, musí se polymerní řetězce iniciovat přibližně ve stejném čase a musí se zabránit terminaci rostoucího polymerního řetězce kombinací nebo disproportionací.

Běžné radikálově polymerační reakční způsoby mají různé významné problémy, jako jsou obtíže s předpovědí nebo kontrolou molární hmotnosti, polydisperzity a modality připravených polymerů. Pomocí těchto dříve používaných polymeračních způsobů vznikají polymery, které mají široké rozmezí polydisperzity a v některých případech nízkou rychlost polymerace. Dále polymerační procesy s volnými radikály je v mnoha dříve používaných technikách obtížné kontrolovat, protože polymerační reakce je silně exotermní a účinné odstraňování tepla z vysoce viskózního polymeru je prakticky nemožné. Exotermní povaha dříve používaných polymeračních reakcí s volnými radikály často nedovoluje zvýšit koncentraci reaktantů nebo velikost reaktoru.

Z důvodů výše uvedených nekontrolovatelných polymeračních reakcí je také možný při běžných polymeračních procesech s volnými radikály vznik gelu, který způsobuje zvýšení

distribuce molární hmotnosti a/nebo obtíže při filtrování, sušení a manipulaci se vzniklou pryskyřicí.

US-A-4581429 od Solomon o kol., 8. dubna 1986, popisuje polymerační proces s volnými radikály, který kontroluje růst polymerního řetězce z vzniku krátkého řetězce nebo oligomerních homopolymerů a kopolymerů, včetně blokových a roubovaných polymerů. Při způsobu se využívá iniciátor obecného vzorce $R'R''N-O-X$, kde X je volný radikál schopný polymerace nenasycených monomerů. Reakce má typicky nízký poměr konverze. Specifické radikálové skupiny $R'R''N-O\bullet$ jsou odvozeny od 1,1,3,3-tetraethylisoindolinu, 1,1,3,3-tetrapropylisoindolinu, 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu, 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidinu nebo di-t-butylaminu. Uvedené sloučeniny však nesplňují všechny požadavky. Zejména polymerace akrylátů neprobíhá dostatečně rychle a/nebo konverze monomeru na polymer není tak rychlá, jak se požaduje.

Nedávno byly uveřejněny nové pokusy o vyvinutí nových regulátorů polymerace. WO 98/4408 a WO 98/30601 popisují heterocyklické sloučeniny vhodné pro kontrolu procesu polymerace. WO 98/13392 popisuje alkoxyaminy s otevřeným řetězcem, které jsou odvozeny od NO plynu nebo nitrososloučenin.

EP-A-735052 popisuje způsob přípravy termoplastických polymerů s úzkým rozmezím polydisperzity pomocí polymerace iniciované volnými radikály, který zahrnuje přidání volně radikálového iniciátoru a stabilního volně radikálového činidla k monomerní sloučenině.

Tento způsob má nevýhodu v tom, že může okamžitě po vzniku radikálů iniciátoru dojít k jejich nekontrolovatelné rekombinaci, tedy ke vzniku různých poměrů mezi radikály iniciátoru a

stabilními volnými radikály. V některých případech není tedy možná dobrá kontrola procesu polymerace.

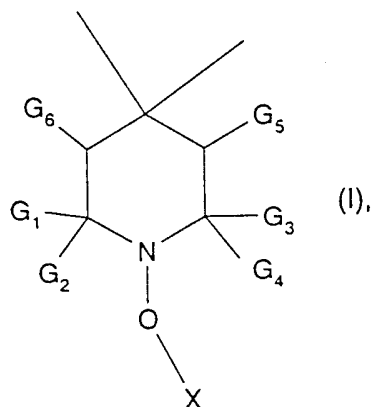
Existuje tedy potřeba polymeračních procesů pro přípravu polymerních pryskyřic o úzkém rozmezí polydisperzity s definovanou molární hmotností za použití ekonomických polymeračních technik využívajících volné radikály. Tyto polymerační procesy budou také kontrolovat fyzikální vlastnosti polymerů, jako je viskozita, tvrdost, obsah gelu, zpracovatelnost, čirost, vysoký lesk, trvanlivost a podobně.

Polymerační proces a pryskyřicový produkt podle předkládaného vynálezu je vhodný při mnoha aplikacích, včetně mnoha speciálních aplikací, jako je příprava blokových kopolymerů, které jsou vhodné jako kompatibilizační činidla pro polymerní směsi nebo dispergační činidla pro nátěrové systémy nebo pro přípravu pryskyřic o úzkém rozmezí molární hmotnosti nebo oligomerů pro použití v nátěrových technologiích a termoplastických filmech nebo tonerových pryskyřic a kapalných inkoustových pryskyřic pro imerzní vyvíjení nebo přísad do inkoustů používaných pro elektrofotografické procesy tvorby obrazů.

Překvapivě bylo nyní zjištěno, že je možné překonat výše uvedené nedostatky dříve používaných technik použitím polymerizovatelných prostředků obsahujících specifické iniciátorové sloučeniny. Polymerací prostředku vznikne polymer nebo kopolymer o úzkém rozmezí polydisperzity a vysoké konverzi monomeru na polymer dokonce i při nízké teplotě a krátkém reakční čase, což umožňuje vhodné použití polymeračního procesu pro průmyslové aplikace. Vzniklé kopolymery mají vysokou čistotu a protože jsou v mnoha případech bezbarvé, nevyžadují jakékoli další čištění.

Podstata vynálezu

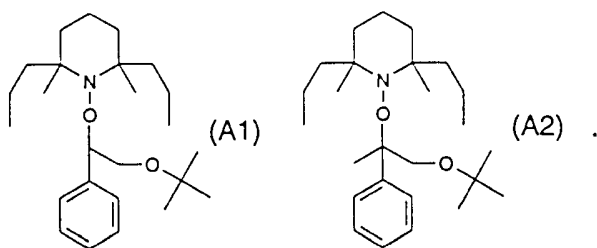
Jeden předmět podle předkládaného vynálezu poskytuje deriváty 1-alkoxypolyalkylpiperidinu obsahující strukturní jednotku vzorce I



kde

G_1 , G_2 , G_3 , G_4 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku pod podmínkou, že alespoň jedna není methylová skupina nebo G_1 a G_2 nebo G_3 a G_4 , nebo G_1 a G_2 a G_3 a G_4 dohromady tvoří cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku; G_5 , G_6 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo skupina COOalkyl obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku a

X je skupina obsahující alespoň jeden atom uhlíku a je taková, že radikál $X\cdot$ odvozený od X je schopen iniciovat polymeraci ethylenicky nenasycených monomerů pod podmínkou, že sloučeniny A1 a A2 nejsou

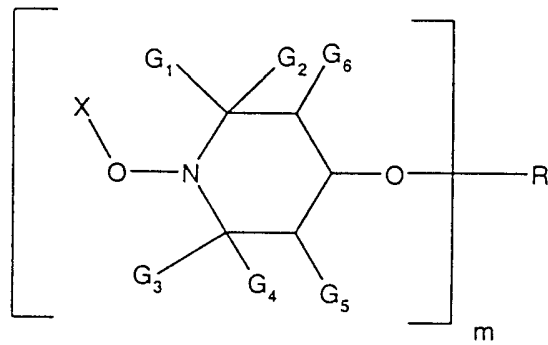


Alkylové zbytky v různých substituentech mohou být lineární nebo rozvětvené. Mezi příklady alkylových skupin obsahujících 1 až 18 atomů uhlíku patří methylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, isopropylová skupina, butylová skupina, 2-butylová skupina, isobutylová skupina, t-butylová skupina, pentylová skupina, 2-pentylová skupina, hexylová skupina, heptylová skupina, oktylová skupina, 2-ethylhexylová skupina, t-oktylová skupina, nonylová skupina, decylová skupina, undecylová skupina, dodecylová skupina, tridecylová skupina, tetradecylová skupina, hexadecylová skupina a oktadecylová skupina.

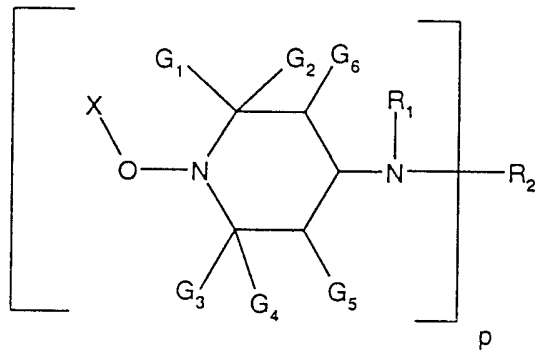
Cykloalkylová skupina obsahující 5 až 12 atomů uhlíku je typicky, cyklopentylová skupina, methylcyklopentylová skupina, dimethylcyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina, methylcyklohexylová skupina.

Výhodnými sloučeninami nebo směsmi sloučenin jsou jakékoli sloučeniny obecného vzorce A až S.

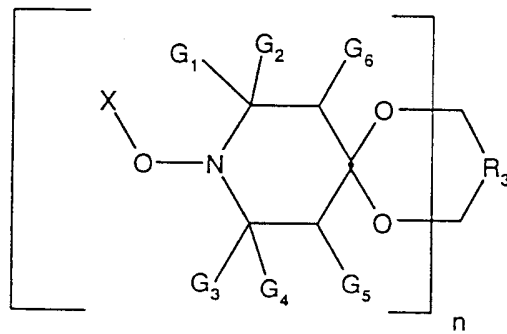
05.03.99



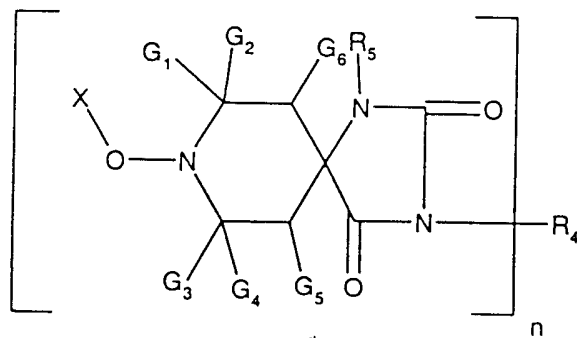
(A)



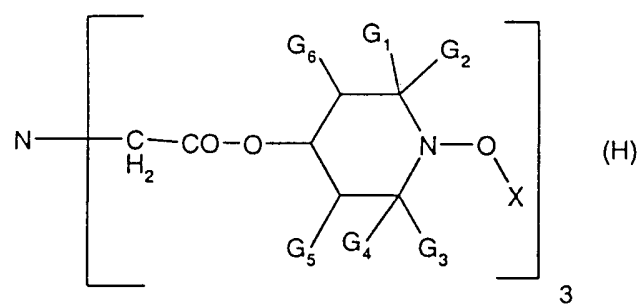
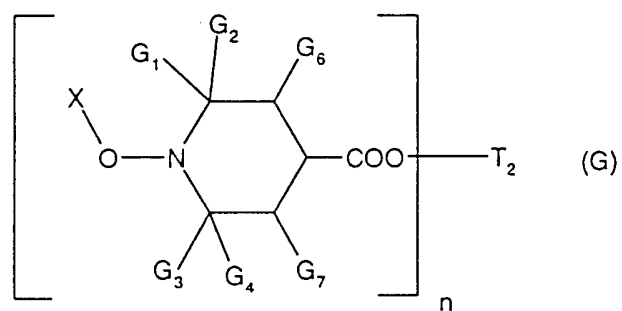
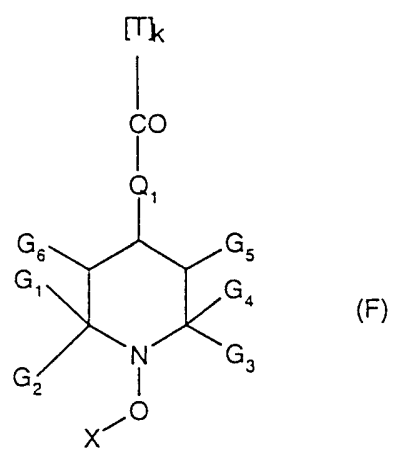
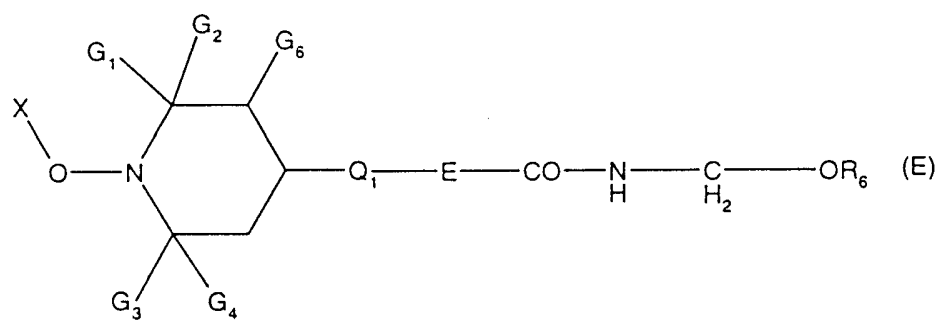
(B)

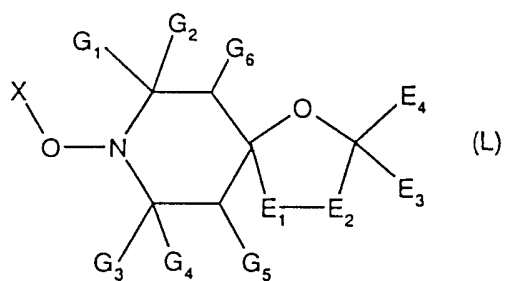
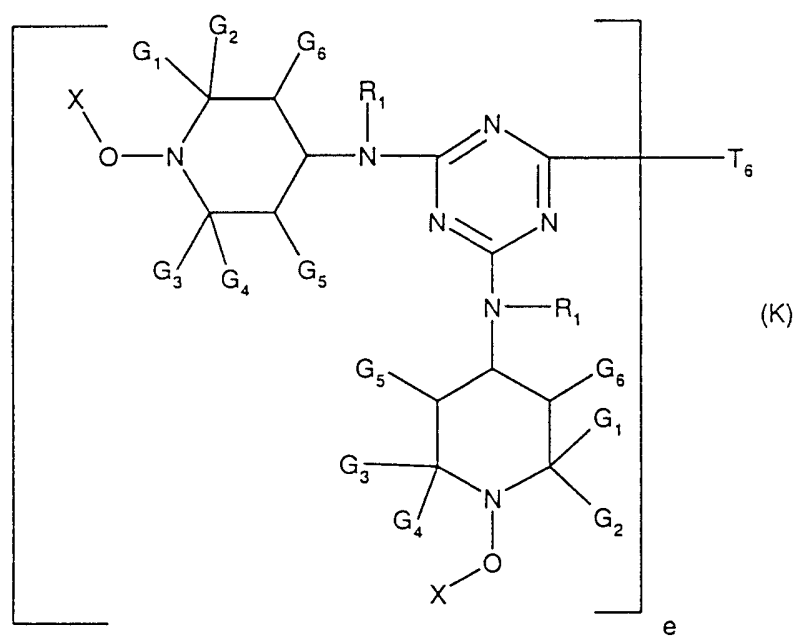
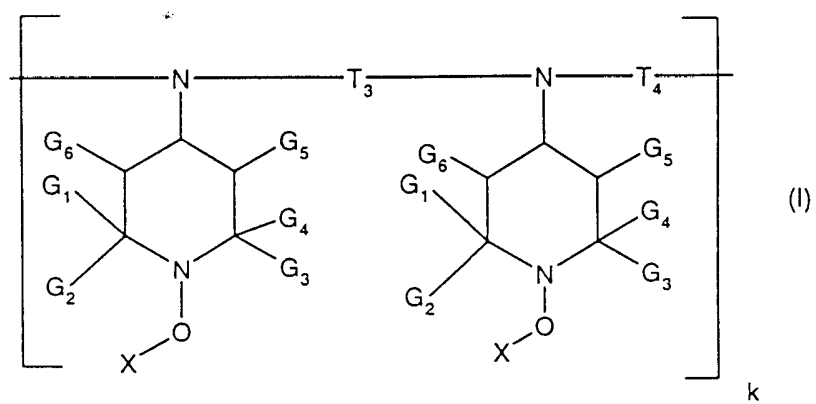


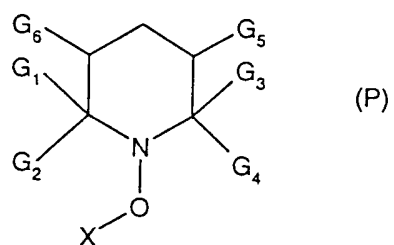
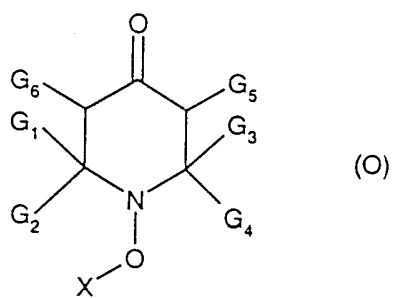
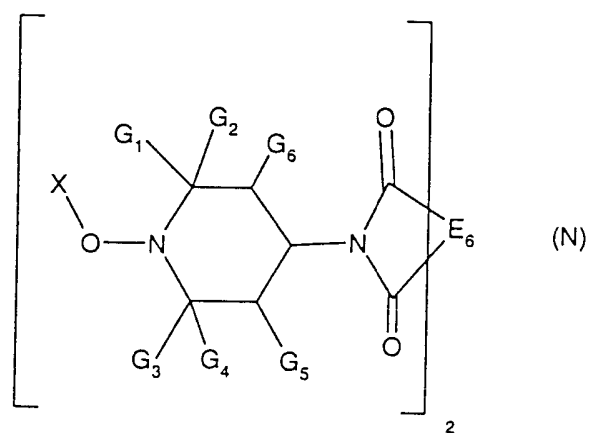
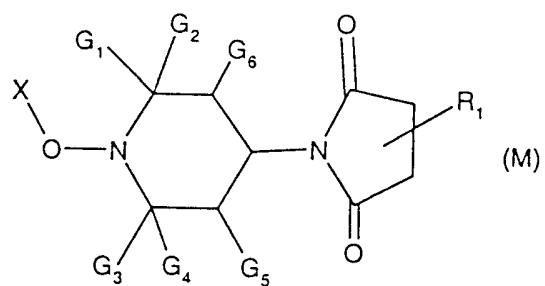
(C)

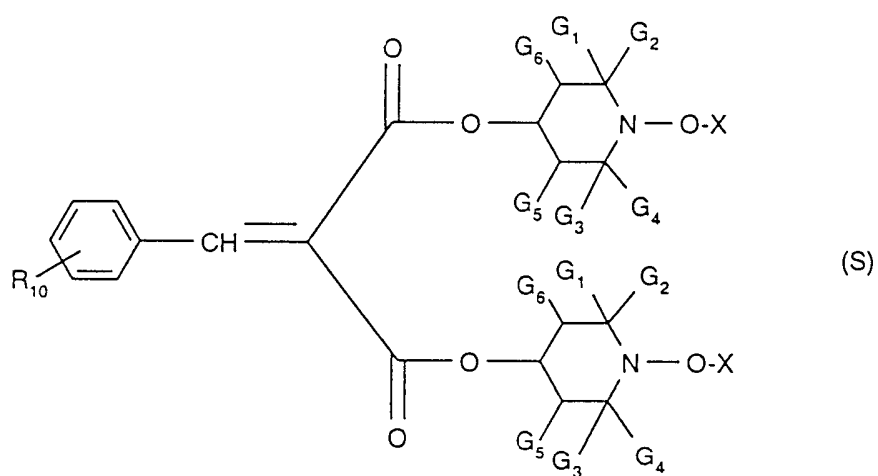
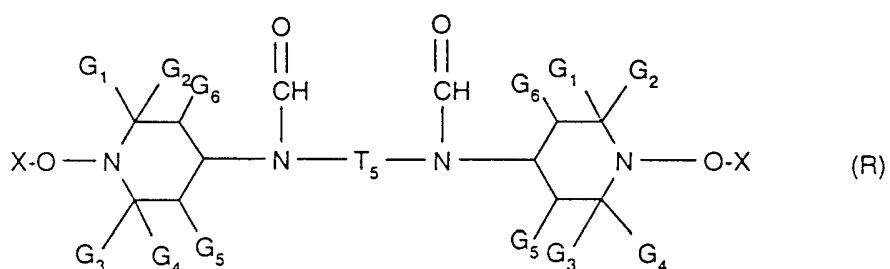
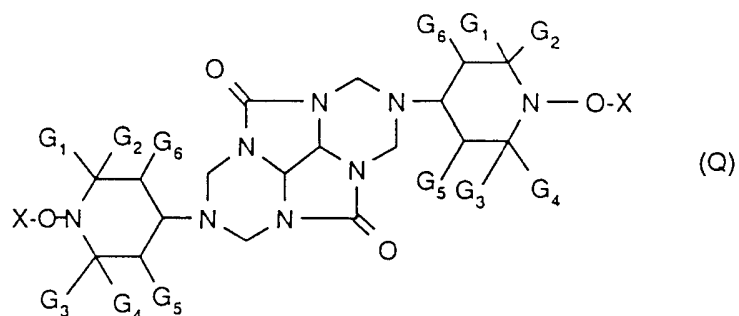


(D)









kde

G_1 , G_2 , G_3 a G_4 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, nebo G_1 and G_2 společně a G_3 a G_4 společně, nebo G_1 a G_2 společně nebo G_3 a G_4 společně tvoří pentamethylenovou skupinu;

G_5 and G_6 jsou nezávislé na sobě atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku;

R , pokud m je 1, je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, která je nepřerušená nebo alkylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, která je přerušená jedním nebo více atomy kyslíku, kyanoethylová skupina, benzoylová skupina, glycidyllová skupina, jednovazný zbytek alifatické karboxylové kyseliny obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, cykloalifatické karboxylové kyseliny obsahující 7 až 15 atomů uhlíku, nebo α,β -nenasycené karboxylové kyseliny obsahující 3 až 5 atomů uhlíku nebo aromatické karboxylové kyseliny obsahující 7 až 15 atomů uhlíku, kde každá karboxylová kyselina může být substituovaná v alifatické, cykloalifatické nebo aromatické skupině 1 až 3 skupinami $-\text{COOZ}_{12}$, kde Z_{12} je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, fenylová skupina nebo benzylová skupina; nebo

R je jednovazný zbytek karbamové kyseliny nebo kyseliny obsahující fosfor nebo jednovazný silylový zbytek;

R , pokud m je 2, je alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, alkenylenová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku, xylylenová skupina, dvou vazný zbytek alifatické dikarboxylové kyseliny obsahující 2 až 36 atomů uhlíku, nebo cykloalifatické nebo aromatické dikarboxylové kyseliny obsahující 8 až 14 atomů uhlíku nebo alifatické, cykloalifatické nebo aromatické dikarbamové kyseliny obsahující 8 až 14 atomů uhlíku, kde každá dikarboxylová kyselina může být substituovaná v alifatické skupině, cykloalifatické skupině nebo aromatické skupině jednou nebo dvěma skupinami $-\text{COOZ}_{12}$; nebo

R je dvouvazný zbytek kyseliny obsahující fosfor nebo dvouvazný silylový zbytek;

R, pokud m je 3, je trojvazný zbytek alifatické, cykloalifatické nebo aromatické trikarboxylové kyseliny, která může být substituovaná v alifatické části, cykloalifatické části nebo aromatické části skupinou $-\text{COOZ}_{12}$, aromatické trikarbamové kyseliny nebo kyseliny obsahující fosfor nebo je to trojvazný silylový zbytek,

R, pokud m je 4, je čtyřvazný zbytek alifatické tetrakarboxylové kyseliny, cykloalifatické tetrakarboxylové kyseliny nebo aromatické tetrakarboxylové kyseliny acid;

p je 1, 2 nebo 3,

R_1 je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina;

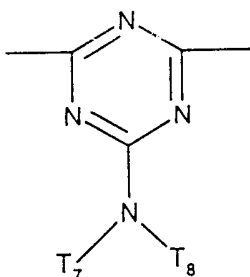
pokud p je 1,

R_2 je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná kyanoskupinou, karbonylovou skupinou nebo karbamidovou skupinou, nebo je to glycidylová skupina, skupina vzorce $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ nebo vzorce $-\text{CO}-\text{Z}-$ nebo $-\text{CONH}-\text{Z}$, kde Z je atom vodíku, methylová skupina nebo fenylová skupina; nebo

pokud p je 2,

R_2 je alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, arylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku, xylylenová skupina, skupina $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; kde B je alkylenová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, arylenová skupina obsahující 6 až 15 atomů uhlíku nebo cykloalkylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku; nebo, pod podmínkou, že R_1 není alkanoylová skupina, alkenoylová skupina nebo benzoylová skupina, R_2 může také být dvou vazný acylový zbytek alifatické dikarboxylové kyseliny, cykloalifatické dikarboxylové kyseliny nebo aromatické dikarboxylové kyseliny nebo dikarbamové kyseliny, nebo to může být skupina $-\text{CO}-$; nebo R_1 a R_2 společně, pokud p je 1, mohou být cyklický acylový zbytek alifatické nebo aromatické 1,2- nebo 1,3-dikarboxylové kyseliny; nebo

R_2 je skupina



kde T_7 a T_8 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, nebo T_7 a T_8 společně tvoří alkylenovou skupinu obsahující 4 až 6 atomů uhlíku nebo 3-oxapentamethylenovou skupinu;

pokud p je 3,

R_2 je 2,4,6-triazinylová skupina;

pokud n je 1,

R_3 je alkylenová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku nebo hydroxyalkylenová skupina nebo acyloxyalkylenová skupina obsahující 4 až 22 atomů uhlíku; nebo

pokud n je 2,

R_3 je skupina $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$;

pokud n je 1,

R_4 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 9 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, hydroxyalkylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, arylová skupina obsahující 6 až 10 atomů uhlíku, glycidylová skupina, skupina vzorce $-(CH_2)_mCOO-Q$ nebo vzorce $(CH_2)_m-O-CO-Q$, kde m je 1 nebo 2 a Q je alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylová skupina; nebo

pokud n je 2,

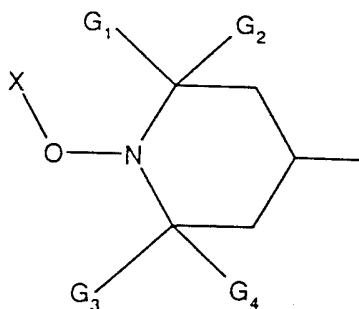
R_4 je alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, arylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku, skupina $-CH_2CH(OH)CH_2-O-D-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, kde D je alkylenová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, arylenová skupina obsahující 6 až 15 atomů uhlíku nebo cykloalkylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku, nebo skupina $CH_2CH(OZ_1)CH_2-(OCH_2CH(OZ_1)CH_2)_2-$, kde Z_1 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, allylová skupina, benzylová skupina, alkanoylová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina;

R_5 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, allylová skupina, benzylová skupina, glycidyllová skupina nebo alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku;

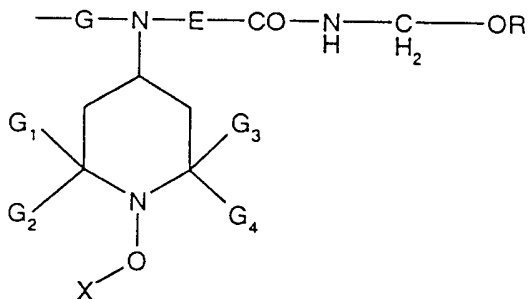
Q_1 je skupina $-N(R_7)-$ nebo skupina $-O-$;

E je alkylenová skupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku, skupina $-\text{CH}_2\text{CH}(R_8)-\text{O}-$, kde R_8 je atom vodíku, methylová skupina nebo fenylová skupina, skupina $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ nebo přímá vazba;

R_7 je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 12 atomů uhlíku, kyanoethylová skupina, arylová skupina obsahující 6 až 10 atomů uhlíku, skupina $\text{CH}_2\text{CH}(R_8)-\text{OH}$; nebo skupina obecného vzorce



nebo skupina vzorce



kde G je alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku nebo arylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku a R je stejné, jako bylo definováno výše; nebo

R_7 je skupina $-E-CO-NH-CH_2-OR_6$;

R_6 je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku;

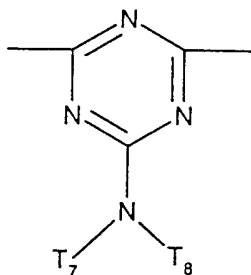
Vzorec (F) znamená opakující se strukturní jednotku oligomeru, kde T je ethylenová skupina nebo 1,2-propylenová skupina, nebo je to opakující se strukturní jednotka odvozená od kopolymeru α -olefinu s alkylakrylátem nebo methakrylátem;

k je 2 až 100;

R_{10} je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxy skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku;

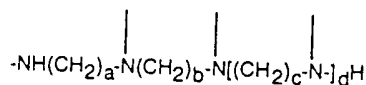
T_2 má stejný význam jako R_4 ;

T_3 a T_4 jsou nezávisle na sobě alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, nebo T_4 je skupina



T_5 je alkylenová skupina obsahující 2 až 22 atomů uhlíku, cykloalkylenová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, alkylendi(cykloalkylen)ová skupina obsahující v alkylenové části 1 až 4 atomy uhlíku a v cykloalkylenové části 5 až 7 atomů uhlíku, fenylénová skupina nebo fenylendi(alkylen)ová skupina obsahující v alkylenové části 1 až 4 atomy uhlíku;

T_6 je



kde a , b a c jsou nezávisle na sobě 2 nebo 3, a d je 0 nebo 1; e je 3 nebo 4;

T_7 a T_8 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, nebo T_7 a T_8 společně tvoří alkylenovou skupinu obsahující 4 až 6 atomů uhlíku nebo 3-oxapentamethylenovou skupinu;

E_1 a E_2 , bývají různé, a jsou to skupina $-CO-$ nebo skupina $-N(E_5)-$, kde E_5 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykarbonylalkylová skupina obsahující 4 až 22 atomů uhlíku;

E_3 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina, jmenovaná fenylová skupina nebo jmenovaná naftylová skupina může být substituovaná atomem chloru nebo alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, nebo fenylalkylovou skupinou obsahující 7 až 12 atomů uhlíku, nebo jmenovaná fenylalkylová skupina může být substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku;

E_4 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo fenylalkylová skupina obsahující 7 až 12 atomů uhlíku; nebo

E_3 a E_4 společně tvoří polymethylenovou skupinu obsahující 4 až 17 atomů uhlíku, nebo jmenovaná polymethylenová skupina může být substituovaná až čtyřmi alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku; a

E_6 je alifatický nebo aromatický čtyřvazný zbytek.

Alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku je například propenylová skupina, butenylová skupina, pentenylová skupina,

hexenylová skupina, heptenylová skupina, oktenylová skupina, dodecenylová skupina včetně jejich izomerů.

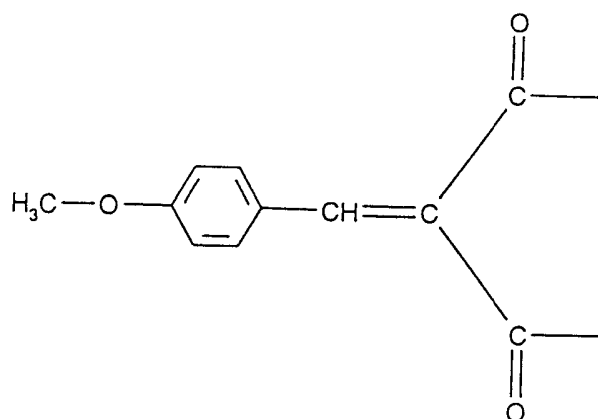
Arylalkylová skupina obsahující 7 až 9 atomů uhlíku je například benzylová skupina, fenylpropylová skupina, α,α -dimethylbenzylová skupina nebo α -methylbenzylová skupina.

Alkylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku přerušená nejméně jedním atomem kyslíku je například skupina $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, skupina $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ nebo skupina $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. S výhodou je odvozena od polyethlenglykolu. Obecně je to skupina vzorce $-\text{((CH}_2\text{)}_a\text{O)}_b\text{-H/CH}_3$, kde a je číslo 1 až 6 a b je číslo 2 až 10.

Pokud R je jednovazný zbytek karboxylové kyseliny, je to například acetylová skupina, kaproylová skupina, stearylová skupina, akryloylová skupina, methakryloylová skupina, benzoylová skupina nebo β -(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)-propionylová skupina.

Pokud R je jednovazný silylová zbytek, je to například zbytek vzorce $-(\text{C}_j\text{H}_{2j})-\text{Si}(\text{Z}')_2\text{Z}''$, kde j je celé číslo 2 až 5, a Z' a Z'' jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxyskupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

Pokud R je dvou vazný zbytek dikarboxylové kyseliny a je to například malonylová skupina, sukcinoylová skupina, glutarylová skupina, adipoylová skupina, zbytek kyseliny korkové, sebakoylová skupina, maleoylová skupina, itakonylová skupina, ftaloylová skupina, dibutylmalonylová skupina, dibenzylmalonylová skupina, butyl(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonylová skupina nebo bicykloheptendikarbonylová skupina nebo skupina vzorce



Pokud R je trojvazný zbytek trikarboxylové kyseliny, je to například trimellitoylová skupina, citrylová skupina nebo nitrilotriacetylová skupina.

Pokud R je čtyřvazný zbytek tetrakarboxylové kyseliny, je to například čtyřvazný zbytek butan-1,2,3,4-tetrakarboxylové kyseliny nebo pyromellitové kyseliny.

Pokud R je dvouvazný zbytek dikarbamové kyseliny, je to například hexamethylen dikarbamoylová skupina nebo 2,4-toluylen dikarbamoylová skupina.

Alkanoylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku je například formylová skupina, propionylová skupina, butyrylová skupina, oktanoylová skupina, dodekanoylová skupina, ale s výhodou acetylová skupina a alkenoylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku je zejména akryloylová skupina.

Jakákoli alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku je například ethylenová skupina, propylenová skupina, 2,2-dimethylpropylenová skupina, tetramethylenová skupina, hexamethylenová skupina, oktamethylenová skupina, dekamethylenová skupina nebo dodekamethylenová skupina.

Jakákoli arylenová skupina obsahující 6 až 15 atomů uhlíku je například o-, m- nebo p-fenylenová skupina, 1,4-naftylenová skupina nebo 4,4'-difenylenová skupina.

Cykloalkylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku je zejména cyklohexylenová skupina.

Hydroxylovou skupinou, kyanoskupinou, alkoxykarbonylovou skupinou nebo karbamidovou skupinou substituovaná alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku může být například 2-hydroxyethyllová skupina, 2-hydroxypropylová skupina, 2-kyanoethyllová skupina, methoxykarbonylmethyllová skupina, 2-ethoxykarbonylethyllová skupina, 2-aminokarbonylpropylová skupina nebo 2-(dimethylaminokarbonyl)ethyllová skupina.

Jakákoli alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku je například methoxymethyllová skupina, ethoxymethyllová skupina, propoxymethyllová skupina, terc.butoxymethyllová skupina, ethoxyethyllová skupina, ethoxypropylová skupina, n-butoxyethyllová skupina, terc.butoxyethyllová skupina, isopropoxyethyllová skupina nebo propoxypropylová skupina.

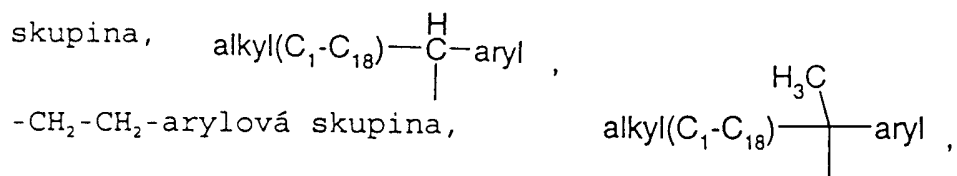
G_6 je s výhodou atom vodíku a G_5 je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

G_1 , G_2 , G_3 a G_4 jsou s výhodou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, pod podmínkou, že alespoň jedna z těchto skupin je jiná než methyllová skupina.

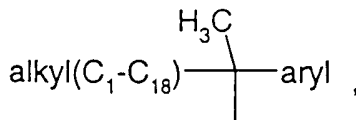
Výhodněji je G_1 a G_3 methyllová skupina a G_2 a G_4 jsou ethyllová skupina nebo propylová skupina.

V jiné výhodné skupině sloučenin jsou G_1 a G_2 methyllová skupina a G_3 a G_4 jsou ethyllová skupina nebo propylová skupina.

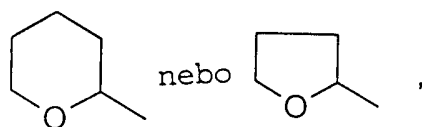
X je s výhodou vybráno ze skupiny, kterou tvoří $-\text{CH}_2\text{-arylová}$ skupina,



$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-arylová}$ skupina,



skupina $(\text{cykloalkyl})_2\text{CCN}$ obsahující v každé cykloalkylové části 5 až 6 atomů uhlíku, $(\text{alkyl})_2\text{CCN}$ skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, skupina $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-alkylová}$ skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-arylová}$ skupina obsahující v alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku a v arylové části 6 až 10 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-alkoxyskupina}$ obsahující v alkylové i alkoxylové části vždy 1 až 12 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-fenoxyskupina}$ obsahující v alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-N-dialkylová}$ skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-CO-Nhalkylová}$ skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, skupina $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-CO-NH}_2$ obsahující v alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, skupina $\text{CH}_2\text{CH=CH-CH}_3$, skupina $-\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-CH=CH-fenylová}$ skupina, skupina $-\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$, skupina



kde

R_{20} je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku;

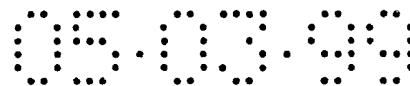
arylovými skupinami jsou fenylová skupina nebo naftylová skupina, které jsou nesubstituované nebo substituované alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, atomem halogenu, alkokyskupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku,

alkylkarbonylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, glycidyloxyskupinou, hydroxylovou skupinou, karboxylovou skupinou nebo -COOalkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku.

Výhodnější jsou sloučeniny, kde X je vybráno ze skupiny, kterou tvoří -CH₂-fenylová skupina, CH₃CH-fenylová skupina, (CH₃)₂C-fenylová skupina, skupina (cykloalkyl)₂CCN obsahující v cykloalkylové části 5 až 6 atomů uhlíku, skupina (CH₃)₂CCN, skupina -CH₂CH=CH₂, skupina CH₃CH-CH=CH₂(alkyl)CR₂₀-C(O)-fenylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-alkoxyskupina obsahující v alkylové části i v alkoxylové části vždy 1 až 8 atomů uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-N-dialkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-NH-alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku, skupina alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂ obsahující v alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku, kde

R₂₀ je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 8 atomů uhlíku.

Zvláště výhodné jsou sloučeniny, kde X je vybráno ze skupiny, kterou tvoří -CH₂-fenylová skupina, CH₃CH-fenylová skupina, (CH₃)₂C-fenylová skupina, skupina (cykloalkyl)₂CCN obsahující v cykloalkylové části 5 až 6 atomů uhlíku, skupina (CH₃)₂CCN, skupina -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂(alkyl)CR₂₀-C(O)-fenylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-alkoxyskupina obsahující v alkylové části i v alkoxylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-N-dialkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-NH-alkylová skupina



obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, skupina alkyl- CR_{20} -C(O)-NH₂ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, kde

R_{20} je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

Ve výhodné skupině sloučenin X neobsahuje alkyletherovou skupinu s otevřeným řetězcem.

Výhodnými sloučeninami jsou sloučeniny vzorce A, B, O nebo P, zvláště výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce A, B nebo O a výhodnější jsou sloučeniny vzorce A nebo B, kde substituenty mají význam uvedený výše.

Výhodné jsou takové sloučeniny obecného vzorce A, B nebo O, kde m je 1,

R je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, která je nepřerušená nebo přerušená jedním nebo více atomy kyslíku, kyanoethylová skupina, benzoylová skupina, glycidylová skupina, jednovazný zbytek alifatické karboxylové kyseliny obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, cykloalifatické karboxylové kyseliny obsahující 7 až 15 atomů uhlíku, nebo α,β -nenasycené karboxylové kyseliny obsahující 3 až 5 atomů uhlíku nebo aromatické karboxylové kyseliny obsahující 7 až 15 atomů uhlíku;

p je 1;

R_1 je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku,

alkenoylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina;

R_2 je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná kyanoskupinou, karbonylovou skupinou nebo karbamidovou skupinou, nebo je to glycidylová skupina, skupina vzorce $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ nebo vzorce $-\text{CO}-\text{Z}$ nebo $-\text{CONH}-\text{Z}$, kde Z je atom vodíku, methylová skupina nebo fenylová skupina.

Do skupiny sloučenin obecného vzorce A, B nebo O, které jsou výhodnější, patří ty, kde R je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, kyanoethylová skupina, benzoylová skupina, glycidylová skupina, jednovazný zbytek alifatické karboxylové kyseliny;

R_1 je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina;

R_2 je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, glycidylová skupina, skupina vzorce $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ nebo vzorce $-\text{CO}-\text{Z}$, kde Z je atom vodíku, methylová skupina nebo fenylová skupina.

Další výhodnou skupinou sloučenin této podskupiny je ta, kde G_6 je atom vodíku a G_5 je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, G_1 a G_3 jsou methylová skupina a G_2 a G_4 jsou ethylová skupina nebo propylová skupina nebo G_1 a

G_2 jsou methylová skupina a G_3 a G_4 jsou ethylová skupina nebo propylová skupina.

Dále pro sloučeniny obecného vzorce A, B nebo O je výhodná skupina X vybrána ze skupiny, kterou tvoří $-\text{CH}_2$ -fenylová skupina, CH_3CH -fenylová skupina, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -fenylová skupina, skupina (cykloalkyl) $_2\text{CCN}$ obsahující v cykloalkylové části 5 až 6 atomů uhlíku, skupina $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, skupina $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, skupina $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, (alkyl) $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -fenylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -alkoxyskupina obsahující v alkylové části i v alkoxylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -N-dialkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -NH-alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ - NH_2 skupina obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, kde R_{20} je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

Nejvýhodnější jsou sloučeniny obecného vzorce (A), kde G_5 a G_6 jsou atom vodíku nebo methylová skupina, G_1 a G_3 jsou methylová skupina a G_2 a G_4 jsou ethylová skupina nebo G_1 a G_2 jsou methylová skupina a G_3 a G_4 jsou ethylová skupina;

m je 1; R je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku nebo a $-\text{C}(\text{O})$ -alkylová skupina obsahující v alkylové části 2 až 18 atomů uhlíku; a

X je $-\text{CH}_2$ -fenylová skupina, CH_3CH -fenylová skupina, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -fenylová skupina, skupina (cykloalkyl) $_2\text{CCN}$ obsahující v cykloalkylové části 5 až 6 atomů uhlíku, skupina $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, skupina $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (alkyl) $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -fenylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl- $\text{CR}_{20}-$

C(O)-alkoxyskupina obsahující v alkylové části i v alkoxylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-N-dialkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-NH-alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, skupina alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, kde

R₂₀ je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

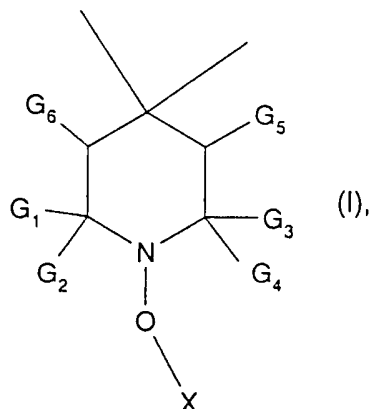
Pokud R je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, je to s výhodou propylová skupina.

Pokud R je -C(O)-alkylová skupina obsahující v alkylové části 2 až 18 atomů uhlíku, zvláště výhodná je skupina -C(O)-C₁₁H₂₃ a skupina -C(O)-C₁₇H₃₅.

Dalším předmětem podle předkládaného vynálezu je polymerovatelný prostředek obsahující

a) nejméně jeden ethylenicky nenasycený monomer nebo oligomer,

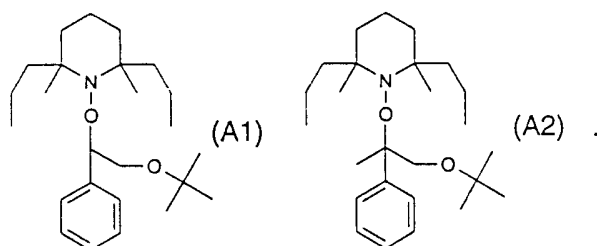
b) derivát 1-alkoxypolyalkylpiperidinu obsahující strukturní jednotku vzorce I



kde

G_1 , G_2 , G_3 , G_4 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, pod podmínkou, že nejméně jedna z těchto skupin není methylová skupina nebo G_1 a G_2 nebo G_3 a G_4 , nebo G_1 a G_2 a G_3 a G_4 společně tvoří cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku; G_5 , G_6 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo a COOalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku a

X je skupina obsahující nejméně jeden atom uhlíku a je taková, že volný radikál $X\cdot$ odvozený od skupiny X je schopen iniciovat polymerační reakci ethylenicky nenasycených monomerů pod podmínkou, že sloučeniny A1 a A2 nemají vzorce



Definice substituentů a výhodné vzorce již byly uvedeny. Jsou zahrnuty také výhodné prostředky.

Typicky je ethylenicky nenasycený monomer nebo oligomer vybrán ze skupiny, kterou tvoří ethylen, propylen, n-butylen, i-butylen, styren, substituovaný styren, konjugované dieny, akrolein, vinylacetát, vinylpyrrolidon, vinylimidazol, anhydrid kyseliny maleinové, anhydridy (alkyl)akrylové kyseliny, soli kyseliny (alkyl)akrylové, estery kyseliny (alkyl)akrylové, (meth)akrylonitrily, (alkyl)akrylamidy, vinylhalogenidy nebo vinylidenhalogenidy.

Výhodnými ethylenicky nenasycenými monomery jsou ethylen, propylen, n-butylen, i-butylen, isopren, 1,3-butadien, α -alken

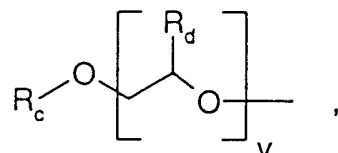
obsahující 5 až 18 atomů uhlíku, styren, α -methylstyren, p-methylstyren nebo sloučenina vzorce $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$, kde R_a je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, R_b je aminoskupina, skupina $\text{O}^-(\text{Me}^+)$, glycidyllová skupina, nesubstituovaná alkoxy skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, alkoxy skupina obsahující 2 až 100 atomů uhlíku, která je přerušena nejméně jedním atomem dusíku a/nebo atomem kyslíku nebo hydroxylovou skupinou substituovaná alkoxy skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, nesubstituovaná alkylamino skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, di(alkyl)aminoskupina obsahující v každé alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku, hydroxylovou skupinou substituovaná alkylaminoskupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku nebo hydroxylovou skupinou substituovaná di(alkyl)aminoskupina obsahující v každé alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku, skupina $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nebo skupina $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$;

An^- je anion jednovazné organické nebo anorganické kyseliny;

Me je jednovazný atom kovu nebo amoniový ion;

Z je atom kyslíku nebo atom síry.

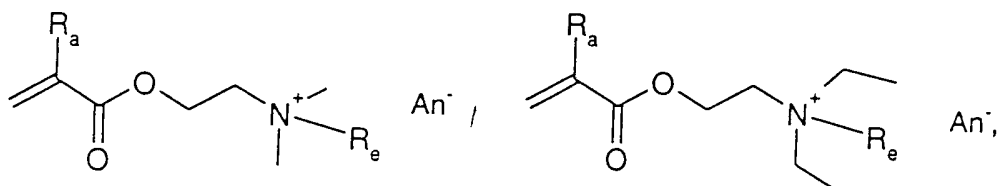
Příklady R_a jako alkoxy skupiny obsahující 2 až 100 atomů uhlíku přerušené nejméně jedním atomem kyslíku jsou sloučenina obecného vzorce



kde R_c je alkylová skupina obsahující 1 až 25 atomů uhlíku, fenylová skupina nebo fenylová skupina substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, R_d je atom vodíku nebo methylová skupina a v je číslo 1 až 50. Tyto monomery jsou například odvozeny od neionogenních povrchově aktivních látek

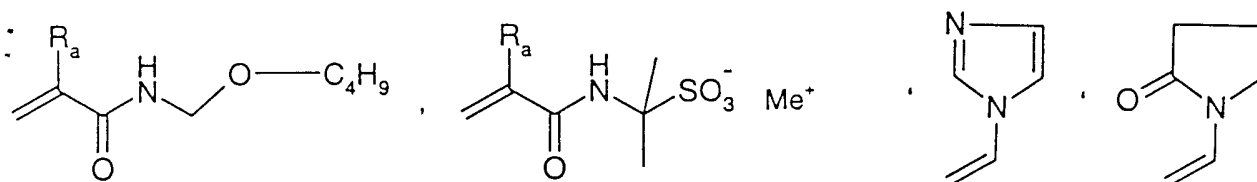
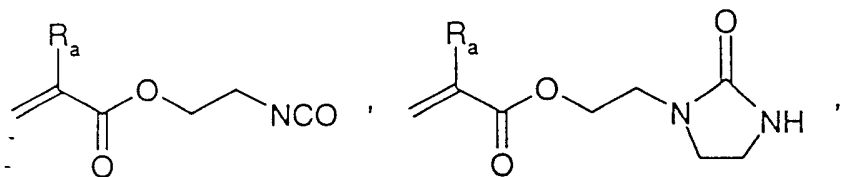
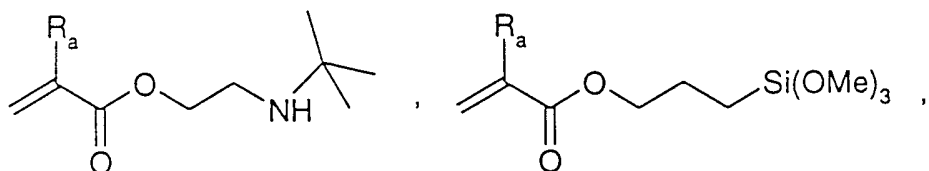
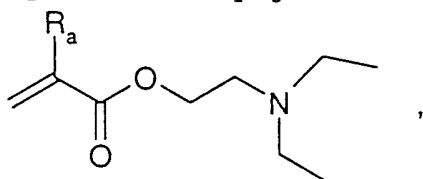
akrylací odpovídajícíhoalkoxylovaného alkoholu nebo fenolu. Opakující se jednotky mohou být odvozeny od ethylenoxidu, propylenoxidu nebo jejich směsi.

Další příklady vhodných akrylátových a methakrylátových monomerů jsou uvedeny níže:

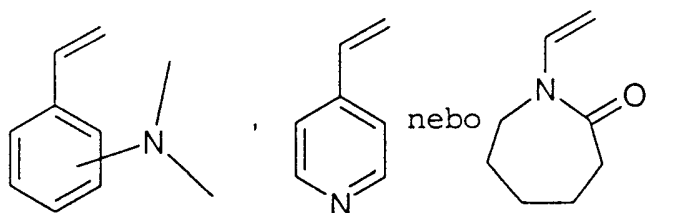


kde An^- a R_a mají stejný význam, jak bylo uvedeno výše a R_e je methylová skupina nebo benzylová skupina. An^- je s výhodou anion chloru, anion bromu nebo skupina $^-\text{O}_3\text{S-CH}_3$.

Dalšími akrylátovými monomery jsou



Příklady vhodných monomerů jiných než akryláty jsou



S výhodou je R_a atom vodíku nebo methylová skupina, R_b je aminoskupina, glycidyllová skupina, nesubstituovaná nebo hydroxylovou skupinou substituovaná alkoxy skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, nesubstituovaná alkylaminoskupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, di(alkyl)aminoskupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxylovou skupinou substituovaná alkylaminoskupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxylovou skupinou substituovaná di(alkyl)aminoskupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku; a

Z je atom kyslíku.

Zvláště výhodnými ethylenicky nenasycenými monomery jsou styren, methylakrylát, ethylakrylát, butylakrylát, isobutylakrylát, terc.butylakrylát, hydroxyethylakrylát, hydroxypropylakrylát, dimethylaminoethylakrylát, glycidylakryláty, methyl(meth)akrylát, ethyl(meth)akrylát, butyl(meth)akrylát, hydroxyethyl(meth)akrylát, hydroxypropyl(meth)akrylát, dimethylaminoethyl(meth)akrylát, glycidyl(meth)akryláty, akrylonitril, akrylamid, methakrylamid nebo dimethylaminopropylmethakrylamid.

S výhodou je iniciační sloučenina přítomna v množství 0,01 molárních % až 30 molárních %, výhodněji v množství 0,1 molárních % až 20 molárních % a nejvýhodněji v množství 0,5 molárních % až 10 molárních % vzhledem k monomeru nebo směsi monomerů.

Pokud se použije směs monomerů, molární procenta se počítají jako průměrná molární hmotnost směsi.

Dalším předmětem předkládaného vynálezu je způsob přípravy oligomeru, kooligomeru, polymeru nebo kopolymeru (blokového nebo náhodného) pomocí volné radikálové polymerace nejméně jednoho ethylenicky nenasyceného monomeru nebo oligomeru, který zahrnuje (ko)polymeraci monomeru nebo monomerů/oligomerů v přítomnosti iniciátoru obsahujícího strukturní prvek vzorce I za reakčních podmínek, za který se štěpí vazba O-C za vzniku dvou radikálů, přičemž radikál $X\cdot$ je schopen iniciovat polymeraci.

S výhodou se štěpení vazby O-C vyvolá pomocí ultrazvuku, zahřívání nebo vystavení elektromagnetickému záření v rozmezí γ až mikrovlny.

Výhodněji se štěpení vazby O-C vyvolává zahříváním a probíhá při 50 až 160 °C.

Postup může být prováděn v přítomnosti organického rozpouštědla nebo v přítomnosti vody nebo směsi organického rozpouštědla a vody. Mohou být přítomna další rozpouštědla a povrchově aktivní látky, jako jsou glykoly nebo amoniové soli mastných kyselin. Další vhodná přídavná rozpouštědla jsou uvedena níže.

Ve výhodných způsobech se využívá co nejmenší množství rozpouštědla. V reakční směsi je výhodné použít více než 30 % hmotnostních monomeru a iniciátoru, výhodněji více než 50 % a nejvýhodněji více než 80 % hmotnostních.

Pokud se použijí organická rozpouštědla, jsou vhodnými rozpouštědly nebo směsmi rozpouštědel čisté alkany (hexan, heptan, oktan, isooktan), uhlovodíky (benzen, toluen, xylén), halogenované uhlovodíky (chlorbenzen), alkanoly (methanol, ethanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonomethylether), estery (ethylacetát, propylacetát, butylacetát nebo hexylacetát) a

ethery (diethylether, dibutylether, ethylenglykoldimethylether), nebo jejich směsi.

Vodná polymerační reakce mohou být doplněny dalším rozpouštědlem, které je mísitelné s vodou nebo je hydrofilní, čímž se pomůže zajistit, že reakční směs zůstane homogenní a v jedné fázi v průběhu celé konverze monomeru. Může být použito jakékoli další rozpouštědlo mísitelné s vodou nebo rozpustné ve vodě, pokud je vodné médium účinné pro zajištění systému rozpouštědel, který preventivně působí proti srážení nebo oddělení fází reaktantů nebo polymerních produktů dokud neproběhne celá polymerační reakce. Příklady vhodných dalších rozpouštědel pro použití podle vynálezu mohou být vybrány ze skupiny, kterou tvoří alifatické alkoholy, glykoly, ethery, glykoethery, pyrrolidiny, N-alkylpyrrolidinony, N-alkylpyrrolidony, polyethylenglykoly, polypropylenglykoly, amidy, karboxylové kyseliny a jejich soli, estery, organosulfidy, sulfoxidy, sulfony, deriváty alkoholů, deriváty hydroxyetherů jako je butylkarbitol nebo cellosolv, aminoalkoholy, ketony, podobně, stejně jako jejich deriváty a jejich směsi. Mezi specifické příklady patří methanol, ethanol, propanol, dioxan, ethylenglykol, propylenglykol, diethylenglykol, glycerol, dipropylenglykol, tetrahydrofuran, a látky, které jsou mísitelné nebo rozpustné ve vodě a jejich směsi. Pokud se jako vodné reakční médium vyberou směsi vody a organických rozpouštědel mísitelných nebo rozpustných ve vodě, je hmotností poměr vody a přídatného rozpouštědla typicky v rozmezí 100:0 až 10:90.

Způsob je zvláště vhodný pro přípravu blokových kopolymerů.

Blokovými kopolymery jsou například blokové kopolymery polystyrenu a polyakrylátu (například poly(styren-ko-acrylát) nebo poly(styren-ko-acrylát-ko-styren). Jsou vhodné jako

adheziva slučovací látky pro polymerní směsi nebo polymerní zpevňovací činidla. Poly(methylmethakrylát-ko-akrylát) diblokové kopolymery nebo poly(methylakrylát-ko-akrylát-ko-methakrylát) triblokové kopolymery jsou vhodné jako dispergační činidla pro nátěrové systémy, jako přísady do nátěrových hmot (například rheologická činidla, látky napomáhající slučování, reaktivní ředidla) nebo jako složky pryskyřic pro nátěrové hmoty (například barev s vysokým obsahem pevné složky). Blokové kopolymery styrenu, (meth)akrylátů a/nebo akrylonitrilu jsou vhodné pro plasty, elastomery a adheziva.

Dále jsou blokové kopolymery podle vynálezu, kde se bloky střídají mezi polárními monomery a nepolárními monomery, vhodné při mnoha aplikacích jako amfifilní povrchově aktivní látky nebo dispergační činidla pro přípravu vysoce jednotných polymerních směsí.

(Ko)polymery podle vynálezu mohou mít střední molární hmotnost 1 000 až 400 000 g/mol, s výhodou 2 000 až 250 000 g/mol a, výhodněji, 2 000 až 200 000 g/mol. Pokud se připravují ve velkém objemu, může být střední molární hmotnost až 500 000 (při stejné minimální molární hmotnosti uvedené výše). Střední molární hmotnost může být určena chromatografie za vylučování velikosti (size exclusion chromatography - SEC), gelové permeační chromatografie (GPC), MALDI hmotnostní spektrometrie nebo, pokud iniciátor nese skupinu, která může být snadno odlišena od monomeru(ů), pomocí NMR spektroskopie nebo jiných běžných metod.

Polymery nebo kopolymery podle předkládaného vynálezu mají s výhodou polydisperzitu 1,0 až 2, výhodněji 1,1 až 1,9 a nejvýhodněji 1,2 až 1,8.

Předkládaný vynález také zahrnuje přípravu nových blokových, multiblokových, „star“, gradientních, náhodných, hyperrozvětvených a dendritických kopolymerů, stejně jako roubovaných kopolymerů.

Polymery připravené podle předkládaného vynálezu jsou vhodné při následujících aplikacích:

adhesiva, detergenty, dispergační činidla, emulgátory, povrchově aktivní látky, látky proti pění, promotory adheze, inhibitory koroze, látky zvyšující viskozitu, lubrikanty, látky upravující reologii, zahušťovadla, zesíťovadla, zpracování papíru, zpracování vody, elektronické materiály, barvy, nátěry, fotografie, inkousty, záznamové materiály, superabsorbenty, kosmetika, látky pro péči o vlasy, konzervační látky, biocidní látky nebo látky upravující asfalt, kůži, textil, keramiku a dřevo.

Protože polymerace podle vynálezu je „živá“ polymerace, může být zahájena a ukončena prakticky podle přání. Dále polymerní produkt obsahuje funkční alkoxyaminovou skupinu umožňující pokračování polymerace v živé hmotě. V jednom provedení podle vynálezu tedy jakmile se první monomer spotřebuje v úvodním kroku polymerace, může se přidat druhý monomer za vzniku druhého bloku na rostoucím polymerním řetězci v druhém polymeračním kroku. Proto je možné provádět další polymerace se stejným nebo různým monomerem(y) za vzniku multiblokových kopolymerů.

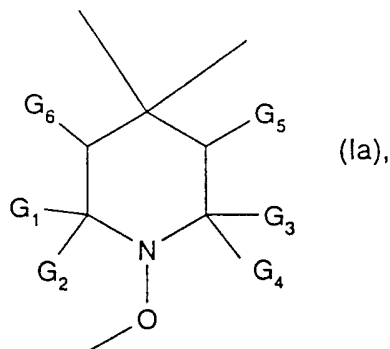
Dále, protože se jedná o radikálovou polymeraci, bloky mohou být připraveny v podstatě v jakémkoli pořadí. Nezbytně není omezena příprava blokových kopolymerů, kde následující polymerační kroky musí vycházet z nejméně stabilizovaného polymerního meziprojektu směrem k nejstabilizovanějšímu

polymernímu meziproduktu, jak je to v případě iontové polymerace. Je tedy možné připravit multiblokové kopolymery, kde se nejprve připraví polyakrylonitrilový blok nebo poly(meth)akrylátový blok, potom se k němu připojí styrenový nebo butadienový blok a podobně.

Dále není spojení různých bloků přítomných blokových kopolymerů nutná žádná spojující skupina. Jednoduše se mohou postupně přidat monomery za vzniku postupných bloků.

Podle předkládaného vynálezu je možné připravit mnoho navržených poměrů a kopolymerů, jako jsou „star“ a roubované (ko)polymery popsané v C. J. Hawker v Angew. Chemie, 1995, 107, strany 1623-1627, dendrimery popsané v K. Matyaszewski a kol. v Macromolecules 1996, díl 29, č. 12, strany 4167-4171, roubované (ko)polymery popsané v C. J. Hawker a kol. v Macromol. Chem. Phys. 198, 155-166(1997), náhodné kopolymery popsané v C. J. Hawker v Macromolecules 1996, 29, 2686-2688, nebo diblokové a triblokové kopolymery popsané v N. A. Listigovers v Macromolecules 1996, 29, 8992-8993.

Dalším předmětem podle vynálezu je polymer nebo oligomer, který má připojenou nejméně jednu skupinu iniciátoru -X a nejméně jednu oxyaminovou skupinu vzorce (Ia)

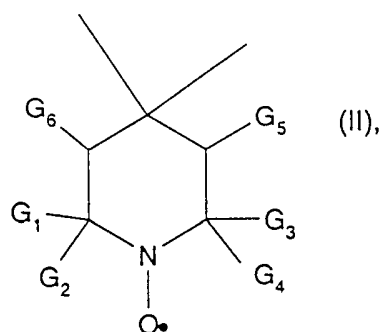


kde G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 a G_6 jsou definovány výše,

přičemž tento polymer nebo oligomer je možné připravit podle postupu popsaneho výše.

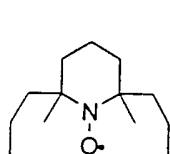
Sloučeniny obecného vzorce I mohou být připraveny z odpovídajících nitroxidů, které jsou proto meziprodukty sloučenin obecného vzorce I.

Proto je dalším předmětem podle vynálezu derivát 1-oxypolyalkylpiperidinu obsahující strukturní jednotku vzorce II

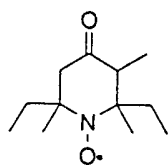


kde

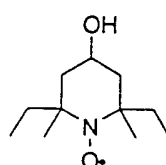
G_1 , G_2 , G_3 , G_4 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku pod podmínkou, že alespoň jedna z těchto skupin není methylová skupina nebo G_1 a G_2 nebo G_3 a G_4 , nebo G_1 a G_2 a G_3 a G_4 společně tvoří cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku; G_5 , G_6 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo a skupina COOalkyl obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku, pod podmínkou, že sloučeniny B1, B2 a B3 nemají vzorce



(B1)



(B2)



(B3)

Definice substituentů, stejně jako jejich přednosti jsou definovány výše. Zahrnují sloučeniny obecného vzorce II. Vzhledem k N-oxylům jsou také výhodné zejména odpovídající vzorce A až S a jejich výhodné významy.

Předmětem vynálezu je také polymerovatelný prostředek obsahující

- a) alespoň jeden ethylenicky nenasycený monomer nebo oligomer a
- b) sloučeninu obecného vzorce II a c) radikálový iniciátor $X\bullet$ schopný iniciovat polymerační reakci ethylenicky nenasycených monomerů.

Příprava C centrovaných radikálů $X\bullet$ je popsána v Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, díl E 19a, strany 60-147. Tyto metody mohou být použity v obecné analogii.

Zdrojem zbytků $X\bullet$ může být bisazosloučenina, peroxid nebo hydroperoxid.

S výhodou je zdrojem zbytků $X\bullet$ 2,2'-azobisisobutyronitril, 2,2'-azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-azobis(1-cyklohexankarbonitril), 2,2'-azobis(isobutyramid) dihydrát, 2-fenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, dimethyl-2,2'-azobisisobutyrrát, 2(karbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-azobis(2methylpropan), 2,2'-azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin), volná báze nebo hydrochlorid, 2,2'-azobis(2-amidinopropan), volná báze nebo hydrochlorid, 2,2'-azobis{2-methyl-N-[1,1bis(hydroxymethyl)-ethyl]propionamid} nebo 2,2'-azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid}.

Výhodnými peroxidy a hydroperoxidy jsou acetylcyklohexan-sulfonylperoxid, diisopropylperoxydikarbonát, t-amylperneodekanoát, t-butylperneodekanoát, t-butylperpivalát, t-amylperpivalát, bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, diisononanoylperoxid, didekanoylperoxid, dioktanoylperoxid, dilauroylperoxid, bis(2-methylbenzoyl)peroxid, peroxid kyseliny dijantarové, diacetylperoxid, dibenzoylperoxid, t-butylper-2-ethylhexanoát, bis(4-chlorbenzoyl)-peroxid, t-butylperisobutyrate, t-butylpermaleinát, 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyklohexan, 1,1-bis(t-butylperoxy)cyklohexan, t-butylperoxyisopropylkarbonát, t-butylperisononaoát, 2,5-dimethylhexan-2,5-dibenzoát, t-butylperacetát, t-amylperbenzoát, t-butylperbenzoát, 2,2-bis(t-butylperoxy)butan, 2,2-bis(t-butylperoxy)propan, dikumylperoxid, 2,5-dimethylhexane-2,5-di-t-butylperoxid, 3-t-butylperoxy-3-fenylfthalid, di-t-amylperoxid, α,α' -bis(t-butylperoxyisopropyl)benzen, 3,5-bis(t-butylperoxy)3,5-dimethyl-1,2-dioxolan, di-t-butylperoxid, 2,5-dimethylhexin-2,5-di-t-butylperoxid, 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxacyklononan, p-menthanhydroperoxid, pinanhydroperoxid, diisopropylbenzenmono- α -hydroperoxid, kumenhydroperoxid nebo t-butylhydroperoxid.

Tyto sloučeniny jsou komerčně dostupné.

Pokud se použije více než jeden zdroj radikálů, získá se směs substitučních produktů.

Zdroj radikálů je s výhodou přítomen v množství 0,01 molárních % až 30 molárních %, výhodněji v množství 0,1 mol. % až 20 mol. % a nejvýhodněji v množství 0,5 mol. % až 10 mol. % vzhledem k monomeru nebo směsi monomerů.

Molární poměr zdroje radikálů ku sloučenině obecného vzorce II může být 1:10 až 10:1, s výhodou 1:5 až 5:1 a výhodněji 1:2 až 2:1.

Dalším předmětem podle vynálezu je způsob přípravy oligomeru, kooligomeru, polymeru nebo kopolymeru (blokového nebo náhodného) pomocí volné radikálové polymerace nejméně jednoho ethylenicky nenasyceného monomeru/oligomeru, který zahrnuje vystavení výše uvedeného prostředku tepelnému nebo aktinickému záření.

Definice a výhodnost různých substituentů byla uvedena výše vzhledem k iniciačním sloučeninám. Jsou také dalším předmětem podle vynálezu, včetně výhodnosti.

Iniciátory obsahující strukturní jednotku vzorce I mohou být připraveny známými postupy.

DE 26 21 841, US 4,131,599 a DE 26 30 798 například popisují přípravu 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidinu a 2,6-dipropyl-3-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidinu, což jsou mezi-produkty pro odpovídající 1-oxosloučeniny.

Jiný způsob přípravy 2,2-dimethyl-6,6-dialkyl-4-oxopiperidinu je popsán v F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz, Monatshefte für Chemie 88, 464 (1957) nebo J. Bobbitt a kol. v J. Org. Chem. 58, 4837 (1993).

Oxidace piperidinové sloučeniny na derivát 1-oxopiperidinu je pro odborníky v této oblasti známá a je popsána například v L.B. Volodarsky, V. A. Reznikov, V.I. Ovcharenko v Synthetic Chemistry of Stable Nitroxids, CRC Press, Boca Raton 1994.

Nitroxidy se potom pomocí standardních postupů převedou na NOR sloučeniny obecného vzorce I nebo vzorce A až S. Příklady vhodných reakcí jsou popsány v T.J. Connolly, M.V. Baldovi, N. Mohtat, J.C. Scaiano.: Tet. Lett. 37, 4919 (1996), I. Li, B.A. Howell a kol.: Polym. Prepr. 36, 469 (1996), K. Matyjaszewski.: Macromol. Symp. 111, 47-61 (1996), P. Stipa, L. Greci, P.

Carlioni, E. Damiani.: Polym. Deg. Stab. 55, 323 (1997), Said Oulad Hammouch, J. M. Catala.: Macroml. Rapid Commun. 17, 149-154 (1996), Walchuk a kol.: Polymer Preprints 39, 296 (1998) nebo Tan Ren, You-Cheng Liu, QingXiang Guo.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 69, 2935 (1996).

Sloučeniny obsahující strukturní jednotku vzorce I jsou vhodnými sloučeninami pro přípravu oligomerů, kooligomerů, polymerů nebo kopolymerů. Proto dalším předmětem podle vynálezu je jejich použití jako iniciátorů polymerace ethylenicky nenasycených monomerů.

Vynález ilustrují následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

A) Přípravy sloučenin

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin a 2,6-dipropyl-3-ethyl-2,6-dimethyl-4oxo-piperidin se připraví podle příkladu 1 a 2 z DE 26 21 841.

Příklad 1

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin

K roztoku 118,2 g (0,6mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidinu v 1000 ml ethanolu se po částech přidá 18,2 g (0,4 mol) borohydridu sodného a teplota se udržuje pod 30 °C. Potom se roztok míchá 2 hodiny při 50 °C. Ethanol se oddestiluje, ke zbytku se přidá 500 ml vody a extrahuje se několikrát dichlormethanem. Extrakt se suší nad síranem sodným a roztok se filtruje. Po odpaření rozpouštědla se získá 116 g (97 %) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidinu ve formě žluté kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{12}H_{25}NO$

Vypočteno: C 72,31 %; H 12,64 %; N 7,03%;

Nalezeno: C 71,44 %; H 12,71 %; N 6,87%.

Příklad 2

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl

K roztoku 25,7 g (0,13 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidinu z příkladu 1 v 120 ml tetrahydrofuranu se za míchání během 2 hodin při 0 °C přikape roztok 54,5 g (0,22 mol) m-chlorperbenzoové kyseliny (70 %) v 230 ml tetrahydrofuranu. Červenohnědý roztok se míchá přes noc při teplotě místnosti a přidá se 500 ml hexanu. Roztok se neutralizuje několikanásobným protřepáním s 1N roztokem hydrogenuhličitanu sodného a nakonec vodou. Rozpouštědlo se odpaří a získá se 27,0 g (97 %) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu ve formě červené kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{12}H_{24}NO_2$

Vypočteno: C 67,25 %; H 11,29 %; N 6,54 %;

Nalezeno: C 67,10 %; H 11,42 %; N 6,68 %.

Příklad 3

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin-1-oxyl

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin se připraví analogicky jako v příkladu 2 oxidací 16 g (0,08 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidinu kyselinou m-chlorperbenzoovou. Získá se 10 g 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin-1-oxylu ve formě červené kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{12}H_{22}NO_2$

Vypočteno: C 67,89 %; H 10,44 %; N 6,60 %;

Nalezeno: C 68,00 %; H 10,42 %; N 6,61 %.

Příklad 4

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxypiperidin-1-oxyl

V 200 ml tříhrdlé baňce se smísí 25,6 g (0,12 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu, 16 g (0,4 mol) hydroxidu sodného, 3,86 g (0,012 mol) tetrabutylamoniumbromidu, 16 g vody a 30 ml toluenu. Čirá emulze se zahřeje na 60 °C a během jedné hodiny se za míchání přikape 22,1 g (0,18 mol) propylbromidu. teplota se udržuje za míchání 12 hodin. Reakční směs se ochladí na teplotu místnosti, vodná vrstva se oddělí a organická vrstva se promyje do neutrální reakce vodou a suší se nad síranem sodným. Organické rozpouštědlo se odpaří a zbytek se destiluje na krátké koloně. Získá se 21 g (68 %) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxy-piperidin-1-oxylu ve formě červené kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{15}H_{30}NO_2$

Vypočteno: C 70,27 %; H 11,79 %; N 5,46 %;

Nalezeno: C 70,26 %; H 11,90 %; N 5,34 %.

Příklad 5

2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin-1-oxyl

Sloučenina uvedená v názvu se připraví analogickým způsobem jako je popsáno v příkladu 2. 5 g (0,021 mol) 2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidinu se oxiduje m-chlor-

perbenzoovou kyselinou. Získá se 5,5 g 2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin-1-oxylu ve formě červené kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{15}H_{30}NO_2$

Vypočteno: C 70,27 %; H 11,79 %; N 5,46 %;

Nalezeno: C 72,31 %; H 11,02 %; N 5,07 %.

Příklad 6

1-Benzyl-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin (č. 101)

V reaktoru vhodném pro provádění fotoreakcí se k 150 ml toluenu přidá 4,4 g (0,02 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin-1-oxylu a 12,7 g (0,087 mol) t-butylperoxidu. Červený roztok se propláchne dusíkem a potom se pod dusíkem při 20 až 25 °C ozáří rtuťovou imerzní lampou.. Po 8 hodinách se roztok odbarví. Reakční směs se zahustí a zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát (9:1)). Izoluje se 4,8 g (77 %) 1-benzyl-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidinu ve formě nažloutlé kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{19}H_{29}NO_2$

Vypočteno: C 75,20 %; H 9,63 %; N 4,61 %;

Nalezeno: C 75,53 %; H 9,60 %; N 4,59 %.

Příklad 7

1-(1-fenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin (č. 102)

Sloučenina uvedená v názvu se připraví analogickým způsobem, jako je uvedeno v příkladu 6. 8,5 g (0,04 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu se reaguje s t-butylperoxidem v ethylbenzenu. Získá se 10,5 g (82 %) 1-(1-

fenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidinu ve formě nažloutlé kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{20}H_{33}NO_2$:

Vypočteno: C 75,43 %; H 10,30 %; N 4,35 %;

Nalezeno: C 75,54 %; H 10,36 %; N 4,40 %.

Příklad 8

1-(1-fenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxy-piperidin (č. 103)

Sloučenina uvedená v názvu se připraví analogickým způsobem, jako je uvedeno v příkladu 6. 5,63 g (0,022 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypropylpiperidin-1-oxylu se reaguje s t-butylperoxidem v ethylbenzenu. Získá se 6,1 g (77 %) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidinu ve formě nažloutlé kapaliny.

Příklad 9

1-t-butyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin (č. 104)

Sloučenina uvedená v názvu se připraví analogickým způsobem, jako je uvedeno v příkladu 6. 4,77 g (0,022 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypropyl-piperidin-1-oxylu a 2,13 g (0,015 mol) 2,2'-azobis(2-methylpropanu) se reaguje v ethylbenzenu. Získá se 1,15 g 1-t-butyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidinu ve formě nažloutlé kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{16}H_{31}NO_2$:

Vypočteno: C 71,33 %; H 11,60 %; N 5,20 %;

Nalezeno: C 71,28 %; H 11,67 %; N 5,45 %.

Příklad 10

1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin (č. 105)

Sloučenina uvedená v názvu se připraví analogickým způsobem, jako je uvedeno v příkladu 6. 5,0 g (0,021 mol) 2,6-Dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidin-1-oxylu a t-butylperoxid se reagují v ethylbenzenu. Získá se 3,4 g (49 %) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin ve formě nažloutlé kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{23}H_{37}NO_2$:

Vypočteno: C 76,83 %; H 10,37 %; N 3,90 %;

Nalezeno: C 77,51 %; H 10,49 %; N 3,10 %.

Příklad 11

1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-hydroxypiperidin (č. 106)

Sloučenina uvedená v názvu se připraví analogickým způsobem, jako je uvedeno v příkladu 1. 3,1 g (0,009 mol) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidinu se redukuje tetrahydridoboritanem sodným v ethanolu. Získá se 2,9 g (93 %) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-hydroxypiperidinu ve formě nažloutlé kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{23}H_{39}NO_2$

Vypočteno: C 76,40 %; H 10,87 %; N 3,87 %;

Nalezeno: C 75,89 %; H 11,14 %; N 3,18 %.

Příklad 12*2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidin*

33,8 g (0,2 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-oxopiperidinu, 14 g (0,28 mol) hydrazinhydrátu a 13 g hydroxidu draselného v 80 ml diethylen glykolu se míchá 4 hodiny při 160 °C. Potom se přidá dalších 30 g hydroxidu draselného rozpuštěného v 30 ml vody. Oddestiluje se 30 ml vody. Ke zbytku se dvakrát přidá 40 ml vody a odstraní se destilací. Spojené destiláty se nasytí pevným uhličitánem draselným a extrahují se methylytert.butyletherem. Z extraktu se pomocí frakční destilace izoluje 6 g (19 %) 2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidinu. Získá se bezbarvá kapalina o teplotě varu 78 - 88° C / 1,5 kPa.

¹H-NMR (deuterochloroform), δ ppm: 1,8-1,2 m (4xCH₂), 1,14 s (CH₃), 1,1 s (CH₃), 1,05 s (CH₃), 0,86 t (CH₃).

Příklad 13*2,2,6-Trimethyl-6-ethylpiperidin-1-oxyl*

K roztoku 5,7 g (0,037 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidinu v 20 ml methanolu, se přidá 0,07 g wolframnanu sodného a 10 ml 30% peroxidu vodíku. Směs se míchá 23 hodin při teplotě místnosti, zředí se nasyceným roztokem chloridu sodného a extrahuje se methylytert.butyletherem. Spojené extrakty se suší nad síranem hořečnatým a odpaří se ve vakuu. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan/ethylacetát 9:1). Získá se 4,6 g (73 %) čistého 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-oxylu ve formě červeného oleje.

Elementární analýza pro C₁₀H₂₀NO

Vypočteno: C 70,54 %; H 11,84 %; N 8,23 %;

Nalezeno: C 70,18 %; H 12,02 %; N 8,20 %.

Příklad 14

1-(Dimethylkyanomethyloxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidin (č. 107)

Roztok 2,8 g (0,016 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidin-1-oxylu a 2,05 g (0,012 mol) azoisobutyronitrilu (AIBN) v 7 ml benzenu se v argonové atmosféře zahřívá 4 hodiny k varu. Potom se přidá dalších 1,5 g (0,009 mol) AIBN a směs se zahřívá pod argonem ještě 1 hodinu. Bezbarvý roztok se odpaří ve vakuu a čistí se pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát 19:1). Získá se 1,63 g (42 %) 1(dimethylkyanomethyloxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidinu ve formě bezbarvého oleje, který pomalu krystalizuje. Teplota tání 41 - 52 °C.

Elementární analýza pro $C_{14}H_{26}N_2O$:

Vypočteno: C 70,54 %; H 10,99 %; N 11,75 %;

Nalezeno: C 70,49 %; H 10,71 %; N 11,60 %.

Příklad 15

2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl

K roztoku 27,2 g (0,16 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-oxopiperidinu v 100 ml methanolu se po částech přidají 3 g (0,08 mol) tetrahydridoboritanu sodného. Teplota se udržuje pod 30 °C. Po míchání přes noc se přidá 55 ml (0,64 mol) 35% peroxidu vodíku, 0,5 g wolframnanu sodného, 40 ml 20% uhličitanu sodného a dalších 60 ml methanolu. Po dalších 20 hodinách míchání při teplotě místnosti se reakční směs filtruje, zředí se 100 ml nasyceného roztoku chloridu sodného a potom se třikrát extrahuje směsí hexan-methylterc.butylether (1:1).

Spojené extrakty se suší nad síranem hořečnatým a odpaří se ve vakuu. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan/ethylacetát 1:1). Izoluje se 12,5 g (42 %) čistého 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu ve formě červeného oleje.

Elementární analýza pro $C_{10}H_{20}NO_2$:

Vypočteno: C 64,48 %; H 10,82 %; N 7,52 %;

Nalezeno: C 63,73 %; H 10,87 %; N 7,24 %.

Příklad 16

1-(Dimethylkyanomethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin (č. 108)

Roztok 2,0 g (0,0107 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu a 2,65 g (0,016 mol) azoisobutyronitrilu (AIBN) v 8 ml benzene se zahřívá v argonové atmosféře 30 minut k varu. Bezbarvý roztok se zahustí ve vakuu a čistí se pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát 2:1). Spojené frakce se rekrystalizují z hexanu. Izolují se 2,0 g (73 %) 1-(dimethylkyanomethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidinu o teplotě tání 48 - 60 °C.

Elementární analýza pro $C_{14}H_{26}N_2O_2$:

Vypočteno: C 66,11 %; H 10,30 %; N 11,01 %;

Nalezeno: C 65,77 %; H 10,49 %; N 11,04 %.

Příklad 17

1-(1-fenylethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin (č. 109)



3,1 g (0,0166 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu, 2,2 g (0,0153 mol) bromidu měďného a 4,1 g (0,0153 mol) 4,4'-di.terc.butyl[2,2']bipyridinylu se přidá k 20 ml benzenu. Roztok se několikrát propláchne argonem a evakuuje se, aby se odastranil z roztoku kyslík. Pomocí stříkačky se přidá 2,79 g (0,0151 mol) 1-fenylethylbromidu. Směs se míchá 21 hodin při teplotě místnosti. Zelená suspenze se filtruje přes křemelinu a filtrát se za vakua zbaví benzenu. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát 4:1). Získá se 2,18 g (45 %) 1-(1-fenylethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidinu ve formě bezbarvého oleje. Po rekrystalizaci z hexanu se získají krystaly o teplotě tání 58 - 69 °C.

^1H -NMR (deuterochloroform), δ ppm: 7,3 m 5H (ArH), 4,75 m 1H (OCH(CH₃)Ph), 3,88 m 1H (CHOH), 2,1 - 0,5 m 21H (4xCH₃, 1 x C₂H₅, CH₂COCH₂).

Příklad 18

2,2,6-Trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin

Sloučenina uvedená v názvu se připraví analogickým způsobem, jako je uvedeno v F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz.: Monatshefte für Chemie 88, 464 (1957) z mesityloxidu, methylisopropylketonu a amoniaku. Získá se bezbarvá kapalina.

^1H -NMR (deuterochloroform), δ ppm: 2,25 m 4H (CH₂COCH₂), 1,64 m 1H (CH(CH₃)₂), 1,24 s (CH₃), 1,21 s (CH₃), 1,07 s (CH₃), 0,91 dd 6H (CH(CH₃)₂).

Příklad 19

2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin-1-oxyl

2,75 g (0,015 mol) 2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidinu, 0,08 g wolframnanu sodného, 0,2 g uhličitanu sodného, 10 ml 30% peroxidu vodíku a 10 ml methanolu se míchá 22 hodin při teplotě místnosti. Přidá se 20 ml nasyceného roztoku chloridu sodného a směs se třikrát extrahuje směsí hexan-methylterc.butylether (1:1). Spojené extrakty se suší nad síranem hořečnatým a odpaří se ve vakuu. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát 4:1). Získá se 1,8 g (60 %) čistého 2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidinu ve formě červeného oleje. Po rekrystalizaci z pentanu se získá pevná látka o teplotě tání 47 - 53 °C.

Elementární analýza pro $C_{11}H_{20}NO_2$:

Vypočteno: C 66,63 %; H 10,17 %; N 7,06 %;

Nalezeno: C 66,42 %; H 10,19 %; N 7,10 %.

Příklad 20

1-(dimethylkyanomethyl)-2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin (č. 111)

Roztok 1,0 g (0,005 mol) 2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin-1-oxylu a 1,6 g (0,01 mol) azoisobutyronitrilu (AIBN) v 5 ml benzenu se v argonové atmosféře zahřívá 30 minut k varu. Bezbarvý roztok se odpaří ve vakuu a čistí se pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát 9:1). Spojené frakce se rekrystalizují z hexanu. Získá se 0,55 g (41 %) 1-(dimethylkyanomethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidinu o teplotě tání 32-44 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (deuteriochloroform), δ ppm: 2,5 m 4H (CH_2COCH_2), 2,15 m 1H ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,69 s 6H ($(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$), 1,37 s (CH_3), 1,33 s (CH_3), 1,26 s (CH_3), 0,91 dd 6H ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Příklad 21*2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin*

K roztoku 15,8 g (0,086 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-oxopiperidinu v 50 ml methanolu se po částech přidá 2,2 g (0,06 M) tetrahydridoboritanu sodného. Teplota se během přidávání udržuje pod 30 °C. Směs se míchá přes noc, ve vakuu se odpaří methanol a zbytek se zředí 20 ml 2N roztoku hydroxidu sodného. Roztok se potom extrahuje ethylacetátem. Spojené extrakty se promyjí nasyceným roztokem chloridu sodného, suší se nad síranem hořečnatým a suší se vakuu při 60 °C/5 kPa, dokud se nedosáhne konstantní hmotnosti. Získá se 15,8 g (99 %) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidinu ve formě žlutého oleje.

Příklad 22*2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl*

15,85 g (0,085 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidinu, 0,25 g wolframianu sodného, 1 g uhličitanu sodného, 26 ml 35% peroxidu vodíku a 45 ml methanolu se míchá 28 hodin při teplotě místnosti. Přidá se 100 ml nasyceného roztoku chloridu sodného a směs se extrahuje třikrát směsí hexan-methylterc.butylether (1:1). Spojené extrakty se suší nad síranem hořečnatým a odpaří se ve vakuu. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát 2:1). Získá se 8,55 g (50 %) čistého 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu ve formě červeného oleje.

Příklad 23*1-(1-fenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin*
(č. 110)

2,0 g (0,01 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu, 1,43 g (0,01 mol) bromidu měďného a 1,56 g (0,01 mol) 4,4'-di.terc.butyl[2,2']bipyridinyly se přidá k 20 ml benzenu. Roztok se potom několikrát propláchne argonem a evakuuje se aby se z roztoku odstranil kyslíku. Pomocí stříkačky se přidá 1,85 g (0,01 mol) 1-fenylethylbromidu. Směs se míchá 16 hodin při teplotě místnosti. Pod argonem se přidá dalších 0,3 g (0,002 mol) bromidu měďného a roztok se míchá dalších 23 hodin. Zelená suspenze se filtruje přes křemelinu a z filtrátu se za vakua odpaří benzen. Zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát 3:1). Po krystalizaci z hexanu se získá 0,8 g 1-(1-fenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidinu o teplotě tání 84 - 86 °C.

Elementární analýza pro $C_{19}H_{31}NO_2$:

Vypočteno: C 74,71 %; H 10,23 %; N 4,59 %;

Nalezeno: C 74,77 %; H 10,39 %; N 4,55 %.

Příklad 24

1-(1-fenylethoxy)-2,3,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-oxopiperidin
(č. 112)

Sloučenina uvedená v názvu se připraví analogickým způsobem, jako je popsáno v příkladu 6. 4,7 g (0,022 mol) 2,6-diethyl-2,3,6trimethyl-4-oxypiperidin-1-oxylu se reaguje s t-butylperoxidem v ethylbenzenu. Získá se 5,0 g (71 %) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidinu ve formě nažloutlé kapaliny.

Elementární analýza pro $C_{20}H_{31}NO_2$:

Vypočteno: C 75,67 %; H 9,84 %; N 4,41 %;

Nalezeno: C 75,60 %; H 9,77 %; N 4,34 %.

Příklad 25

1-(1-fenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxy-piperidin (č. 113)

A) 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxypiperidin-1-oxyl

K míchajícímu se roztoku 6,05 g (0,03 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu v 20 ml pyridinu se pomalu za chlazení ledem přidá 3,8 ml (0,032 mol) benzoylchloridu. Potom se směs míchá 3,5 hodiny při teplotě místnosti, potom se zředí 200 ml vody a extrahuje se dvakrát 50 ml hexanu. Spojené extrakty se promyjí vodou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se ve vakuu za získání 9,1 g 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu ve formě hustého červeného oleje.

Elementární analýza pro $C_{18}H_{26}NO_3$:

Vypočteno: C 71,02 %; H 8,61 %; N 4,60 %;

Nalezeno: C 70,96 %; H 8,76 %; N 4,53 %.

B) 3,04 g (0,01 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxy-piperidin-1-oxylu a 7,37 ml t-butylperoxidu v 200 ml ethylbenzenu se fotolyzuje tak, jak je popsáno v příkladu 6 za získání 5,5 g 1-(1-fenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxypiperidinu ve formě hustého oleje.

$^1\text{H-NMR}$ (deuterochloroform), δ ppm: 0,5-2,0 m (23H), 4,74 m (1H), 5,2 m (1H), 7,2-7,6 m (8H), 8,00-8,03 d(2H).

Příklad 26

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-lauroyloxypiperidin-1-oxyl

K míchajícímu se roztoku 21,4 g (0,1 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu v 15 ml triethylaminu a 70 ml toluenu se pomalu za chlazení ledem přidá 19,9 g (0,091 mol) lauroylchloridu. Potom se směs míchá 6 hodin při teplotě místnosti, zředí se 200 ml vody a extrahuje se dvakrát 100 ml toluenu. Spojené extrakty se promyjí vodou, suší se nad síranem hořečnatým, odpaří se ve vakuu a zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát (5:1)). Získá se 25,2 g (64 %) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-lauroyloxypiperidin-1-oxylu ve formě červeného oleje.

Elementární analýza pro $C_{24}H_{46}NO_3$:

Vypočteno: C 72,67 %; H 11,69 %; N 3,53 %;

Nalezeno: C 72,39 %; H 11,60 %; N 3,30 %.

Příklad 27

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-stearoyloxypiperidin-1-oxyl

K míchajícímu se roztoku 5 g (0,023 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu v 5 ml triethylaminu a 40 ml toluenu se pomalu za chlazení ledem přidá 7,1 g (0,021 mol) stearylchloridu. Potom se směs míchá 6 hodin při teplotě místnosti, zředí se 100 ml vody a extrahuje se dvakrát 50 ml toluenu. Spojené extrakty se promyjí vodou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se ve vakuu a zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát, (5:1)). Izoluje se 5,8 g (52 %) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-stearoyloxypiperidin-1-oxylu ve formě červeného oleje.

Elementární analýza pro $C_{30}H_{58}NO_3$:

Vypočteno: C 74,94 %; H 12,16 %; N 2,91 %;

Nalezeno: C 74,96 %; H 12,00 %; N 2,69 %.

Příklad 28

2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-lauroyloxypiperidin-1-oxyl

K míchajícímu se roztoku 2,0 g (0,01 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diaethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu v 2 ml triethylaminu a 25 ml toluenu se pomalu za chlazení ledem přidají 2,0 g (0,0091 mol) lauroylchloridu. Potom se směs míchá 6 hodin při teplotě místnosti, zředí se vodou a dvakrát se extrahuje 25 ml toluenu. Spojené extrakty se promyjí vodou, suší se nad síranem hořečnatým, odpaří se ve vakuu a zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát (5:1)). Získá se 1,8 g (48 %) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-lauroyloxypiperidin-1-oxylu ve formě červeného oleje.

Elementární analýza pro $C_{23}H_{44}NO_3$:

Vypočteno: C 72,20 %; H 11,60 %; N 3,66 %;

Nalezeno: C 72,01 %; H 11,61 %; N 3,48 %.

Příklad 29

2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-stearoyloxypiperidin-1-oxyl

K míchajícímu se roztoku 5,0 g (0,025 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu v 5 ml triethylaminu a 40 ml toluenu se pomalu, za chlazení ledem přidá 7,9 g (0,023 mol) stearylchloridu. Potom se směs míchá 6 hodin při teplotě místnosti, zředí se 100 ml vody a dvakrát se extrahuje 50 ml toluenu. Spojené extrakty se promyjí vodou, suší se nad síranem hořečnatým, odpaří se ve vakuu a zbytek se čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát (5:1)).

Získá se 6,15 g (52 %) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-stearoyloxy-piperidin-1-oxylu ve formě červeného oleje.

Elementární analýza pro $C_{29}H_{56}NO_3$:

Vypočteno: C 74,62 %; H 12,09 %; N 3,00 %;

Nalezeno: C 74,47 %; H 12,03 %; N 2,99 %.

Příklad 30

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propoxypiperidin-1-oxyl

K míchajícímu se roztoku 128 g (0,6 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu, 80 g hydroxidu sodného, 80 g vody, 19,3 g tetrabutylamoniumbromidu a 240 ml toluenu se pomalu při 50 °C přidá 111 g (0,9 mol) propylbromidu. Potom se směs míchá 10 hodin při 50 °C, zředí se 200 ml vody a organická vrstva se oddělí. Organická vrstva se promyje vodou, suší se nad síranem hořečnatým a odpaří se ve vakuu. Surový produkt se čistí pomocí destilace. Získá se 81 g (54 %) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propoxypiperidin-1-oxylu ve formě červeného oleje.

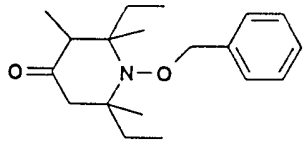
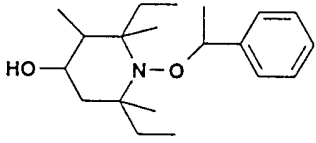
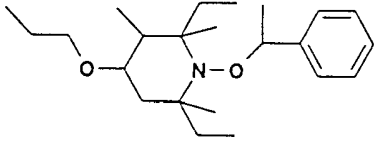
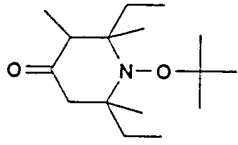
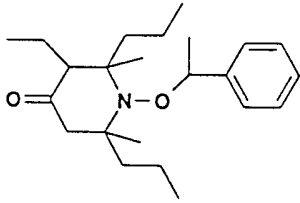
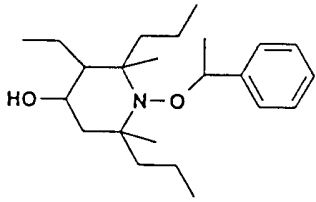
Elementární analýza pro $C_{15}H_{30}NO_2$:

Vypočteno: C 70,27 %; H 11,79 %; N 5,46 %;

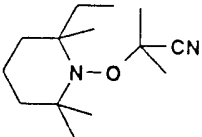
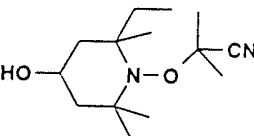
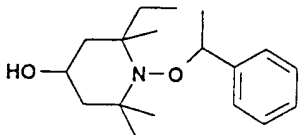
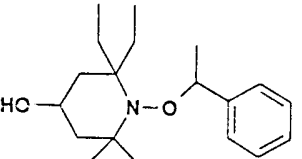
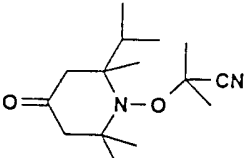
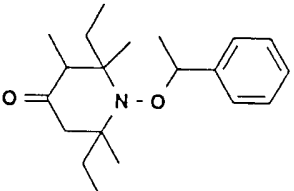
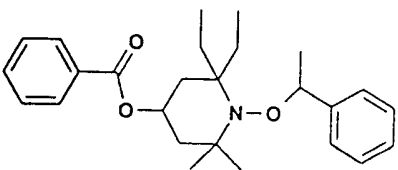
Nalezeno: C 70,26 %; H 11,88 %; N 5,40 %.

Připravené N-O-X sloučeniny jsou uvedeny v tabulce 1:

Tabulka 1

Číslo	Sloučenina
101	
102	
103	
104	
105	
106	

05.03.99

107	
108	
109	
110	
111	
112	
113	

B) Použití sloučenin z tabulky 1 nebo jejich N-O• prekurzorů jako iniciátorů polymerace

Obecné poznámky:

Rozpouštědla a monomery se před použitím se destilují na Vigreově koloně v argonové atmosféře nebo za vakua, na krátké dráze.

Aby se odstranil kyslík, všechny reakční směsi pro polymeraci se před polymerací propláchnou argonem a evakuují za vakua ta použití cyklu mrazení a tání. Reakční směsi se potom polymerují v argonové atmosféře.

Při zahájení polymerační reakce jsou všechny látky homogenně rozpuštěné.

Konverze se určuje pomocí odstranění nezreagovaných monomerů z polymeru při 80 °C a 0,002 torr po dobu 30 minut, zvážením polymeru a odečte se hmotnost iniciátoru.

Charakterizace polymerů se prováděla pomocí MALDI-MS (laserová desorpční ionizační hmotová spektrometrie za použití matrice) a/nebo GPC (gelová permeační chromatografie).

MALDI-MS: Měření se provádí na lineárním TOF MALDI-MS LDI1700 Linear Scientific Inc., Reno, USA. Matricí je 2,5-dihydroxybenzoová kyselina a vlnová délka laseru je 337 nm.

GPC: se provádí za použití RHEOS 4000 od FLUX INSTRUMENTS. Jako rozpouštědlo se použije tetrahydrofuran (THF) při průtoku 1 ml/min. Do série se zapojí dvě chromatografické kolony: typ Plgel 5μm smís.-C od POLYMER INSTRUMENTS, Shropshire, UK. Měření se provádí při 40 °C. Kolony se kalibrují pomocí polystyrenů o nízké polydisperzitě, které mají Mn 200 až

2 000 000 Dalton. Detekce se provádí pomocí RI-detektoru ERC-7515A od ERCATECH AG při 30 °C.

B) Polymerace s akryláty

B1-B10 homopolymery

Příklad B1

Polymerace n-butylakrylátu za použití sloučeniny 101

V 50 ml tříhrdlé baňce, vybavené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 710 mg (2,34 mmol) sloučeniny 101 a 20 g (156 mmol) n-butylakrylátu. Čirý roztok, který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C a polymerace se provádí 5 hodin. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C. Zbývající monomer se odstraní odpařením za vysokého vakua. Zreagovalo 19,3 g (93 %) původního monomeru. Získala se bezbarvá viskózní kapalina.

GPC: $M_n = 12000$, $M_h = 21300$, polydispersita (PD) = 1,77

Příklad B2

Polymerace n-butylakrylátu za použití sloučeniny 102

V 50 ml tříhrdlé baňce, opatřené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 743 mg (2,34 mmol) sloučeniny 102 a 20 g (156 mmol) n-butylakrylátu. Čirý roztok, který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C a polymerace se provádí 5 hodin. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C. Zbývající monomer se odstraní odpařením za vysokého vakua. Zreagovalo 16,8 g (80 %) původního monomeru. Získá se čirá bezbarvá viskózní kapalina.

GPC: $M_n = 7500$, $M_h = 8700$, polydispersita (PD) = 1,16

Příklad B3*Polymerace n-butylakrylátu za použití sloučeniny 103*

V 50 ml tříhrdlé baňce, opatřené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 4,51 g (12,5 mmol) sloučeniny 103 a 16 g (125 mmol) n-butylakrylátu. Čirý roztok, který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C a polymerace se provádí 5 hodin. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C. Zbývající monomer se odstraní odpařením za vysokého vakua. Zreagovalo 14,9 g (65 %) původního monomeru. Surový produkt se potom čistí pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan-ethylacetát 1:4) a získá se 10,4 g bezbarvé viskózní kapaliny.

GPC: $M_n = 1550$, $M_h = 1900$, polydispersita (PD) = 1,22

Příklad B4*Polymerace n-butylakrylátu za použití sloučeniny 104*

V 50 ml tříhrdlé baňce, opatřené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 473 mg (1,76 mmol) sloučeniny 104 a 15 g (117 mmol) n-butylakrylátu. Čirý roztok, který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C a polymerace se provádí 5 hodin. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C. Zbývající monomer se odstraní odpařením za vysokého vakua. Zreagovalo 1,65 g (11 %) původního monomeru. Získá se čirá bezbarvá viskózní kapalina.

Příklad B5*Polymerace n-butylakrylátu za použití sloučeniny 106*

V 50 ml tříhrdlé baňce, opatřené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 844 mg (2,34 mmol) sloučeniny 106 a 20 g (156 mmol) n-butylakrylátu. Čirý roztok,

který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C a polymerace se provádí 2 hodiny. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C. Zbývající monomer se odstraní odpařením za vysokého vakua. Zreagovalo 16,8 g (80 %) původního monomeru. Získá se čirá bezbarvá viskózní kapalina. Po 2 hodinách zreagovalo 15,2 g (76 %) původního monomeru. Získá se čirá bezbarvá viskózní kapalina.

GPC : Mn = 6550, Mh = 8100, polydispersita (PD) = 1,24

Příklad B6

Polymerace n-butylakrylátu za použití sloučeniny 110

V 50 ml tříhrdlé baňce, opatřené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 357 mg (1,2 mmol) sloučeniny 110 a 10 g (78 mmol) n-butylakrylátu. Čirý roztok, který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C a polymerace se provádí 5 hodin. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C. Zbývající monomer se odstraní odpařením za vysokého vakua. Zreagovalo 7,6 g (76 %) původního monomeru. Získá se čirá naoranžovělá viskózní kapalina.

GPC: Mn = 6100, Mh = 7500, polydispersita (PD) = 1,2

Příklad B7

Polymerace n-butylakrylátu za použití sloučeniny 112

V 50 ml tříhrdlé baňce, opatřené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 743 mg (2,34 mmol) sloučeniny 112 a 20 g (156 mmol) n-butylakrylátu. Čirý roztok, který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C a polymerace se provádí 5 hodin. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C. Zbývající monomer se odstraní odpařením za vysokého vakua.

Zreagovalo 16,0 g (80 %) původního monomeru. Získá se čirá naoranžovělá viskózní kapalina.

GPC: $M_n = 7500$, $M_w = 8700$, polydispersita (PD) = 1,2

MALDI-TOF: $M_n = 6400$, $M_w = 7700$, polydispersita (PD) = 1,2

Příklad B8

Polymerace dimethylaminoethylakrylátu za použití sloučeniny 102

V 50 ml tříhrdlé baňce, opatřené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 0,268 g (0,8 mmol) sloučeniny 102 a 8 g (56 mmol) dimethylaminoethylakrylátu. Čirý žlutý roztok, který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C. Směs se míchá 1 hodinu při 145 °C a potom se ochladí na 60 °C a zbývající monomer se odpaří za vysokého vakua. Získá se 5,6 g (70 %) hnědého, viskózního polymeru.

GPC : $M_n = 2300$, $M_h = 3700$, polydispersita = 1,6

Příklad B9

Polymerace dimethylaminoethylakrylátu za použití sloučeniny 110

V 50 ml tříhrdlé baňce s kulatým dnem, opatřené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 0,256 g (0,8 mmol) sloučeniny 110 a 8 g (56 mmol) dimethylaminoethylakrylátu. Čirý žlutý roztok, který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C. Směs se míchá 1 hodinu při 145 °C a potom se ochladí na 60 °C a zbývající monomer se odpaří za vysokého vakua. Získá se 5,7 g (72 %) hnědého, viskózního polymeru.

GPC : $M_n = 2100$, $M_h = 3300$, polydispersita = 1,6

Příklad B10

Polymerace n-butylakrylátu za použití sloučeniny 110

V 50 ml tříhrdlé baňce s kulatým dnem, opatřené teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem, se smísí a odplyní 0,178 g (0,6 mmol) sloučeniny 110 a 5 g (39 mmol) n-butylakrylátu. Čirý roztok, který se získá, se pod argonem zahřeje na 145 °C. Směs se míchá 3 hodiny při 145 °C a potom se ochladí na 60 °C a zbývající monomer se odpaří za vysokého vakua. Získá se 1 g (20 %) hnědého voskózního polymeru.

GPC : $M_n = 1800$, $M_h = 2900$, polydispersita = 1,6

B11-B15 blokové kopolymery

Příklad B11

Kopolymerace poly-n-butylakrylátu připraveného se sloučeninou 102 z n-butylakrylátu

Tříhrdlá baňka s kulatým dnem, opatřená teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem se naplní 12 g (93 mmol) n-butylakrylátu a 12,5 g poly-n-butylakrylátu (připraveného se sloučeninou 102, $M_n=7500$, $PD=1,2$) a odplyní se. Rostok se potom zahřívá pod argonem na 145 °C. Směs se míchá 5 hodin při 145 °C a potom se ochladí na 60 °C a zbývající monomer se odpaří za vysokého vakua. Reaguje se 20 % dalšího monomeru a získá se oranžová viskózní kapalina.

GPC : $M_n = 8500$, $M_h = 11400$, polydispersita = 1,4

Příklad B12

Kopolymerace poly-n-butylakrylátu připraveného se sloučeninou 102 z dimethylaminoethylmethakrylátu

Tříhrdlá baňka s kulatým dnem, opatřená teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem se naplní 14,5 g (93 mmol) dimethylaminoethylmethakrylátu a 12,5 g poly-n-butylakrylátu (připraveného se sloučeninou 102, $M_n=7500$, $PD=1,2$) a odplyní se. Roztok se potom zahřívá pod argonem na 145 °C. Směs se míchá 5 hodin při 145 °C a potom se ochladí na 60 °C a zbývající monomer se odpaří za vysokého vakua. Reaguje se 10 % dalšího monomeru a získá se oranžová viskózní kapalina.

GPC : $M_n = 8200$, $M_h = 13200$, polydispersita = 1,6

Příklad B13

Kopolymerace poly-n-butylakrylátu připraveného se sloučeninou 110 z n-butylakrylátu

Tříhrdlá baňka s kulatým dnem, opatřená teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem se naplní 11 g (86 mmol) n-butylakrylátu a 11,5 g poly-n-butylakrylátu (připraveného se sloučeninou 110, $M_n=5600$, $PD=1,3$) a odplyní se. Roztok se potom zahřívá pod argonem na 145 °C. Směs se míchá 5 hodin při 145 °C a potom se ochladí na 60 °C a zbývající monomer se odpaří za vysokého vakua. Reaguje se 10 % dalšího monomeru a získá se oranžová viskózní kapalina.

GPC : $M_n = 6500$, $M_h = 8500$, polydispersita = 1,3

Příklad B14

Kopolymerace poly-n-butylakrylátu připraveného se sloučeninou 110 z dimethylaminoethylmethakrylátu (50/50)

Tříhrdlá baňka s kulatým dnem, opatřená teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem se naplní 5 g (37 mmol) dimethylaminoethylmethakrylátu a 5 g poly-n-butylakrylátu (připraveného se sloučeninou 110, $M_n=5600$, $PD=1,3$) a odplyní



se. Roztok se potom zahřívá pod argonem na 145 °C. Směs se míchá 3 hodiny při 145 °C a potom se ochladí na 60 °C a zbývající monomer se odpaří za vysokého vakua. Reaguje se 20 % dalšího monomeru a získá se oranžová viskózní kapalina.

GPC : $M_n = 5500$, $M_h = 7400$, polydispersita = 1,3

Příklad B15

Kopolymerace poly-n-butylakrylátu připraveného se sloučeninou 110 z dimethylaminoethylmethakrylátu

Tříhrdlá baňka s kulatým dnem, opatřená teploměrem, chladičem a magnetickým míchadlem se naplní 18 g (115 mmol) dimethylaminoethylmethakrylátu a 4 g poly-n-butylakrylátu (připraveného se sloučeninou 110, $M_n=5600$, PD=1,3) a odplyní se. Roztok se potom zahřívá pod argonem na 145 °C. Směs se míchá 3 hodiny při 145 °C a potom se ochladí na 60 °C a zbývající monomer se odpaří za vysokého vakua. Reaguje se 30 % dalšího monomeru a získá se oranžová viskózní kapalina.

GPC : $M_n = 10000$, $M_h = 17700$, polydispersita = 1,8

C) Polymerace se styrenem

Homopolymerace s NOR

Příklad C1

Polymerace styrenu za použití sloučeniny 102

50 ml styrenu a 0,087 mol/l sloučeniny 102 se pod argonem zahřívá 6 hodin na 130 °C. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C a zbývající monomer se odstraní pomocí odpaření za vysokého vakua. Získá se 33 g (66 %) bezbarvého polymeru.

GPC: $M_n = 8000$, $M_h = 9100$, polydispersita = 1,14

Příklad C2

Polymerace styrenu za použití sloučeniny 102

50 ml styrenu a 0,0087 mol/l sloučeniny 102 se pod argonem zahřívá 6 hodin na 130 °C. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C a zbývající monomer se odstraní pomocí odpaření za vysokého vakua. Získá se 37,5 g (75 %) bezbarvého polymeru.

GPC: $M_n = 48400$, $M_h = 67200$, polydispersita = 1,39

Homopolymerace s nitroxidu + benzoylperoxidu (BPO)

Příklad C3

Polymerace styrenu za použití nitroxidu z příkladu A2 + (BPO)

50 ml styrenu, 0,0087 mol/l nitroxidu (z příkladu 2) a 0,0069 mol/l BPO se zahřívá pod argonem 6 hodin na 120 °C. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C a zbývající monomer se odstraní pomocí odpaření za vysokého vakua. Získá se 27,5 g (55 %) bezbarvého polymeru.

GPC: $M_n = 48100$, $M_h = 61500$, polydispersita = 1,28

Příklad C4

Polymerace styrenu za použití nitroxidu z příkladu A2 + (BPO)

100 ml styrenu, 0,087 mol/l nitroxidu (z příkladu 2) a 0,069 mol/l BPO se zahřívá pod argonem 6 hodin na 120 °C. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C a zbývající monomer se odstraní pomocí odpaření za vysokého vakua. Získá se 35 g (35 %) bezbarvého polymeru.

GPC: $M_n = 6200$, $M_h = 7000$, polydispersita = 1,13

Příklad C5

Polymerace styrenu za použití nitroxidu z příkladu A26 + (BPO)

50 ml of styrenu, 0,087 mol/l nitroxidu (z příkladu 26) a 0,069 mol/l BPO se zahřívá pod argonem 6 hodin na 130 °C. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C a zbývající monomer se odstraní pomocí odpaření za vysokého vakua. Získá se 39 g (78 %) bezbarvého polymeru.

GPC: Mn = 9000, Mh = 10600, polydispersita = 1,18

Příklad C6

Polymerace styrenu za použití nitroxidu z příkladu A26 + (BPO)

50 ml of styrenu, 0,0087 mol/l nitroxidu (z příkladu 26) a 0,0069 mol/l BPO se zahřívá pod argonem 6 hodin na 130 °C. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C a zbývající monomer se odstraní pomocí odpaření za vysokého vakua. Získá se 40 g (80 %) bezbarvého polymeru.

GPC: Mn = 50600, Mh = 72000, polydispersita = 1,43

Příklad C7

Kopolymerace styren/styren

5 ml polystyrenu z příkladu 4 a 5 g styrenu se zahřívá pod argonem 6 hodin na 130 °C. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C a zbývající monomer se odstraní pomocí odpaření za vysokého vakua. Získá se bezbarvý polymer.

GPC: Mn = 9500, Mh = 12000, polydispersita = 1,27

Příklad C8

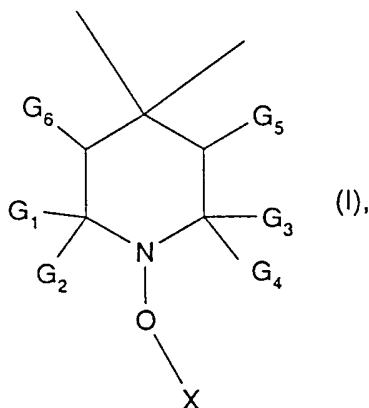
Kopolymerace styren/n-butylakrylát

5 ml polystyrenu z příkladu C4 a 5 g n-butylakrylátu se zahřívá pod argonem 6 hodin na 130 °C. Reakční směs se potom ochladí na 80 °C a zbývající monomer se odstraní pomocí odpaření za vysokého vakua. Získá se bezbarvý polymer.

GPC: $M_n = 8200$, $M_h = 9700$, polydispersita = 1,18

P A T E N T O V É N Á R O K Y

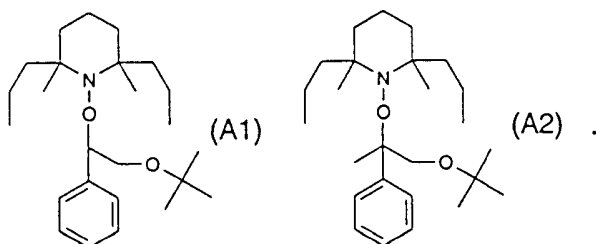
1. Derivát 1-alkoxypolyalkylpiperidinu obsahující strukturní jednotku vzorce I



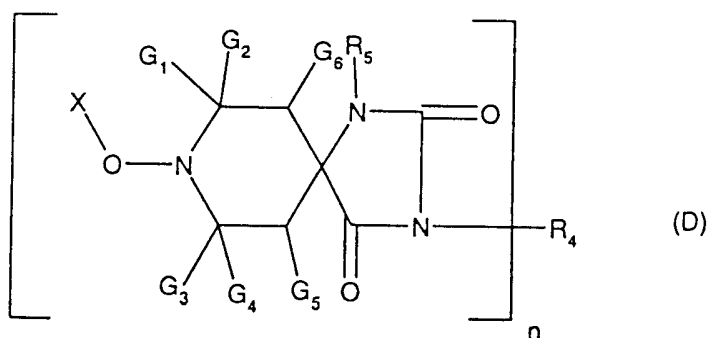
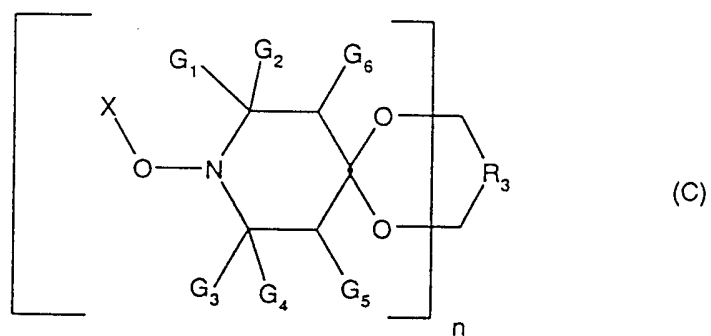
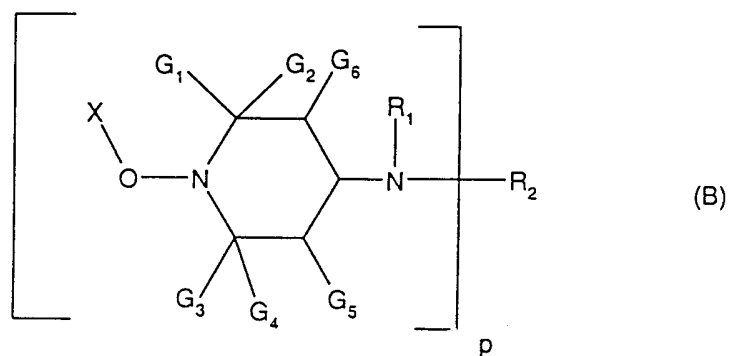
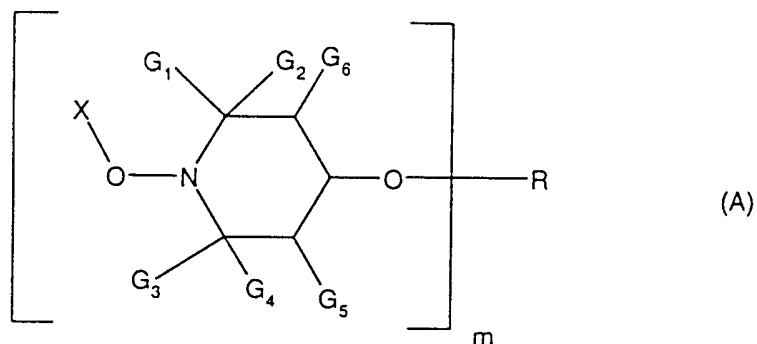
kde

G_1 , G_2 , G_3 , G_4 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku pod podmínkou, že alespoň jedna není methylová skupina nebo G_1 a G_2 nebo G_3 a G_4 , nebo G_1 a G_2 a G_3 a G_4 dohromady tvoří cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku; G_5 , G_6 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo skupina COOalkyl obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku a

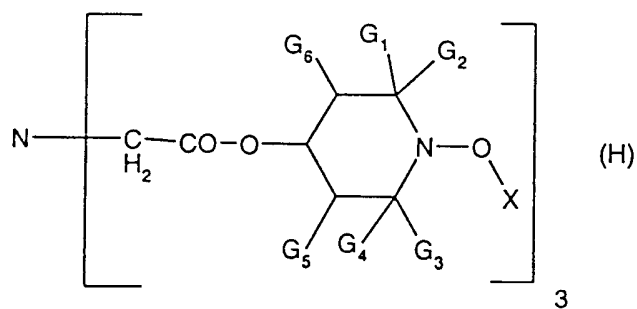
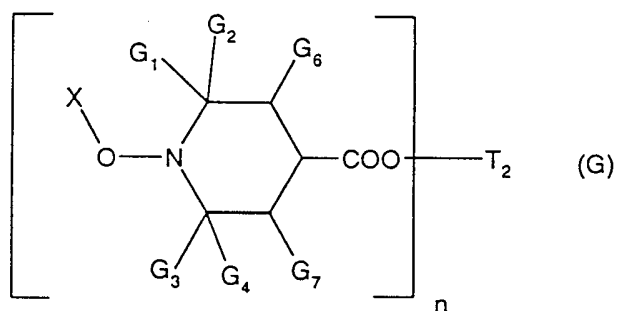
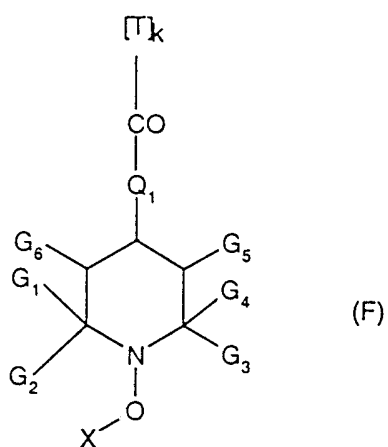
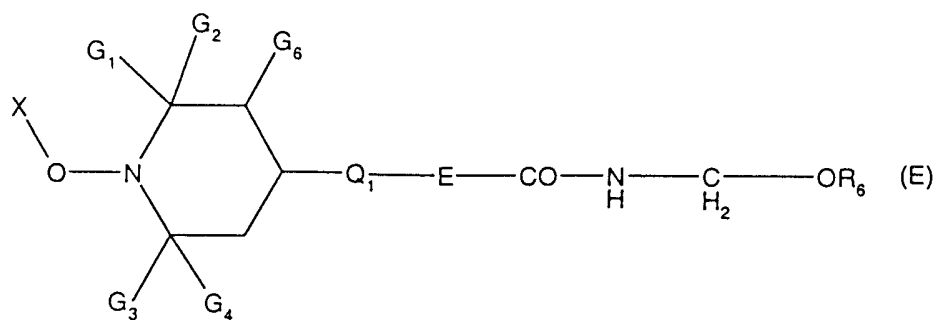
X je taková skupina, že volný radikál $X\bullet$ odvozený od X je schopen iniciovat polymeraci ethylenicky nenasycených monomerů pod podmínkou, že sloučeniny A1 a A2 nejsou

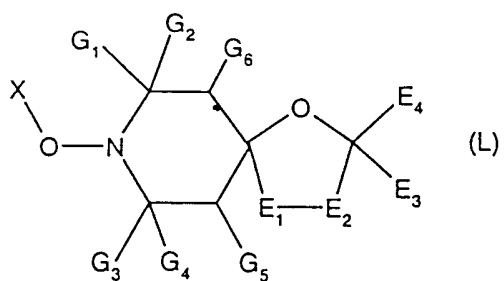
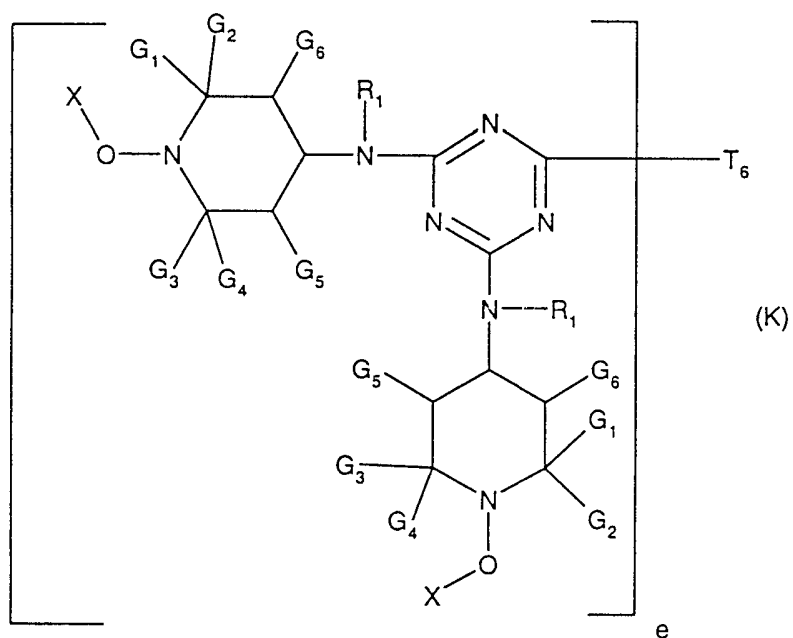
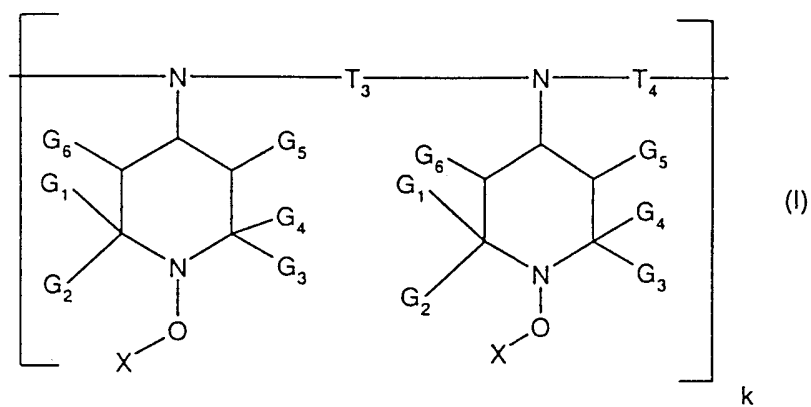


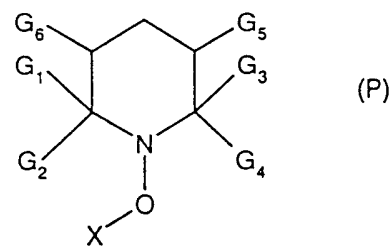
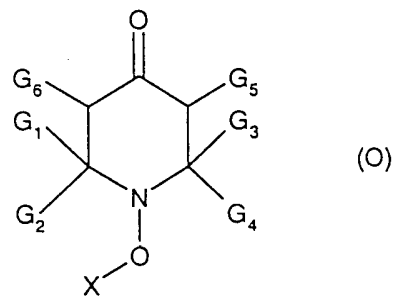
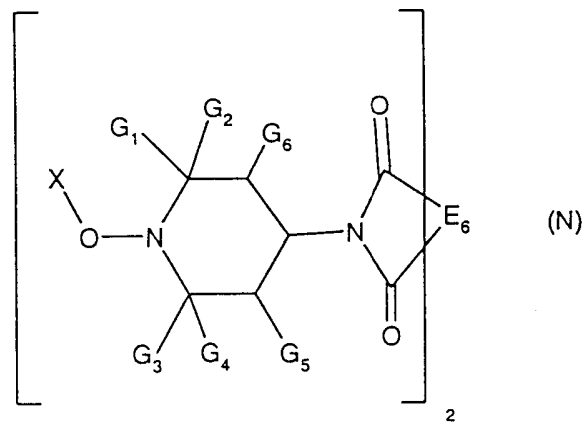
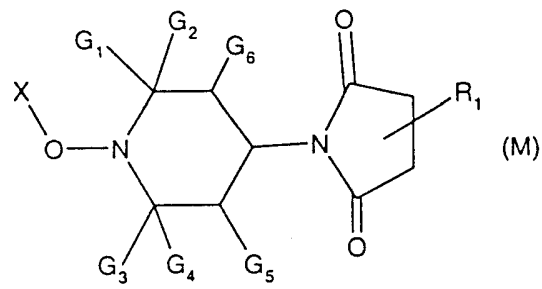
2. Sloučenina nebo směs sloučenin jakéhokoli vzorce A až S podle nároku 1

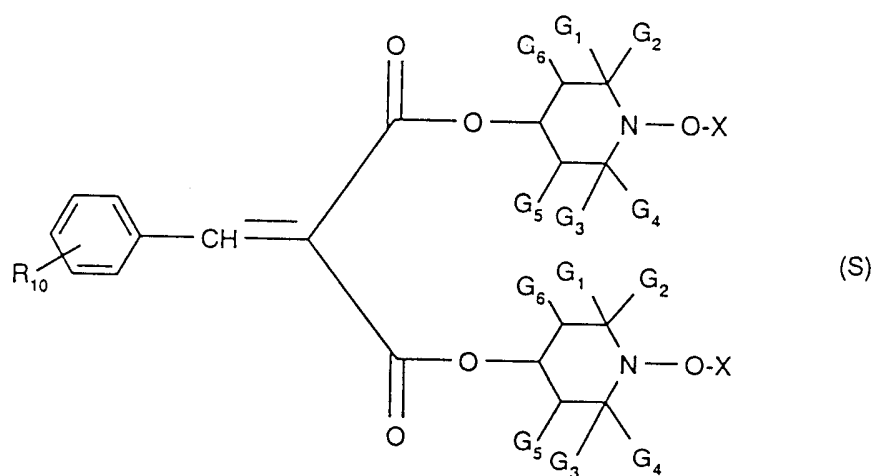
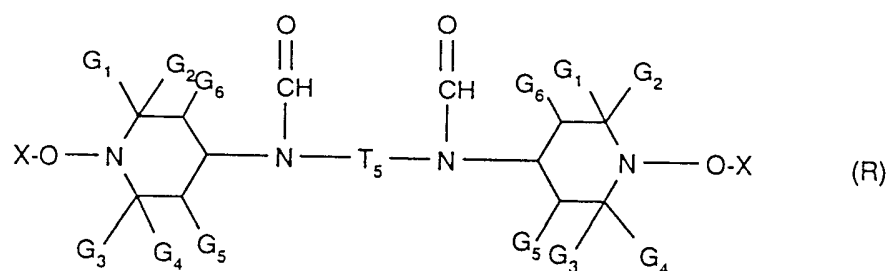
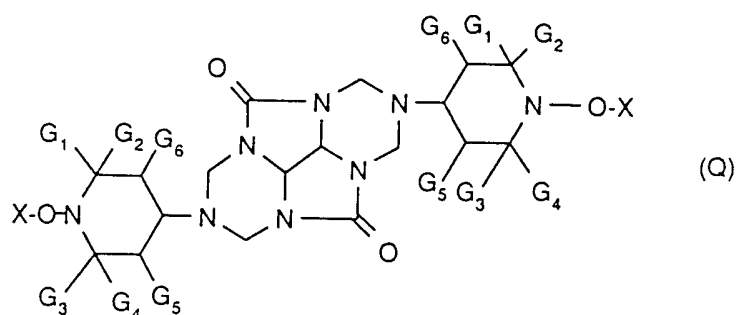


05.03.99









kde

G_1 , G_2 , G_3 a G_4 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, nebo G_1 and G_2 společně a G_3 a

G_4 společně, nebo G_1 a G_2 společně nebo G_3 a G_4 společně tvoří pentamethylenovou skupinu;

G_5 and G_6 jsou nezávisle na sobě atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku;

R , pokud m je 1, je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, která je nepřerušená nebo alkylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, která je přerušená jedním nebo více atomy kyslíku, kyanoethylová skupina, benzoylová skupina, glycidyllová skupina, jednovazný zbytek alifatické karboxylové kyseliny obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, cykloalifatické karboxylové kyseliny obsahující 7 až 15 atomů uhlíku, nebo α,β -nenasycené karboxylové kyseliny obsahující 3 až 5 atomů uhlíku nebo aromatické karboxylové kyseliny obsahující 7 až 15 atomů uhlíku, kde každá karboxylová kyselina může být substituovaná v alifatické, cykloalifatické nebo aromatické skupině 1 až 3 skupinami $-\text{COOZ}_{12}$, kde Z_{12} je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 12 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, fenylová skupina nebo benzylová skupina; nebo

R je jednovazný zbytek karbamové kyseliny nebo kyseliny obsahující fosfor nebo jednovazný silylový zbytek;

R , pokud m je 2, je alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, alkenylenová skupina obsahující 4 až 12 atomů uhlíku, xylylenová skupina, dvou vazný zbytek alifatické dikarboxylové kyseliny obsahující 2 až 36 atomů uhlíku, nebo cykloalifatické nebo aromatické dikarboxylové kyseliny obsahující 8 až 14 atomů uhlíku nebo alifatické, cykloalifatické nebo aromatické dikarbamové kyseliny obsahující 8 až 14 atomů uhlíku, kde každá dikarboxylová kyselina může být substituovaná v alifatické

skupině, cykloalifatické skupině nebo aromatické skupině jednou nebo dvěma skupinami $-\text{COOZ}_{12}$; nebo

R je dvouvazný zbytek kyseliny obsahující fosfor nebo dvouvazný silylový zbytek;

R, pokud m je 3, je trojvazný zbytek alifatické, cykloalifatické nebo aromatické trikarboxylové kyseliny, která může být substituovaná v alifatické části, cykloalifatické části nebo aromatické části skupinou $-\text{COOZ}_{12}$, aromatické trikarbamové kyseliny nebo kyseliny obsahující fosfor nebo je to trojvazný silylový zbytek,

R, pokud m je 4, je čtyřvazný zbytek alifatické tetrakarboxylové kyseliny, cykloalifatické tetrakarboxylové kyseliny nebo aromatické tetrakarboxylové kyseliny acid;

p je 1, 2 nebo 3,

R_1 je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina;

pokud p je 1,

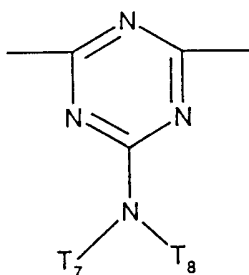
R_2 je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná kyanoskupinou, karbonylovou skupinou nebo karbamidovou skupinou, nebo je to glycidyllová skupina, skupina vzorce $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ nebo vzorce $-\text{CO}-\text{Z}-$ nebo

-CONH-Z, kde Z je atom vodíku, methylová skupina nebo fenylová skupina; nebo

pokud p je 2,

R_2 je alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, arylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku, xylylenová skupina, skupina $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$; kde B je alkylenová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, arylenová skupina obsahující 6 až 15 atomů uhlíku nebo cykloalkylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku; nebo, pod podmínkou, že R_1 není alkanoylová skupina, alkenoylová skupina nebo benzoylová skupina, R_2 může také být dvou vazný acylový zbytek alifatické dikarboxylové kyseliny nebo dikarbamové kyseliny, cykloalifatické dikarboxylové kyseliny nebo dikarbamové kyseliny nebo aromatické dikarboxylové kyseliny nebo dikarbamové kyseliny, nebo to může být skupina $-\text{CO}-$; nebo R_1 a R_2 společně, pokud p je 1, mohou být cyklický acylový zbytek alifatické nebo aromatické 1,2- nebo 1,3-dikarboxylové kyseliny; nebo

R_2 je skupina



kde T_7 a T_8 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, nebo T_7 a T_8 společně tvoří alkylenovou skupinu obsahující 4 až 6 atomů uhlíku nebo 3-oxapentamethylenovou skupinu;

pokud p je 3,

R_2 je 2,4,6-triazinylová skupina;

pokud n je 1,

R_3 je alkylenová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku nebo hydroxyalkylenová skupina nebo acyloxyalkylenová skupina obsahující 4 až 22 atomů uhlíku; nebo

pokud n je 2,

R_3 je skupina $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$;

pokud n je 1,

R_4 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 9 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, hydroxyalkylová skupina obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, arylová skupina obsahující 6 až 10 atomů uhlíku, glycidylová skupina, skupina vzorce $-(CH_2)_mCOO-Q$ nebo vzorce $(CH_2)_m-O-CO-Q$, kde m je 1 nebo 2 a Q je alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenylová skupina; nebo

pokud n je 2,

R_4 je alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, arylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku, skupina $-CH_2CH(OH)CH_2-O-D-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, kde D je alkylenová skupina obsahující 2 až 10 atomů uhlíku, arylenová skupina obsahující 6 až 15 atomů uhlíku nebo cykloalkylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku, nebo skupina $CH_2CH(OZ_1)CH_2-(OCH_2CH(OZ_1)CH_2)_2-$, kde Z_1 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, allylová skupina, benzylová skupina, alkanoylová

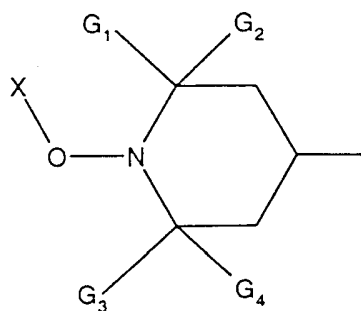
skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina;

R_5 je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, allylová skupina, benzylová skupina, glycidylová skupina nebo alkoxyalkylová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku;

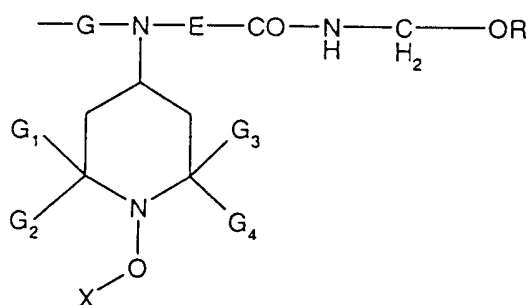
Q_1 je skupina $-N(R_7)-$ nebo skupina $-O-$;

E je alkylenová skupina obsahující 1 až 3 atomy uhlíku, skupina $-\text{CH}_2\text{CH}(R_8)-\text{O}-$, kde R_8 je atom vodíku, methylová skupina nebo fenylová skupina, skupina $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ nebo přímá vazba;

R_7 je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 12 atomů uhlíku, kyanoethylová skupina, arylová skupina obsahující 6 až 10 atomů uhlíku, skupina $\text{CH}_2\text{CH}(R_8)-\text{OH}$; nebo skupina obecného vzorce



nebo skupina vzorce



kde G je alkylenová skupina obsahující 2 až 6 atomů uhlíku nebo arylenová skupina obsahující 6 až 12 atomů uhlíku a R je stejné, jako bylo definováno výše; nebo

R_1 je skupina $-E-CO-NH-CH_2-OR_6$;

R_6 je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku;

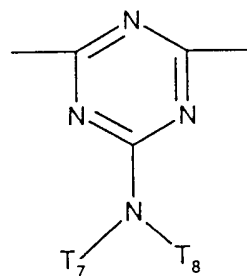
vzorec F znamená opakující se strukturní jednotku oligomeru, kde T je ethylenová skupina nebo 1,2-propylenová skupina, nebo je to opakující se strukturní jednotka odvozená od kopolymeru α -olefinu s alkylakrylátem nebo methakrylátem;

k je 2 až 100;

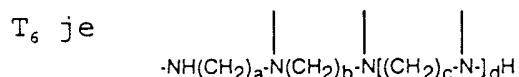
R_{10} je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxy skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku;

T_2 má stejný význam jako R_4 ;

T_3 a T_4 jsou nezávisle na sobě alkylenová skupina obsahující 2 až 12 atomů uhlíku, nebo T_4 je skupina



T_5 je alkylenová skupina obsahující 2 až 22 atomů uhlíku, cykloalkylenová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, alkylendi(cykloalkylen)ová skupina obsahující v alkylenové části 1 až 4 atomy uhlíku a v cykloalkylenové části 5 až 7 atomů uhlíku, fenylenová skupina nebo fenylendi(alkylen)ová skupina obsahující v alkylenové části 1 až 4 atomy uhlíku;



kde a, b a c jsou nezávisle na sobě 2 nebo 3, a d je 0 nebo 1; e je 3 nebo 4;

T₇ a T₈ jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, nebo T₇ a T₈ společně tvoří alkylenovou skupinu obsahující 4 až 6 atomů uhlíku nebo 3-oxapentamethylenovou skupinu;

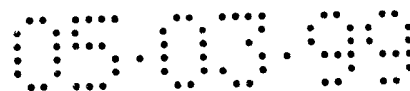
E₁ a E₂, bývají různé, a jsou to skupina -CO- nebo skupina -N(E₅)-, kde E₅ je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku nebo alkoxykarbonylalkylová skupina obsahující 4 až 22 atomů uhlíku;

E₃ je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina, jmenovaná fenylová skupina nebo jmenovaná naftylová skupina může být substituovaná atomem chloru nebo alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, nebo fenylalkylová skupina obsahující 7 až 12 atomů uhlíku, nebo jmenovaná fenylalkylová skupina může být substituovaná alkylovou skupinou obsahující 1 až 4 atomy uhlíku;

E₄ je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo fenylalkylová skupina obsahující 7 až 12 atomů uhlíku; nebo

E₃ a E₄ společně tvoří polymethylenovou skupinu obsahující 4 až 17 atomů uhlíku, nebo jmenovaná polymethylenová skupina může být substituovaná až čtyřmi alkylovými skupinami obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku; a

E₆ je alifatický nebo aromatický čtyřvazný zbytek.



3. Sloučenina podle nároku 1, kde G_6 je atom vodíku a G_5 je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

4. Sloučenina podle nároku 1, kde G_1 , G_2 , G_3 a G_4 jsou s výhodou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

5. Sloučenina podle nároku 1, kde G_1 a G_3 methylová skupina a G_2 a G_4 jsou ethylová skupina nebo propylová skupina.

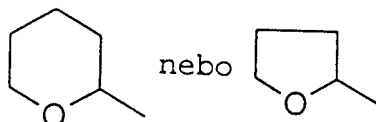
6. Sloučenina podle nároku 1, kde G_1 a G_2 jsou methylová skupina a G_3 a G_4 jsou ethylová skupina nebo propylová skupina.

7. Sloučenina podle nároku 1, kde X je vybráno ze skupiny, kterou tvoří $-\text{CH}_2\text{-arylová skupina}$,
 $\text{alkyl-}\overset{|}{\text{CH}}\text{-arylová skupina}$ obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku

$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-arylová skupina}$,
 $\text{alkyl-}\overset{|}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{-arylová skupina}$ obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku

skupina $(\text{cykloalkyl})_2\text{CCN}$ obsahující v každé cykloalkylové části 5 až 6 atomů uhlíku, $(\text{alkyl})_2\text{CCN}$ skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, skupina $\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-alkylová skupina}$ obsahující v každé alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-arylová skupina}$ obsahující v alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku a v arylové části 6 až 10 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-alkoxyskupina}$ obsahující v alkylové i alkoxylové části vždy 1 až 12 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-fenoxyskupina}$ obsahující v alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{C(O)-N-dialkylová skupina}$ obsahující v každé alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-CO-NH-alkylová skupina}$ obsahující v každé alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, skupina $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-CO-NH}_2$ obsahující v alkylové

části 1 až 12 atomů uhlíku, skupina $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, skupina $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$ -fenylová skupina, skupina $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, skupina



kde

R_{20} je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku;

arylovými skupinami jsou fenylová skupina nebo naftylová skupina, které jsou nesubstituované nebo substituované alkylovou skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, atomem halogenu, alkoxy skupinou obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, alkylkarbonylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku, glycidyloxyskupinou, hydroxylovou skupinou, karboxylovou skupinou nebo $-\text{COO}$ alkylovou skupinou obsahující v alkylové části 1 až 12 atomů uhlíku.

8. Sloučenina podle nároku 1, kde X je vybráno ze skupiny, kterou tvoří $-\text{CH}_2$ -fenylová skupina, CH_3CH -fenylová skupina, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -fenylová skupina, skupina $(\text{cykloalkyl})_2\text{CCN}$ obsahující v cykloalkylové části 5 až 6 atomů uhlíku, skupina $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, skupina $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, skupina $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (alkyl) $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -fenylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku, alkyl- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -alkoxy skupina obsahující v alkylové části i v alkoxylové části vždy 1 až 8 atomů uhlíku, alkyl- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku, alkyl- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -N-dialkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku, alkyl- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -NH-alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku,

skupina $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-NH}_2$ obsahující v alkylové části 1 až 8 atomů uhlíku, kde

R_{20} je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 8 atomů uhlíku.

9. Sloučenina podle nároku 1, kde X je vybráno ze skupiny, kterou tvoří $\text{-CH}_2\text{-fenylová}$ skupina, $\text{CH}_3\text{CH-fenylová}$ skupina, $(\text{CH}_3)_2\text{C-fenylová}$ skupina, skupina $(\text{cykloalkyl})_2\text{CCN}$ obsahující v cyklalkylové části 5 až 6 atomů uhlíku, skupina $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, skupina $\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH-CH=CH}_2(\text{alkyl})\text{CR}_{20}\text{-C(O)-fenylová}$ skupina obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-alkoxyskupina}$ obsahující v alkylové části i v alkoxylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-alkylová}$ skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-N-dialkylová}$ skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-NH-alkylová}$ skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, skupina $\text{alkyl-CR}_{20}\text{-C(O)-NH}_2$ obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, kde

R_{20} je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

10. Sloučenina podle nároku 2 vzorce A, B nebo O, kde

m je 1,

R je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, která je nepřerušená nebo přerušená jedním nebo více atomy kyslíku, kyanoethylová skupina, benzoylová skupina, glycidylová skupina, jednovazný zbytek alifatické karboxylové kyseliny obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, cykloalifatické karboxylové kyseliny obsahující 7 až 15 atomů uhlíku, nebo α,β -nenasycené karboxylové kyseliny obsahující 3 až 5 atomů uhlíku

nebo aromatické karboxylové kyseliny obsahující 7 až 15 atomů uhlíku;

p je 1;

R_1 je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina;

R_2 je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, cykloalkylová skupina obsahující 5 až 7 atomů uhlíku, alkenylová skupina obsahující 2 až 8 atomů uhlíku, která je nesubstituovaná nebo substituovaná kyanoskupinou, karbonylovou skupinou nebo karbamidovou skupinou, nebo je to glycidyllová skupina, skupina vzorce $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ nebo vzorce $-\text{CO}-\text{Z}$ nebo $-\text{CONH}-\text{Z}$, kde Z je atom vodíku, methylová skupina nebo fenylová skupina.

11. Sloučenina podle nároku 10, kde

R je atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, kyanoethylová skupina, benzoylová skupina, glycidyllová skupina, jednovazný zbytek alifatické karboxylové kyseliny;

R_1 je alkylová skupina obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, arylalkylová skupina obsahující 7 až 8 atomů uhlíku, alkanoylová skupina obsahující 2 až 18 atomů uhlíku, alkenoylová skupina obsahující 3 až 5 atomů uhlíku nebo benzoylová skupina;

R_2 je alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, glycidyllová skupina, skupina vzorce $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ nebo vzorce

-CO-Z, kde Z je atom vodíku, methylová skupina nebo fenylová skupina.

12. Sloučenina podle nároku 10, kde G_6 je atom vodíku a G_5 je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku,

G_1 a G_3 jsou methylová skupina a G_2 a G_4 jsou ethylová skupina nebo propylová skupina nebo G_1 a G_2 jsou methylová skupina a G_3 a G_4 jsou ethylová skupina nebo propylová skupina.

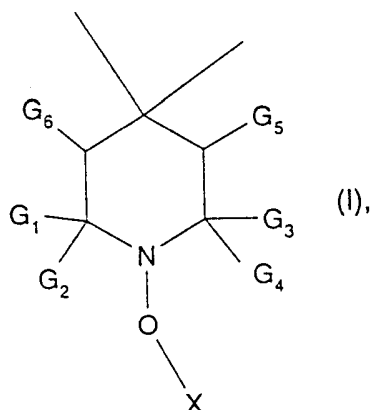
13. Sloučenina podle nároku 10, kde skupina X vybrána ze skupiny, kterou tvoří -CH₂-fenylová skupina, CH₃CH-fenylová skupina, (CH₃)₂C-fenylová skupina, skupina (cykloalkyl)₂CCN obsahující v cykloalkylové části 5 až 6 atomů uhlíku, skupina (CH₃)₂CCN, skupina -CH₂CH=CH₂, skupina CH₃CH-CH=CH₂, (alkyl)CR₂₀-C(O)-fenylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkylCR₂₀-C(O)-alkoxyskupina obsahující v alkylové části i v alkoxylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-N-dialkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-NH-alkylová skupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂ skupina obsahující v alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, kde

R₂₀ je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

14. Polymerizovatelný prostředek v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje

a) nejméně jeden ethylenicky nenasycený monomer nebo oligomer,
a

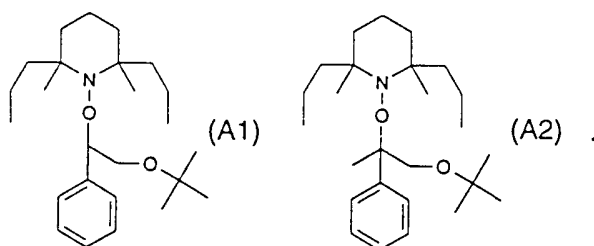
b) derivát 1-alkoxypolyalkylpiperidinu obsahující strukturní jednotku vzorce I



kde

G_1 , G_2 , G_3 , G_4 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, pod podmínkou, že nejméně jedna z těchto skupin není methylová skupina nebo G_1 a G_2 nebo G_3 a G_4 , nebo G_1 a G_2 a G_3 a G_4 společně tvoří cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku; G_5 , G_6 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo a COOalkylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku a

X je skupina obsahující nejméně jeden atom uhlíku a je taková, že volný radikál $X\cdot$ odvozený od skupiny X je schopen iniciovat polymerační reakci ethylenicky nenasycených monomerů pod podmínkou, že sloučeniny A1 a A2 nemají vzorce



15. Prostředek podle nároku 14 vyznačující se tím, že ethylenicky nenasycený monomer nebo oligomer je

vybrán ze skupiny, kterou tvoří ethylen, propylen, n-butylen, i-butylen, styren, substituovaný styren, konjugované dieny, akrolein, vinylacetát, vinylpyrrolidon, vinylimidazol, anhydrid kyseliny maleinové, anhydridy (alkyl)akrylové kyseliny, soli kyseliny (alkyl)akrylové, estery kyseliny (alkyl)akrylové, (meth)akrylonitrily, (alkyl)akrylamidy, vinylhalogenidy nebo vinylidenhalogenidy.

16. Prostředek podle nároku 14 v y z n a č u j í c í s e t í m , že ethylenicky nenasyceným monomerem je ethylen, propylen, n-butylen, i-butylen, isopren, 1,3-butadien, α -alken obsahující 5 až 18 atomů uhlíku, styren, α -methylstyren, p-methylstyren nebo sloučenina vzorce $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$, kde R_a je atom vodíku nebo alkylová skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, R_b je aminoskupina, skupina $\text{O}^-(\text{Me}^+)$, glycidyllová skupina, nesubstituovaná alkoxy skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, alkoxy skupina obsahující 2 až 100 atomů uhlíku, která je přerušena nejméně jedním atomem dusíku a/nebo atomem kyslíku nebo hydroxylovou skupinou substituovaná alkoxy skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, nesubstituovaná alkylaminoskupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, di(alkyl)aminoskupina obsahující v každé alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku, hydroxylovou skupinou substituovaná alkylaminoskupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku nebo hydroxylovou skupinou substituovaná di(alkyl)aminoskupina obsahující v každé alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku, skupina $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nebo skupina $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$;

An^- je anion jednovazné organické nebo anorganické kyseliny;

Me je jednovazný atom kovu nebo amoniový ion;

Z je atom kyslíku nebo atom síry.

17. Prostředek podle nároku 16 v y z n a č u j í c í s e t í m , že R_a je atom vodíku nebo methylová skupina, R_b je aminoskupina, glycidyllová skupina, nesubstituovaná nebo hydroxylovou skupinou substituovaná alkoxykupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, nesubstituovaná alkylaminoskupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, di(alkyl)aminoskupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxylovou skupinou substituovaná alkylaminoskupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku nebo hydroxylovou skupinou substituovaná di(alkyl)aminoskupina obsahující v každé alkylové části 1 až 4 atomy uhlíku; a

Z je atom kyslíku.

18. Prostředek podle nároku 14 v y z n a č u j í c í s e t í m , že ethylenicky nenasyceným monomermem je styren, methylakrylát, ethylakrylát, butylakrylát, isobutylakrylát, terc.butylakrylát, hydroxyethylakrylát, hydroxypropylakrylát, dimethylaminoethylakrylát, glycidylakryláty, methyl(meth)akrylát, ethyl(meth)akrylát, butyl(meth)akrylát, hydroxyethyl(meth)akrylát, hydroxypropyl(meth)akrylát, dimethylaminoethyl(meth)akrylát, glycidyl(meth)akryláty, akrylonitril, akrylamid, methakrylamid nebo dimethylaminopropylmethakrylamid.

19. Prostředek podle nároku 14 v y z n a č u j í c í s e t í m , že iniciační sloučenina je přítomna v množství 0,01 molárních % až 30 molárních %, vzhledem k monomeru nebo směsi monomerů.

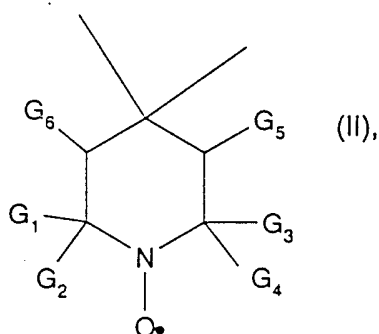
20. Způsob přípravy oligomeru, koologomeru, polymeru nebo kopolymeru (blokového nebo náhodného) pomocí volné radikálové polymerace nejméně jednoho ethylenicky nenasyceného monomeru nebo oligomeru, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje (ko)polymeraci monomeru nebo monomerů/oligomerů v přítomnosti iniciátoru obsahujícího strukturní prvek vzorce I podle nároku

1, za reakčních podmínek, za kterých se štěpí vazba O-C za vzniku dvou radikálů, přičemž radikál $X\bullet$ je schopen iniciovat polymeraci.

21. Způsob podle nároku 20 v y z n a č u j í c í s e t í m , že se štěpení vazby O-C vyvolá pomocí ultrazvuku, zahřívání nebo vystavení elektromagnetickému záření v rozmezí γ až mikrovlny.

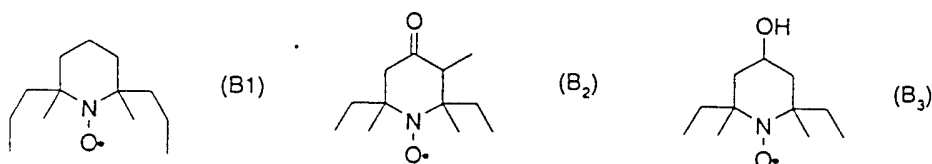
22. Způsob podle nároku 20 v y z n a č u j í c í s e t í m , že se štěpení vazby O-C vyvolá zahříváním a probíhá při 50 až 160 °C.

23. Derivát 1-oxypolyalkylpiperidinu obsahující strukturní jednotku vzorce II



kde

G_1 , G_2 , G_3 , G_4 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku pod podmínkou, že alespoň jedna z těchto skupin není methylová skupina nebo G_1 a G_2 nebo G_3 a G_4 , nebo G_1 a G_2 a G_3 a G_4 společně tvoří cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku; G_5 , G_6 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo a skupina COOalkyl obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku, pod podmínkou, že sloučeniny B1, B2 a B3 nemají vzorce

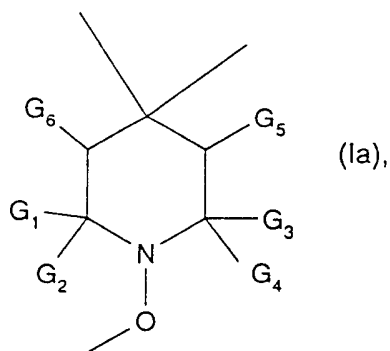


24. Polymerovatelný prostředek vyznačující se tím, že obsahuje

- a) alespoň jeden ethylenicky nenasycený monomer nebo oligomer
- b) sloučeninu obecného vzorce II a c) radikálový iniciátor $X\bullet$ schopný iniciovat polymerační reakci ethylenicky nenasycených monomerů.

25. Způsob přípravy oligomeru, kooligomeru, polymeru nebo kopolymeru (blokového nebo náhodného), pomocí volné radikálové polymerace nejméně jednoho ethylenicky nenasyceného monomeru/oligomeru, vyznačující se tím, že zahrnuje vystavení prostředku podle nároku 24 tepelnému nebo aktinickému záření.

26. Polymer nebo oligomer, který má připojenou nejméně jednu skupinu iniciátoru $-X$ a nejméně jednu oxyaminovou skupinu vzorce Ia

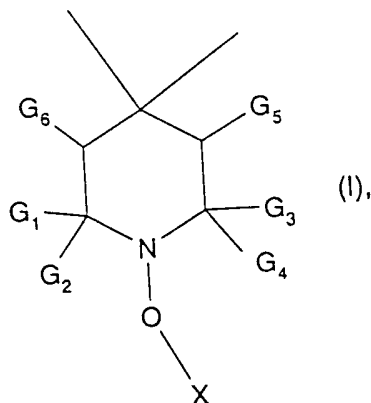


podle nároku 23,

kde G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 a G_6 jsou stejné, jako bylo definováno v nároku 1,

přičemž tento polymer nebo oligomer je možné připravit podle způsobu popsaného v nároku 20.

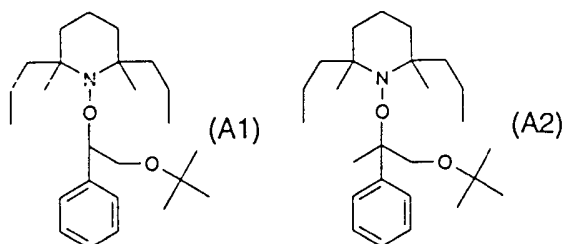
27. Použití derivátu 1-alkoxypolyalkylpiperidinu obsahujícího strukturní jednotku vzorce I



kde

G_1 , G_2 , G_3 , G_4 jsou nezávisle na sobě alkylová skupina obsahující 1 až 6 atomů uhlíku pod podmínkou, že alespoň jedna není methylová skupina nebo G_1 a G_2 nebo G_3 a G_4 , nebo G_1 a G_2 a G_3 a G_4 dohromady tvoří cykloalkylovou skupinu obsahující 5 až 12 atomů uhlíku; G_5 , G_6 jsou nezávisle na sobě atom vodíku, alkylová skupina obsahující 1 až 18 atomů uhlíku, fenylová skupina, naftylová skupina nebo skupina COOalkyl obsahující v alkylové části 1 až 18 atomů uhlíku a

X je skupina obsahující alespoň jeden atom uhlíku a je taková, že radikál $X\bullet$ odvozený od X je schopen iniciovat polymeraci ethylenicky nenasycených monomerů pod podmínkou, že sloučeniny A1 a A2 nejsou



05.03.99

pro polymeraci ethylenicky nenasycených monomerů nebo oligomerů.