



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 199 09 767.4

(22) Anmelddetag: 05.03.1999

(43) Offenlegungstag: 16.09.1999

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30.04.2015

(51) Int Cl.: C07D 211/94 (2006.01)

C07D 401/04 (2006.01)

C07D 401/12 (2006.01)

C07D 401/14 (2006.01)

C07D 471/10 (2006.01)

C07D 491/113 (2006.01)

C07D 487/22 (2006.01)

C07D 405/14 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

98 81 0194.5 09.03.1998 EP
98 81 0531.8 11.06.1998 EP

(72) Erfinder:

Kramer, Andreas, Düdingen, CH; Nesvadba, Peter, Marly, CH

(73) Patentinhaber:

Ciba Holding Inc., Basel, CH

(56) Ermittelter Stand der Technik:

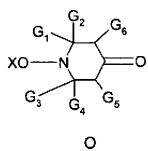
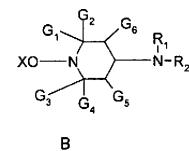
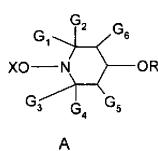
GB	1 496 844	A
EP	0 135 280	A2
WO	97/ 36 894	A1
WO	98/ 13 392	A1

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwaltsgesellschaft mbH, 80335
München, DE

(54) Bezeichnung: 1-Alkoxyalkylpiperidinderivate und ihre Verwendung als Polymerisationsregler

(57) Hauptanspruch: Verbindungen oder Gemische von Verbindungen nach einer der Formeln A, B oder O



worin

G₁, G₂, G₃ und G₄ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder G₁ und G₂ zusammen und G₃ und G₄ zusammen oder G₁ und G₂ zusammen oder G₃ und G₄ zusammen Pentamethylen darstellen; mit der Massgabe dass mindestens einer dieser Reste von Methyl verschieden ist;

G₅ und G₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellen;

R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest von einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoff-

atomen, von einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer α,β-ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder von einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt,

R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl oder Benzoyl darstellt;

R₂ C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, unsubstituiert oder mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert, darstellt, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH₂CH(OH)-Z oder der Formel -CO-Z oder -CONH-Z darstellt, wobei Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt,

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (C₅-C₆-Cycloalkyl)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₄-Alkyl)CR₂₀-C(O)-Phenyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-N-Di(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin

R₂₀ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl darstellt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft 1-Alkoxyalkylpiperidinderivate, eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und b) ein 1-Alkoxyalkylpiperidinderivat. Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zum Polymerisieren von ethylenisch ungesättigten Monomeren und die Verwendung von 1-Alkoxyalkylpiperidinderivaten zur gesteuerten Polymerisation. Die Zwischenprodukt-N-Oxylderivate, eine Zusammensetzung der N-Oxylderivate mit ethylenisch ungesättigten Monomeren und ein freier radikalischer Starter X[•] sowie ein Verfahren zur Polymerisation sind ebenfalls Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

[0002] Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen polymere Harzprodukte mit niedriger Polydispersität bereit. Das Polymerisationsverfahren verläuft mit erhöhtem Monomer-zu-Polymer-Umsatz-Wirkungsgrad. Insbesondere betrifft diese Erfindung stabile, (freie) radikalisch vermittelte Polymerisationsverfahren, die Homopolymeren, statistische Copolymeren, Block-Copolymeren, Multiblock-Copolymeren, Ppropf-Copolymeren und dergleichen bei erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeiten und erhöhten Monomer-zu-Polymer-Umsätzen bereitzustellen.

[0003] Durch radikalische Polymerisationsverfahren hergestellte Polymere oder Copolymeren weisen breite Molekulargewichtsverteilungen oder Polydispersitäten auf, die im allgemeinen höher als etwa vier sind. Ein Grund dafür besteht darin, daß die meisten freien radikalischen Starter relativ lange Halbwertszeiten im Bereich von einigen Minuten bis einigen Stunden aufweisen und somit die Polymerketten nicht alle gleichzeitig gestartet werden und die Starter wachsende Ketten mit verschiedenen Längen zu einem beliebigen Zeitpunkt während des Polymerisationsverfahrens bereitstellen. Ein weiterer Grund besteht darin, daß die sich fortpflanzenden Ketten in einem radikalischen Verfahren in Vorgängen, die als Kombination oder Disproportionierung bekannt sind, miteinander reagieren können, wobei beide Vorgänge irreversible Kettenabbruch-Reaktionsverfahren darstellen. Dadurch werden während des Reaktionsverfahrens Ketten verschiedener Länge zu unterschiedlichen Zeitpunkten beendet, was Harze ergibt, die aus Polymerketten, deren Länge von sehr klein bis sehr lang stark variiert und die somit breite Polydispersitäten aufweist, bestehen. Wenn ein radikalisches Polymerisationsverfahren zur Herstellung enger Molekulargewichtsverteilungen verwendet werden soll, dann müssen alle Polymerketten etwa gleichzeitig gestartet werden und das Beenden der wachsenden Polymerketten durch Kombination oder Disproportionierungsvorgänge muß vermieden werden.

[0004] Übliche radikalische Polymerisations-Reaktionsverfahren werfen verschiedene wesentliche Probleme auf, wie Schwierigkeiten beim Vorhersagen oder Steuern des Molekulargewichts, der Polydispersität und der Modalität der hergestellten Polymere. Diese bekannten Polymerisationsverfahren erzeugen Polymere mit breiten Polydispersitäten und in einigen Fällen bei geringen Polymerisationsgeschwindigkeiten. Des Weiteren sind die bekannten radikalischen Masse-Polymerisationsverfahren schwierig zu steuern, weil die Polymerisationsreaktion stark exotherm ist und eine effiziente Wärmefreisetzung in dem stark viskosen Polymer meist unmöglich ist. Die exotherme Natur der bekannten radikalischen Polymerisationsverfahren begrenzt häufig die Konzentration der Reaktanten oder die Reaktorgröße nach der Übertragung auf einen größeren Maßstab stark.

[0005] Aufgrund der vorstehend erwähnten, unkontrollierbaren Polymerisationsreaktionen ist bei üblichen radikalischen Polymerisationsverfahren auch Gelbildung möglich und diese verursacht eine breite Molekulargewichtsverteilung und/oder Schwierigkeiten während des Filterns, Trocknens und Handhabens des Produktharzes.

[0006] US-A-4 581 429, Solomon et al., eingereicht am 8. April 1986, offenbart ein radikalisches Polymerisationsverfahren, das das Wachstum der Polymerketten steuert, zur Herstellung von kurzkettigen oder oligomeren Homopolymeren und Copolymeren, einschließlich Block- und Ppropf-Copolymeren. Das Verfahren wendet einen Starter der Formel (zum Teil) R'R"N-O-X an, worin X eine freie radikalische Spezies darstellt, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen im allgemeinen geringe Umsatzgeschwindigkeiten auf. Besonders erwähnte radikalische Gruppen R'R"N-O[•] sind von 1,1,3,3-Tetraethylisoindolin, 1,1,3,3-Tetrapropylisoindolin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin oder Di-t-butylamin abgeleitet. Die vorgeschlagenen Verbindungen erfüllen jedoch nicht alle Erfordernisse. Insbesondere verläuft die Polymerisation von Acrylaten nicht schnell genug und/oder der Monomer-zu-Polymer-Umsatz ist nicht so hoch wie erwünscht.

[0007] Kürzlich wurden andere Versuche zur Entwicklung neuer Polymerisationsregulatoren veröffentlicht. WO98/4408 und WO98/30601 offenbaren heterocyclische Verbindungen, die für gesteuerte Polymerisations-

verfahren geeignet sind. WO98/13392 offenbart offenkettige Alkoxyamine, die von NO-Gas oder Nitrosoverbindungen abgeleitet sind.

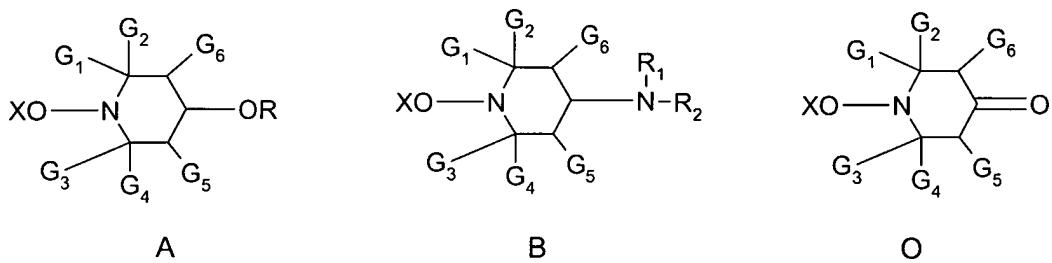
[0008] EP-A-735 052 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polymeren mit engen Polydispersitäten durch radikalisch gestartete Polymerisation, die Zugeben eines freien radikalischen Starters und eines stabilen freien radikalischen Mittels zu der Monomerverbindung umfassen.

[0009] Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß ungesteuerte Rekombinationen der Starterradikale unmittelbar nach deren Bildung stattfinden können, unter Bereitstellung veränderlicher Verhältnisse zwischen Starterradikalen und stabilen freien Radikalen. Folglich erhält man in einigen Fällen keine gute Steuerung des Polymerisationsverfahrens.

[0010] Es besteht deshalb weiterhin ein Bedarf für Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polymerharzen mit enger Polydispersität mit definiertem Molekulargewicht unter Verwendung von wirtschaftlichen radikalischen Polymerisationsverfahren. Diese Polymerisationsverfahren steuern ebenfalls die physikalischen Eigenschaften der Polymere, wie Viskosität, Härte, Gelgehalt, Verarbeitbarkeit, Durchsichtigkeit, hoher Glanz, Dauerhaftigkeit und dergleichen.

[0011] Die erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren und Harzprodukte sind in vielen Anwendungen einsetzbar, einschließlich einer Vielzahl von speziellen Anwendungen, wie für die Herstellung von Block-Copolymeren, die als Kompatibilitätsmittel (verträglich machende Mittel) für Polymerblends oder als Dispergiermittel für Beschichtungssysteme oder zur Herstellung von Harzen oder Oligomeren mit enger Molekulargewichtsverteilung zur Verwendung in Beschichtungstechnologien und thermoplastischen Filmen oder als Tonerharze und Druckfarbenharze für die Flüssig-Tauchentwicklung oder Druckfarben-Additive, die für elektrophotographische Bildverfahren verwendbar sind.

[0012] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es möglich ist, die vorstehend erwähnten Nachteile des Standes der Technik durch Bereitstellen einer polymerisierbaren Zusammensetzung, die spezifische Starerverbindungen enthält, zu überwinden. Die Polymerisation der Zusammensetzung ergibt ein Polymer oder Copolymer mit enger Polydispersität und einem hohen Monomer-zu-Polymer-Umsatz, auch bei relativ niedrigen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten, was das Polymerisationsverfahren besonders für industrielle Anwendungen geeignet macht. Die erhaltenen Copolymeren sind von hoher Reinheit und in vielen Fällen farblos, so daß keine weitere Reinigung erforderlich ist. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Verbindungen oder Gemische von Verbindungen nach einer der Formeln A, B oder O bereitzustellen,



worin

G_1 , G_2 , G_3 und G_4 unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder G_1 und G_2 zusammen und G_3 und G_4 zusammen oder G_1 und G_2 zusammen oder G_3 und G_4 zusammen Pentamethylen darstellen; mit der Massgabe dass mindestens einer dieser Reste von Methyl verschieden ist;

G_5 und G_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen;

R Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest von einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, von einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder von einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt,

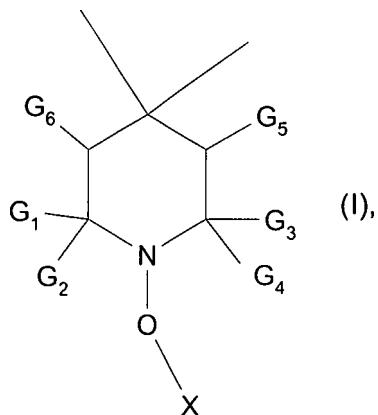
R_1 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt;

R_2 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert, darstellt, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CO-Z$ oder $-CONH-Z$ darstellt, wobei Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt,

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-CH_2$ -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(C_5-C_6$ -Cycloalkyl) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-C_4$ -Alkyl) $CR_{20}-C(O)$ -Phenyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl-

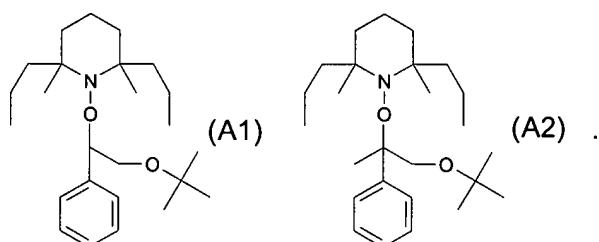
$\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{Alkoxy}$, $(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{Alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{Alkyl}$, $(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{Alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N-Di}(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{alkyl}$,
 $(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{Alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{Alkyl}$, $(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{Alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$, worin
 R_{20} Wasserstoff oder $(\text{C}_1-\text{C}_4)-\text{Alkyl}$ darstellt.

[0013] Desweiteren wird hierin ein 1-Alkoxypropylpiperidinderivat beschrieben, enthaltend ein Strukturelement der Formel (I)



worin

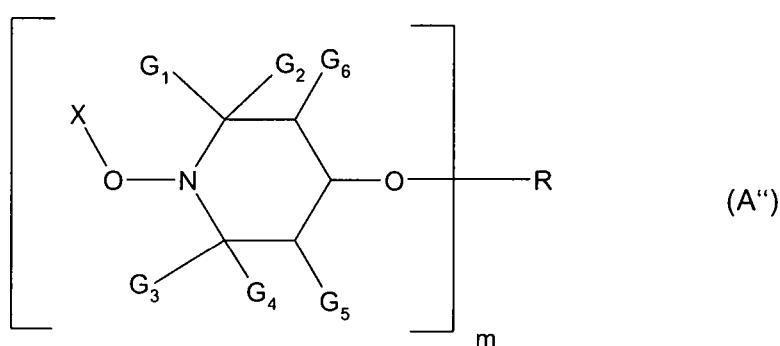
die Reste G₁, G₂, G₃, G₄ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest davon nicht Methyl darstellt oder G₁ und G₂ oder G₃ und G₄ oder G₁ und G₂ und G₃ und G₄ zusammen eine C₅-G₁₂-Cycloalkylgruppe bilden; G₅, G₆ unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder eine Gruppe COOC₁-C₁₈-Alkyl darstellen und X eine Gruppe wiedergibt, dergestalt, daß das von X abgeleitete freie Radikal X• die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten kann, mit der Maßgabe, daß die Verbindungen A1 und A2 ausgeschlossen sind

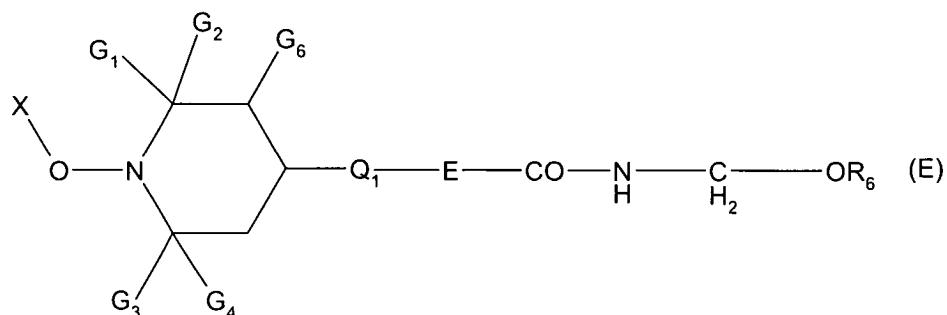
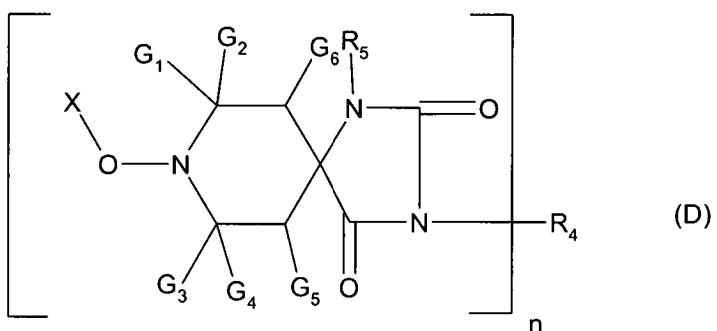
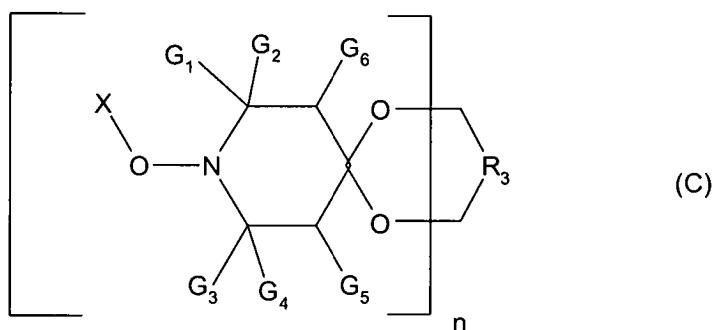
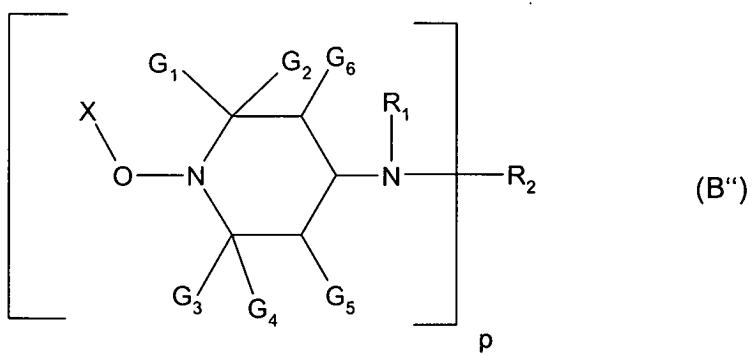


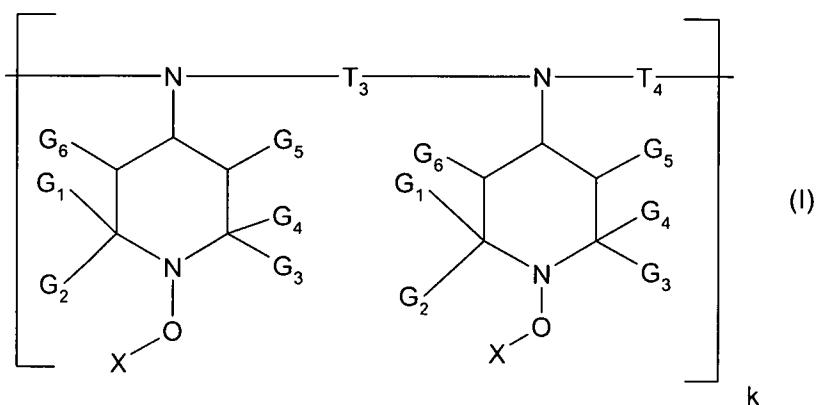
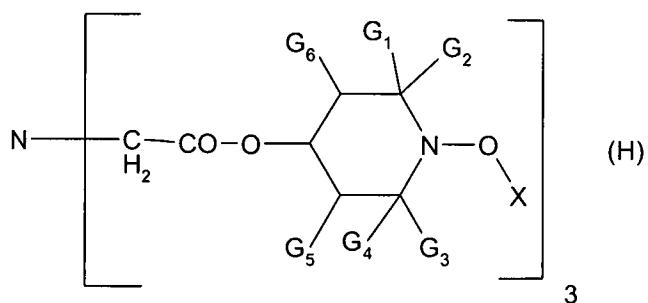
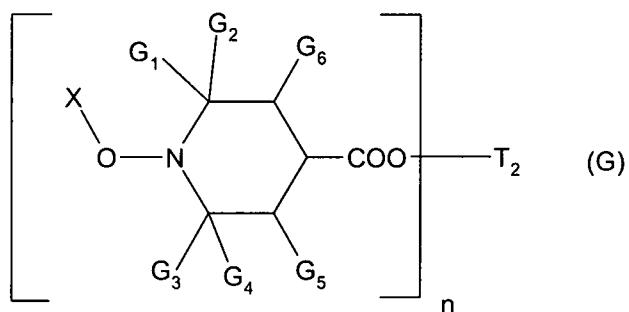
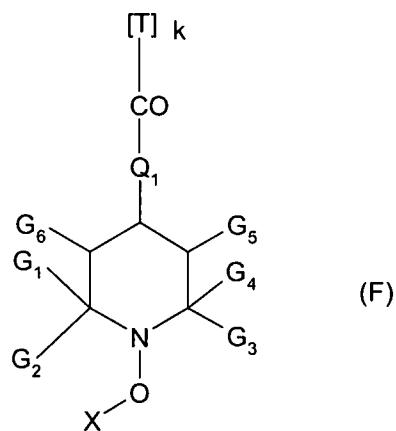
[0014] Die Alkylreste in den verschiedenen Substituenten können linear oder verzweigt sein. Beispiele für Alkyl, das 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

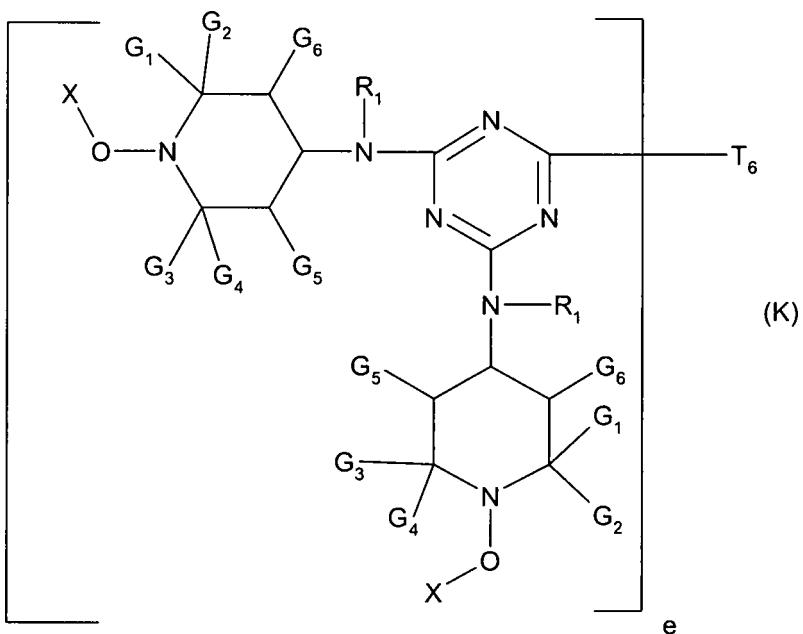
[0015] C₅-C₁₂-Cycloalkyl ist im allgemeinen Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl.

[0016] Bevorzugte Verbindungen oder Gemische von Verbindungen sind jede der Formeln A" bis S"

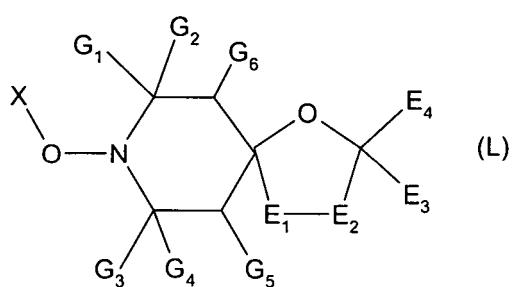




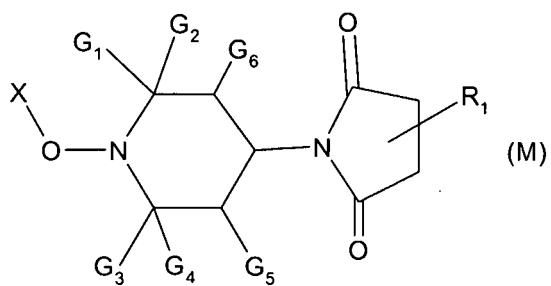




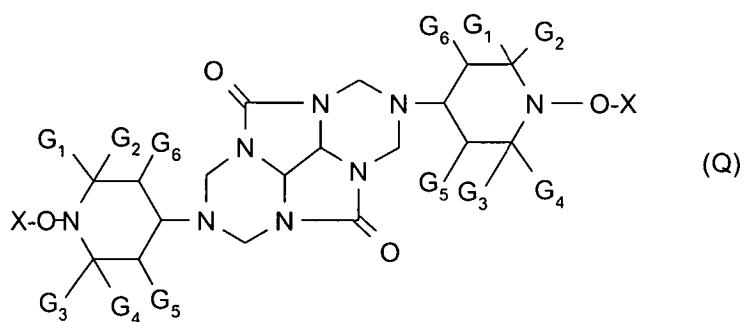
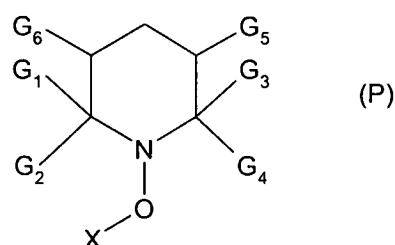
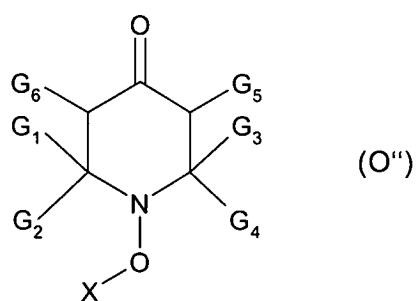
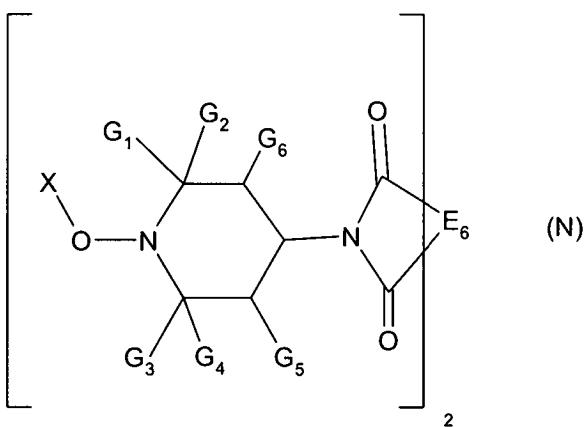
(K)

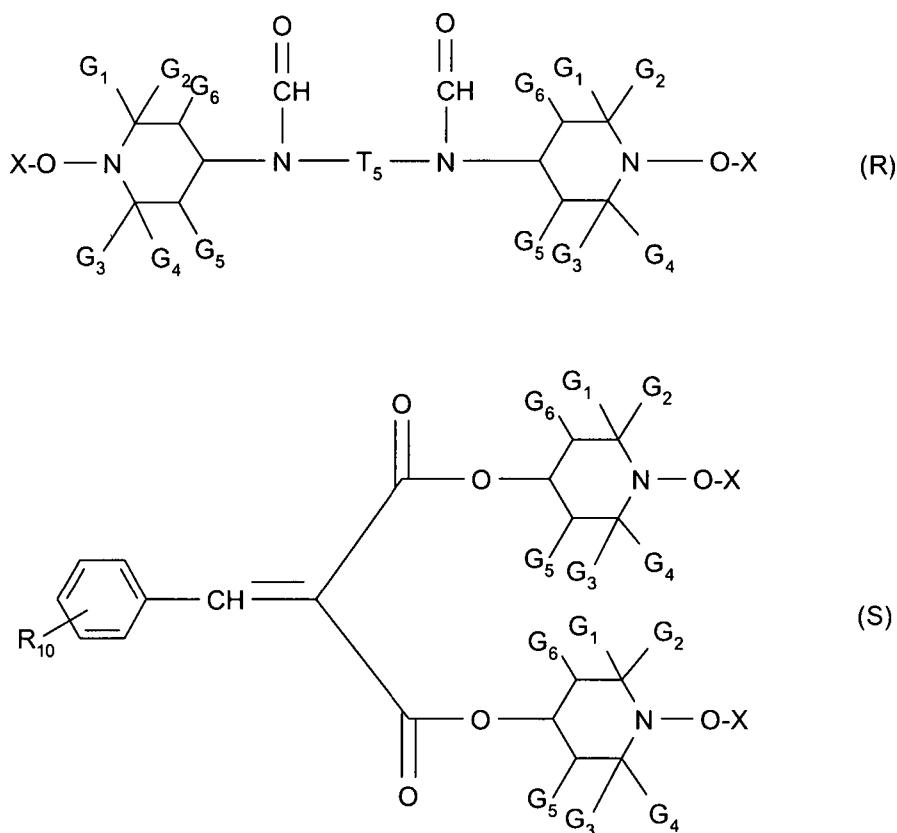


(L)



(M)





worin

G_1 , G_2 , G_3 und G_4 unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder G_1 und G_2 zusammen und G_3 und G_4 zusammen oder G_1 und G_2 zusammen oder G_3 und G_4 zusammen Pentamethylen darstellen;

G_5 und G_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl darstellen;

R, wenn m 1 ist, Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, das nicht unterbrochen ist oder C_2-C_{18} -Alkyl, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest von einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, von einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder von einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei jede Carbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit 1 bis 3 Gruppen $-COOZ_{12}$, worin Z_{12} H, C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_{12} -Alkenyl, C_5-C_7 -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, substituiert sein kann, darstellt; oder R einen einwertigen Rest einer Carbaminsäure oder Phosphor-enthaltenden Säure oder einen einwertigen Silylrest darstellt;

R, wenn m 2 ist, C_2-C_{12} -Alkylen, C_4-C_{12} -Alkenyen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, oder einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8-14 Kohlenstoffatomen oder von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8-14 Kohlenstoffatomen, wobei jede Dicarbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit einer oder zwei Gruppen $-COOZ_{12}$ substituiert sein kann, darstellt; oder

R einen zweiwertigen Rest einer Phosphor-enthaltenden Säure oder einen zweiwertigen Silylrest darstellt;

R, wenn m 3 ist, einen dreiwertigen Rest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, die in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit $-COOZ_{12}$ substituiert sein kann, von einer aromatischen Tricarbaminsäure oder von einer Phosphor-enthaltenden Säure darstellt oder einen dreiwertigen Silylrest darstellt;

R, wenn m 4 ist, einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure darstellt;

p 1, 2 oder 3 ist,

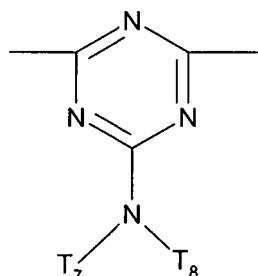
$R_1 C_1-C_{12}$ -Alkyl, C_5-C_7 -Cycloalkyl, C_7-C_8 -Aralkyl, C_2-C_{18} -Alkanoyl, C_3-C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt; wenn p 1 ist,

$R_2 C_1-C_{18}$ -Alkyl, C_5-C_7 -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert, darstellt, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CO-Z-$ oder $-CONH-Z$ darstellt, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt; oder wenn p 2 ist,

$R_2 C_2\text{-}C_{12}\text{-Alkylen}$, $C_6\text{-}C_{12}\text{-Arylen}$, Xylylen, eine Gruppe

$-\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{-O-B-O-CH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2-$ darstellt, worin B $C_2\text{-}C_{10}\text{-Alkylen}$, $C_6\text{-}C_{15}\text{-Arylen}$ oder $C_6\text{-}C_{12}\text{-Cycloalkylen}$ darstellt; oder, mit der Maßgabe, daß R_1 nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl darstellt, R_2 ebenfalls einen zweiwertigen Acylrest von einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure darstellen kann, oder die Gruppe $-\text{CO-}$ darstellen kann; oder R_1 und R_2 zusammen, wenn p 1 ist, den cyclischen Acylrest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure darstellen können; oder

R_2 eine Gruppe



darstellt, worin T₇ und T₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, darstellen oder T₇ und T₈ zusammen Alkylen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen oder 3-Oxapentamethylen darstellen; wenn p 3 ist,

$R_2 2,4,6\text{-Triazinyl}$ darstellt;

wenn n 1 ist,

$R_3 C_2\text{-}C_8\text{-Alkylen}$ oder Hydroxyalkylen oder $C_4\text{-}C_{22}\text{-Acylxyalkylen}$ darstellt; oder

wenn n 2 ist,

$R_3 (-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$ darstellt;

wenn n 1 ist,

R_4 Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{12}\text{-Alkyl}$, $C_3\text{-}C_5\text{-Alkenyl}$, $C_7\text{-}C_9\text{-Aralkyl}$, $C_5\text{-}C_7\text{-Cycloalkyl}$, $C_2\text{-}C_4\text{-Hydroxyalkyl}$, $C_2\text{-}C_6\text{-Alkoxyalkyl}$, $C_6\text{-}C_{10}\text{-Aryl}$, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_m\text{COO-Q}$ oder der Formel $-(\text{CH}_2)_m\text{O-CO-Q}$ darstellt, worin m 1 oder 2 ist und Q $C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl}$ oder Phenyl darstellt; oder

wenn n 2 ist,

$R_4 C_2\text{-}C_{12}\text{-Alkylen}$, $C_6\text{-}C_{12}\text{-Arylen}$, eine Gruppe

$-\text{CH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2\text{-O-D-O-CH}_2\text{CH(OH)}\text{CH}_2-$ darstellt, worin D $C_2\text{-}C_{10}\text{-Alkylen}$, $C_6\text{-}C_{15}\text{-Arylen}$ oder $C_6\text{-}C_{12}\text{-Cycloalkylen}$ darstellt, oder eine Gruppe

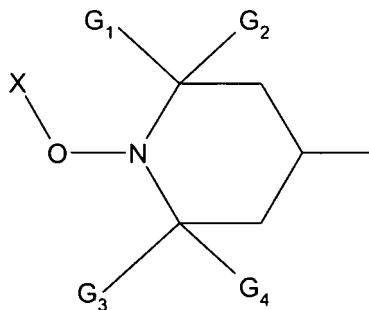
$-\text{CH}_2\text{CH(OZ}_1\text{)}\text{CH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH(OZ}_1\text{)}\text{CH}_2)_2-$ darstellt, worin Z₁ Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$, Allyl, Benzyl, $C_2\text{-}C_{12}\text{-Alkanoyl}$ oder Benzoyl darstellt;

R_5 Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{12}\text{-Alkyl}$, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder $C_2\text{-}C_6\text{-Alkoxyalkyl}$ darstellt;

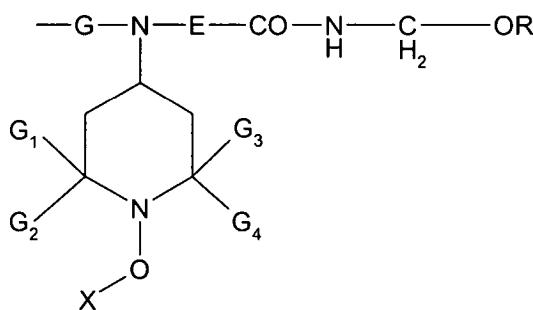
Q₁ -N(R₇)- oder -O- darstellt;

E $C_1\text{-}C_3\text{-Alkylen}$, die Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH(R}_8\text{)}\text{-O-}$, worin R₈ Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt, die Gruppe $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}$ oder eine direkte Bindung darstellt;

R₇ $C_1\text{-}C_{18}\text{-Alkyl}$, $C_5\text{-}C_7\text{-Cycloalkyl}$, $C_7\text{-}C_{12}\text{-Aralkyl}$, Cyanoethyl, $C_6\text{-}C_{10}\text{-Aryl}$, die Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH(R}_8\text{)}\text{-OH}$ oder eine Gruppe der Formel



oder eine Gruppe der Formel



darstellt, worin G C₂-C₆-Alkylen oder C₆-C₁₂-Arylen darstellt und R wie vorstehend definiert ist; oder R₇ eine Gruppe -E-CO-NH-CH₂-OR₆ darstellt;

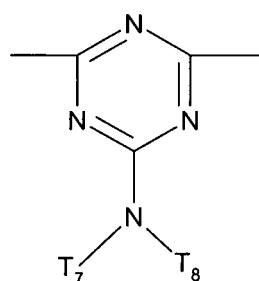
R₆ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellt; Formel (F) eine wiederkehrende Struktureinheit eines Oligomers bedeutet, worin T Ethylen oder 1,2-Propylen darstellt, oder eine wiederkehrende Struktureinheit, abgeleitet von einem α-Olefin-Copolymer mit einem Alkylacrylat oder Methacrylat darstellt;

k 2 bis 100 ist;

R₁₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy darstellt;

T₂ die gleiche Bedeutung wie R₄ aufweist;

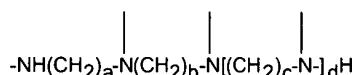
T₃ und T₄ unabhängig voneinander Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellen oder T₄ eine Gruppe



darstellt,

T₅ C₂-C₂₂-Alkylen, C₅-C₇-Cycloalkylen, C₁-C₄-Alkylendi(C₅-C₇-cycloalkylen), Phenylene oder Phenylendi(C₁-C₄-alkylen) darstellt;

T₆



darstellt, worin a, b und c unabhängig voneinander 2 oder 3 sind und d 0 oder 1 ist;

e 3 oder 4 ist;

T₇ und T₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl darstellen oder T₇ und T₈ zusammen C₄-C₆-Alkylen oder 3-Oxapentamethylen darstellen;

E₁ und E₂, die verschieden voneinander sind, jeweils -CO- oder -N(E₅)- darstellen, worin E₅ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₄-C₂₂-Alkoxy carbonyl alkyl darstellt;

E₃ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl, wobei das Phenyl oder das Naphthyl mit Chlor oder mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sind, oder Phenylalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen oder das Phenylalkyl, substituiert mit Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt;

E₄ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Phenylalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt; oder

E₃ und E₄ zusammen Polymethylen mit 4 bis 17 Kohlenstoffatomen oder das Polymethylen, das mit bis zu vier Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, darstellen; und E₆ einen aliphatischen oder aromatischen vierwertigen Rest darstellt.

[0017] C₃-C₁₂-Alkenyl ist beispielsweise Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Dodecenyl, einschließlich deren Isomeren.

[0018] C₇-C₉-Aralkyl ist beispielsweise Benzyl, Phenylpropyl, α,α-Dimethylbenzyl oder α-Methylbenzyl.

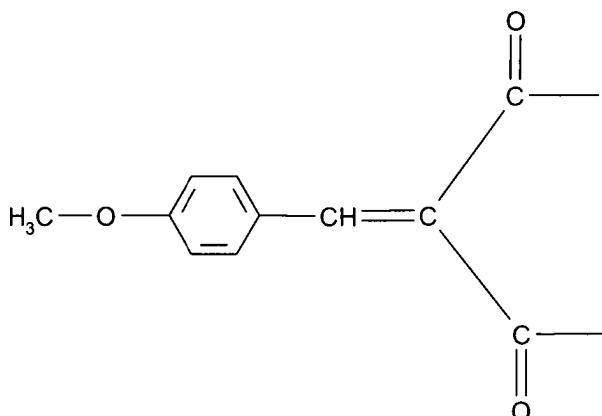
[0019] C₂-C₁₈-Alkyl, unterbrochen durch mindestens ein O-Atom, ist beispielsweise

$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ oder
 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$. Es ist vorzugsweise abgeleitet von Polyethylenglycol. Eine allgemeine Beschreibung ist $-((\text{CH}_2)_a\text{-O})_b\text{-H/CH}_3$, worin a eine Zahl von 1 bis 6 ist und b eine Zahl von 2 bis 10 ist.

[0020] Wenn R einen einwertigen Rest von einer Carbonsäure darstellt, ist er beispielsweise ein Acetyl-, Caproyl-, Stearyl-, Acryloyl-, Methacryloyl-, Benzoyl- oder β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylrest.

[0021] Wenn R einen einwertigen Silylrest darstellt, ist er beispielsweise ein Rest der Formel $-(\text{C}_j\text{H}_{2j})\text{-Si}(\text{Z}')_2\text{Z}''$, worin j eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 5 ist und Z' und Z'' unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy darstellen.

[0022] Wenn R einen zweiwertigen Rest von einer Dicarbonsäure darstellt, ist er beispielsweise ein Malonyl-, Succinyl-, Glutaryl-, Adipoyl-, Suberoyl-, Sebacoyl-, Maleoyl-, Itaconyl-, Phthaloyl-, Dibutylmalonyl-, Dibenzylmalonyl-, Butyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonyl- oder Bicycloheptendicarbonylrest oder eine Gruppe der Formel



[0023] Wenn R einen dreiwertigen Rest einer Tricarbonsäure darstellt, ist er beispielsweise ein Trimellitoyl-, Citryl- oder Nitrilotriacetylrest.

[0024] Wenn R einen vierwertigen Rest einer Tetracarbonsäure darstellt, ist er beispielsweise ein vierwertiger Rest von Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oder Pyromellitsäure.

[0025] Wenn R einen zweiwertigen Rest einer Dicarbaminsäure darstellt, ist er beispielsweise ein Hexamethylidendicarbamoyl- oder 2,4-Toluylendicarbamoylrest.

[0026] $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkanoyl ist beispielsweise Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, jedoch vorzugsweise Acetyl, und $\text{C}_3\text{-C}_5$ -Alkenoyl ist insbesondere Acryloyl.

[0027] Die $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylenreste sind beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

[0028] Die $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -Arylensubstituenten sind beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen.

[0029] $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylen ist insbesondere Cyclohexylen. Hydroxy-, Cyano-, Alkoxycarbonyl- oder Carbamid-substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl kann beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanoethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)ethyl sein.

[0030] Die $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkoxyalkylsubstituenten sind beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl.

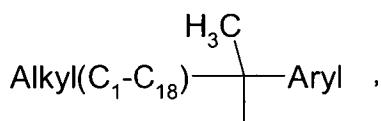
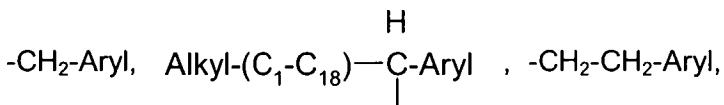
[0031] Vorzugsweise ist G_6 Wasserstoff und G_5 ist Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl.

[0032] Vorzugsweise sind die Reste G_1 , G_2 , G_3 und G_4 unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, mit der Maßgabe, daß mindestens einer dieser Reste von Methyl verschieden ist.

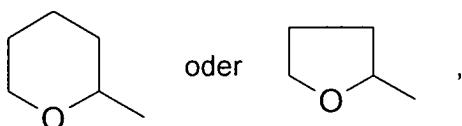
[0033] Bevorzugter sind G₁ und G₃ Methyl und G₂ und G₄ sind Ethyl oder Propyl.

[0034] In einer weiteren bevorzugten Gruppe von Verbindungen sind G₁ und G₂ Methyl und G₃ und G₄ sind Ethyl oder Propyl.

[0035] Vorzugsweise ist X ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus



(C₅-C₆-Cycloalkyl)₂CCN, (C₁-C₁₂-Alkyl)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₂₀-O(O)-(C₆-C₁₀)-Aryl, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₁₂)-Alkoxy, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₂₀-O(O)-Phenoxy, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-N-Di(C₁-C₁₂)-alkyl, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₂₀-CO-NH(C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₁-C₁₂)-Alkyl-CR₂₀-CO-NH₂, -CH₂CH=CH-CH₃, -CH₂C(CH₃)=CH₂, -CH₂CH=CH-Phenyl, -CH₂C≡CH,



worin

R₂₀ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl darstellt;

wobei die Arylgruppen Phenyl oder Naphthyl darstellen, die unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylcarbonyl, Glycidyloxy, OH, -COOH oder -COOC₁-C₁₂-Alkyl substituiert sind.

[0036] Bevorzugter sind Verbindungen, worin X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (C₅-C₆-Cycloalkyl)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₈-Alkyl)CR₂₀-C(O)-Phenyl, (C₁-C₈)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈)-Alkoxy, (C₁-C₈)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-N-Di(C₁-C₈)-alkyl, (C₁-C₈)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin

R₂₀ Wasserstoff oder (C₁-C₈)-Alkyl darstellt.

[0037] Besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -CH₂-Phenyl, CH₃CH-Phenyl, (CH₃)₂C-Phenyl, (C₅-C₆-Cycloalkyl)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (C₁-C₄-Alkyl)CR₂₀-C(O)-Phenyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-N-Di(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkyl-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin R₂₀ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl darstellt.

[0038] In einer bevorzugten Gruppe von Verbindungen enthält X keine offene Alkyletherkettengruppe.

[0039] Bevorzugte Verbindungen sind jene der Formel A'', B'', O'' oder P, besonders bevorzugt der Formel A, B oder O, und bevorzugter der Formel A oder B, worin die Substituenten die vorstehend definierten Bedeutungen aufweisen.

[0040] Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen sind jene der Formel A'', B'' oder O'', worin m 1 ist, R Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest von einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, von einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer α,β-ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder von einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt;

p 1 ist;

R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, C₇-C₈-Aralkyl, C₂-C₁₈-Alkanoyl, C₃-C₅-Alkenoyl oder Benzoyl darstellt;

$R_2 C_1-C_{18}$ -Alkyl, C_5-C_7 -Cycloalkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert, darstellt, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CO-Z$ oder $-CONH-Z$ darstellt, wobei Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt.

[0041] Unter der Gruppe von Verbindungen der Formel A", B" oder O" sind jene bevorzugter, worin R Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure darstellt;

$R_1 C_1-C_{12}$ -Alkyl, C_7-C_8 -Aralkyl, C_2-C_{18} -Alkanoyl, C_3-C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt;

$R_2 C_1-C_{18}$ -Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CO-Z$ darstellt, wobei Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt.

[0042] Eine weitere Bevorzugung für diese Untergruppe besteht darin, daß G_6 Wasserstoff darstellt und G_5 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl darstellt, G_1 und G_3 Methyl darstellen und G_2 und G_4 Ethyl oder Propyl darstellen oder G_1 und G_2 Methyl darstellen und G_3 und G_4 Ethyl oder Propyl darstellen.

[0043] Zusätzlich zu Verbindungen der Formel A", B" oder O" ist eine bevorzugte Gruppe X ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus $-CH_2$ -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(C_5-C_6$ -Cycloalkyl) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-C_4$ -Alkyl) $CR_{20}-C(O)$ -Phenyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-Alkoxy, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-Alkyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-N-Di(C₁-C₄)-alkyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)-Alkyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin R₂₀ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl darstellt.

[0044] Am meisten bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (A"), worin G_5 und G_6 Wasserstoff oder Methyl darstellen, G_1 und G_3 Methyl darstellen und G_2 und G_4 Ethyl darstellen oder G_1 und G_2 Methyl darstellen und G_3 und G_4 Ethyl darstellen;

m 1 ist; R Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl oder eine Gruppe $-C(O)-(C_2-C_{18})$ -Alkyl darstellt; und X $-CH_2$ -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(C_5-C_6$ -Cycloalkyl) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-Phenyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-Alkoxy, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-(C₁-C₄)-Alkyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-N-Di(C₁-C₄)-alkyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-NH(C₁-C₄)-Alkyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl)-CR₂₀-C(O)-NH₂, worin R₂₀ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl darstellt.

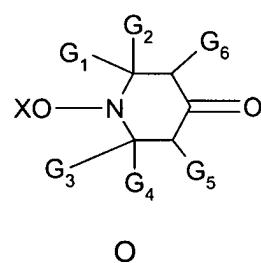
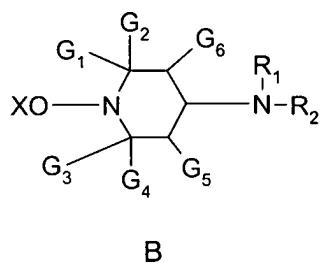
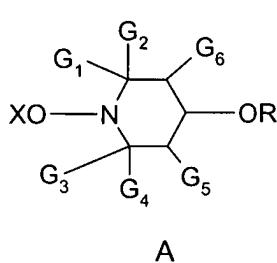
[0045] Wenn $R C_1-C_{18}$ -Alkyl darstellt, ist Propyl besonders bevorzugt.

[0046] Wenn $R-C(O)-(C_2-C_{18})$ -Alkyl darstellt, sind $-O(O)-C_{11}H_{23}$ und $-C(O)-C_{17}H_{35}$ besonders bevorzugt.

[0047] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und
- b) ein 1-Alcoxypolyalkylpiperidinderivat, das ein Strukturelement der Formeln A, B oder O

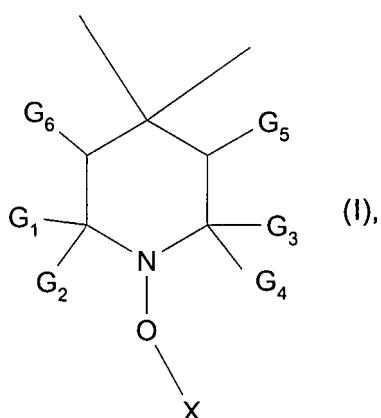
enthält.



[0048] Die Definitionen für die Substituenten und bevorzugten Formeln wurden bereits angegeben. Sie gelten ebenfalls für die bevorzugten Zusammensetzungen.

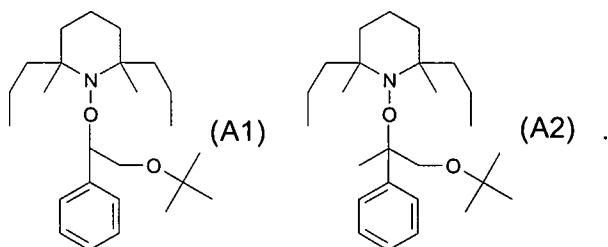
[0049] Desweiteren ist hierin eine polymerisierbare Zusammensetzung beschrieben, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und
 - b) ein 1-Alkoxyppolyalkylpiperidinderivat, das ein Strukturelement der Formel (I)



enthält, worin

die Reste G₁, G₂, G₃, G₄ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest davon nicht Methyl darstellt oder G₁ und G₂ oder G₃ und G₄ oder G₁ und G₂ und G₃ und G₄ zusammen eine C₅-C₁₂-Cycloalkylgruppe bilden; G₅, G₆ unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder eine Gruppe COOC₁-C₁₈-Alkyl darstellen und X eine Gruppe mit mindestens einem Kohlenstoffatom wiedergibt, dergestalt, daß das von X abgeleitete freie Radikal X[•] die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten kann, mit der Maßgabe, daß Verbindungen A1 und A2 ausgeschlossen sind



[0050] Die Definitionen für die Substituenten und bevorzugten Formeln wurden bereits angegeben. Sie gelten ebenfalls für die bevorzugten Zusammensetzungen.

[0051] Erfindungsgemäß ist im allgemeinen das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acrylsäure-anhydriiden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylsäureestern, (Meth)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden oder Vinylidenhalogeniden.

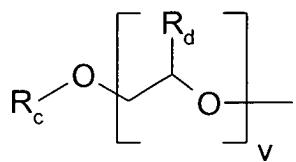
[0052] Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Isopren, 1,3-Butadien, α -C₅-C₁₈-Alken, Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b, worin R_a Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt, R_b NH₂, O⁻(Me⁺), Glycidyl, unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₁₀₀-Alkoxy, das durch mindestens ein N- und/oder O-Atom unterbrochen ist, oder Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈-Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)amino, Hydroxysubstituiertes C₁-C₁₈-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C₁-C₁₈-alkyl)amino, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ oder -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂An⁻ darstellt;

An⁻ ein Anion einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt:

Me ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion darstellt:

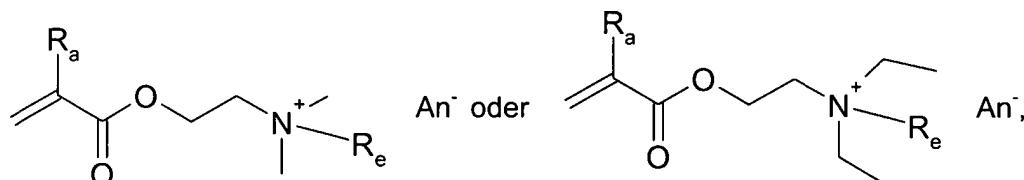
Me ein einwertiges Metallatom oder Z Sauerstoff oder Schwefel darstellt.

[0053] Beispiele für R₃ als C₂-C₁₀₀-Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein O-Atom, weisen die Formel auf

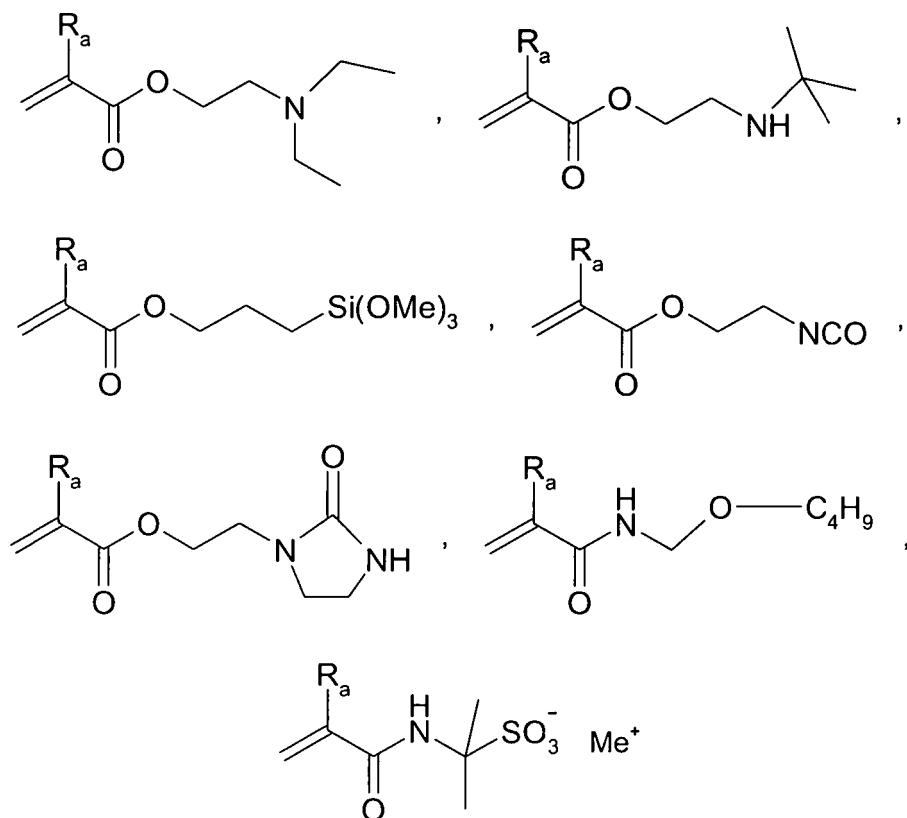


worin R_c C₁-C₂₅-Alkyl, Phenyl oder Phenyl, substituiert mit C₁-C₁₈-Alkyl, darstellt, R_d Wasserstoff oder Methyl darstellt und v eine Zahl von 1 bis 50 ist. Diese Monomeren sind beispielsweise abgeleitet von nichtionischen Tensiden durch Acrylierung der entsprechenden alkoxylierten Alkohole oder Phenole. Die wiederkehrenden Einheiten können von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemischen von beiden abgeleitet sein.

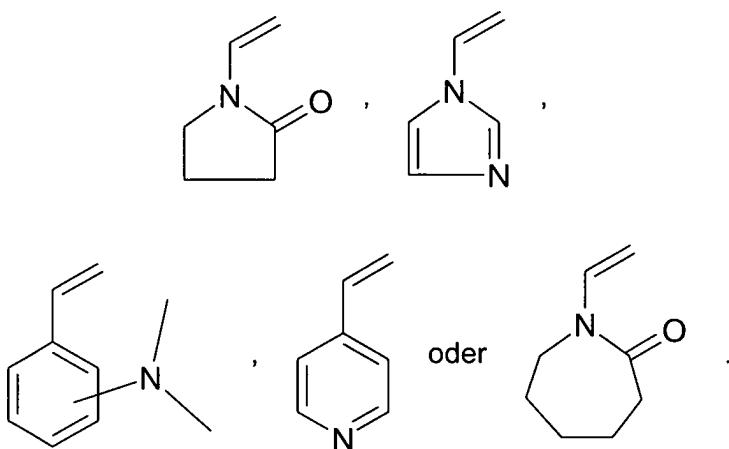
[0054] Weitere Beispiele geeigneter Acrylat- oder Methacrylatmonomere werden nachstehend angegeben.



worin An- und R_a die vorstehend definierte Bedeutung aufweisen und R_e Methyl oder Benzyl darstellt. An- ist vorzugsweise Cl⁻, Br⁻ oder -O₃S-CH₃. Weitere Acrylatmonomere sind



[0055] Beispiele für geeignete Monomere, die sich von Acrylaten unterscheiden, sind



[0056] Vorzugsweise ist R_a Wasserstoff oder Methyl, R_b ist NH₂, Glycidyl, unsubstituiertes oder mit Hydroxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C₁-C₄-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C₁-C₄-alkyl)amino und Z ist Sauerstoff.

[0057] Besonders bevorzugte, ethylenisch ungesättigte Monomere sind Styrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Glycidylacrylate, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylate, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid oder Dimethylaminopropylmethacrylamid.

[0058] Vorzugsweise liegt die Starterverbindung in einer Menge von 0,01 Mol% bis 30 Mol%, bevorzugter in einer Menge von 0,1 Mol% bis 20 Mol% und am meisten bevorzugt in einer Menge von 0,5 Mol% bis 10 Mol %, bezogen auf das Monomer oder Monomergemisch, vor.

[0059] Wenn Monomergemische verwendet werden, wird der Mol%-Wert durch das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Gemisches berechnet.

[0060] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block- oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomeren/Oligomeren in Anwesenheit einer Starterverbindung, die ein Strukturelement der Formel A, B oder O umfaßt, unter Reaktionsbedingungen, die die Spaltung der O-C-Bindung unter Bildung von zwei freien Radikalen bewirken können, umfaßt, wobei das Radikal •X eine Polymerisation starten kann.

[0061] Des Weiteren wird hierin ein Verfahren zum Herstellen eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block- oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer beschrieben, wobei das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomeren/Oligomeren in Anwesenheit einer Starterverbindung, die ein Strukturelement der Formel (I) umfaßt, unter Reaktionsbedingungen, die die Spaltung der O-C-Bindung unter Bildung von zwei freien Radikalen bewirken können, umfaßt, wobei das Radikal •X eine Polymerisation starten kann.

[0062] Erfundungsgemäß wird die Spaltung der O-C-Bindung vorzugsweise durch Ultraschallbehandlung, Erhitzen oder Aussetzen elektromagnetischer Strahlung im Bereich von γ-Strahlung bis Mikrowellen bewirkt.

[0063] Bevorzugter wird die Spaltung der O-C-Bindung durch Erwärmen bewirkt und findet bei einer Temperatur zwischen 50°C und 160°C statt.

[0064] Das Verfahren kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Wasser ausgeführt werden. Zusätzliche Co-Lösungsmittel oder Tenside, wie Glycole oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, können vorliegen. Weitere geeignete Co-Lösungsmittel werden nachstehend beschrieben.

[0065] Bevorzugte Verfahren wenden so wenig Lösungsmittel wie möglich an. In dem Reaktionsgemisch ist es bevorzugt, mehr als 30 Gewichtsprozent Monomer oder Starter, insbesondere vorzugsweise mehr als 50% und besonders bevorzugt mehr als 80%, anzuwenden.

[0066] Wenn organische Lösungsmittel verwendet werden, sind geeignete Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln im allgemeinen reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylool), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether), Ester (Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester) und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglycoldimethylether) oder Gemische davon.

[0067] Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Co-Lösungsmittel ergänzt werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während der Monomerumsetzung eine einzige homogene Phase bleibt. Ein beliebiges wasserlösliches oder mit Wasser mischbares Co-Lösungsmittel kann verwendet werden, solange das wässrige Lösungsmedium wirksam ein Lösungsmittelsystem bereitstellen kann, das Ausfällung oder Phasentrennung der Reaktanten oder Polymerprodukte so lange verhindert, bis alle Polymerisationsreaktionen abgeschlossen sind. Beispielhafte Co-Lösungsmittel, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, können aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, wie Butylcarbitol oder Cellosolv, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen sowie Derivaten davon und Gemischen davon, ausgewählt werden. Spezielle Beispiele schließen Methanol, Ethanol, Propanol, Dioxan, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, Dipropylenglycol, Tetrahydrofuran und andere wasserlösliche oder Wasser-mischbare Materialien und Gemische davon ein. Wenn Gemische von Wasser und wasserlöslichen oder Wasser-mischbaren organischen Flüssigkeiten als die wässrigen Reaktionsmedien ausgewählt sind, ist das Gewichtsverhältnis von Wasser zu Co-Lösungsmittel im allgemeinen im Bereich von etwa 100:0 bis etwa 10:90.

[0068] Das Verfahren ist besonders bei der Herstellung von Block-Copolymeren verwendbar. Block-Copolymere sind beispielsweise Block-Copolymere von Polystyrol und Polyacrylat (z. B. Poly(styrol-co-acrylat) oder Poly(styrol-co-acrylat-co-styrol). Sie sind als Klebstoffe oder als Kompatibilitätsmittel für Polymerblends oder als ein Polymer zähmachendes Mittel verwendbar. Poly(methylmethacrylat-co-acrylat)-diblock-copolymere oder Poly(methylacrylat-co-acrylat-co-methacrylat)triblock-Copolymere sind als Dispergiermittel für Beschichtungssysteme, wie Beschichtungsadditive (beispielsweise Rheologiemittel, Kompatibilitätsmittel, reaktive Verdünnungsmittel) oder als Harzkomponente in Beschichtungen (beispielsweise Anstrichstoffe mit hohem Feststoffanteil) verwendbar. Block-Copolymere von Styrol, (Meth)acrylaten und/oder Acrylnitril sind für Kunststoffe, Elastomere und Klebstoffe verwendbar.

[0069] Des weiteren sind Block-Copolymere dieser Erfindung, worin die Blöcke zwischen polaren Monomeren und nichtpolaren Monomeren alternieren, in vielen Anwendungen als amphiphile Tenside oder Dispersants zur Herstellung sehr gleichförmiger Polymerblends verwendbar. Die (Co)polymere der vorliegenden Erfindung können ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 400000 g/Mol, vorzugsweise 2000 bis 250000 g/mol und am meisten bevorzugt von 2000 bis 200000 g/mol aufweisen. In der Masse hergestellt, kann das zahlenmittlere Molekulargewicht bis zu 500000 betragen (mit den gleichen, vorstehend erwähnten Minimumsgewichten). Das zahlenmittlere Molekulargewicht kann durch Größenausschluß-Chromatographie (SEC), Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massen-Spektrometrie (MALDI-MS) oder, wenn der Starter eine Gruppe trägt, die leicht von dem/den Monomer(en) durch NMR-Spektroskopie oder andere übliche Verfahren unterschieden werden kann, bestimmt werden.

[0070] Die Polymere oder Copolymere der vorliegenden Erfindung weisen vorzugsweise eine Polydispersität von 1,0 bis 2, bevorzugter 1,1 bis 1,9 und am meisten bevorzugt 1,2 bis 1,8 auf.

[0071] Somit umfaßt die vorliegende Erfindung auch die Synthese von neuen Block-, Multiblock-, Stern-, Gradienten-, statistischen, hyperverzweigten und verästelten Copolymeren sowie Ppropf- oder Copolymeren.

[0072] Die durch die vorliegende Erfindung hergestellten Polymere sind für die nachstehenden Anwendungen verwendbar:

Klebstoffe, Waschmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Tenside, Entschäumer, Haftverstärker, Korrosionsinhibitoren, Viskositätsverbesserer, Gleitmittel, Rheologie-Modifizierungsmittel, Verdickungsmittel, Vernetzungsmittel, Papierbehandlung, Wasserbehandlung, elektronische Materialien, Anstrichstoffe, Beschichtungen, Photographie, Druckfarbenmaterialien, bilderzeugende Materialien, Superabsorptionsmittel, Kosmetika, Haarpro-

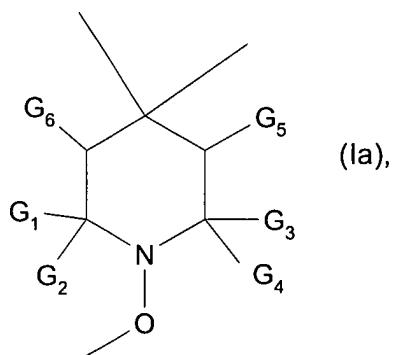
dukte, Konservierungsmittel, biozide Materialien oder Modifizierungsmittel für Asphalt, Leder, Textilien, Keramik und Holz.

[0073] Weil die vorliegende Polymerisation eine "Lebend"-Polymerisation darstellt, kann sie praktisch nach Gudtücken begonnen und gestoppt werden. Des weiteren behält das Polymerprodukt die funktionelle Alkoxyaminogruppe bei, wodurch die Fortsetzung der Polymerisation in einer Lebend-Masse möglich ist. Somit kann in einer Ausführungsform dieser Erfindung, wenn das erste Monomer bei dem anfänglichen Polymerisationsschritt verbraucht wurde, dann ein zweites Monomer zugegeben werden, unter Bildung eines zweiten Blocks auf der wachsenden Polymerkette in einem zweiten Polymerisationsschritt. Deshalb ist es möglich, weitere Polymerisationen mit dem/den gleichen oder unterschiedlichen Monomer(en) auszuführen unter Herstellung von Multiblock-Copolymeren. Da dies des weiteren eine radikalische Polymerisation darstellt, können Blöcke in im wesentlichen beliebiger Reihenfolge hergestellt werden. Man ist nicht auf die Herstellung von Block-Copolymeren beschränkt, bei denen die aufeinanderfolgenden Polymerisationsschritte von dem letzten stabilisierten Polymer-Zwischenprodukt zu dem am meisten stabilisierten Polymer-Zwischenprodukt verlaufen müssen, wie im Fall von ionischer Polymerisation. Somit ist es möglich, ein Multiblock-Copolymer herzustellen, wobei zuerst ein Polyacrylnitril oder Poly(meth)acrylatblock hergestellt wird, dann ein Styrol- oder Butadienblock daran gebunden wird, und so weiter.

[0074] Des weiteren ist keine Bindungsgruppe zum Verbinden der unterschiedlichen Blöcke des vorliegenden Block-Copolymers erforderlich. Man kann einfach nacheinander Monomere zugeben, unter Bildung von aufeinanderfolgenden Blöcken.

[0075] Eine Vielzahl von speziell entworfenen Polymeren und Copolymeren sind durch die vorliegende Erfindung zugänglich, wie Stern- und Ppropf-(Co)polymere, wie unter anderem von C. J. Hawker in Angew. Chemie, 1995, 107, Seiten 1623–1627, beschrieben, Dendrimere, wie von K. Matyaszewski et al. in Macromolecules 1996, Band 29, Nr. 12, Seiten 4167–4171, beschrieben, Ppropf-(Co)polymere, wie von C. J. Hawker et al. in Macromol. Chem. Phys. 198, 155–166(1997) beschrieben, statistische Copolymeren, wie von C. J. Hawker in Macromolecules 1996, 29, 2686–2688, beschrieben oder Diblock- und Triblock-Copolymere, wie von N. A. Listigovers in Macromolecules 1996, 29, 8992–8993, beschrieben.

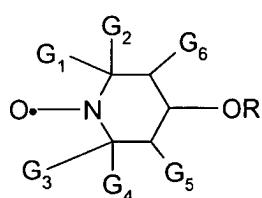
[0076] Des Weiteren wird hierin ein Polymer oder Oligomer mit mindestens einer daran gebundenen Startergruppe –X und mindestens einer Oxyamin-gruppe der Formel (Ia) beschrieben,



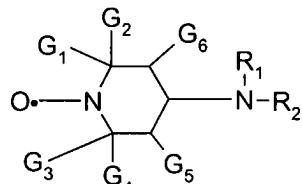
worin G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 und G_6 wie vorstehend definiert, die durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhältlich sind.

[0077] Die Verbindungen der Formeln A, B und O können aus den entsprechenden Nitroxiden hergestellt werden, die daher Zwischenprodukte für Verbindungen der Formeln A, B und O darstellen.

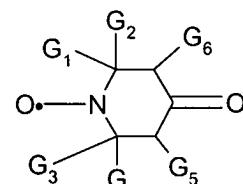
[0078] Deshalb ist außerdem ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein 1-Oxypolyalkylpiperidinderivat, das ein Strukturelement der Formeln A', B und O'



A'



B'



O'

enthält,

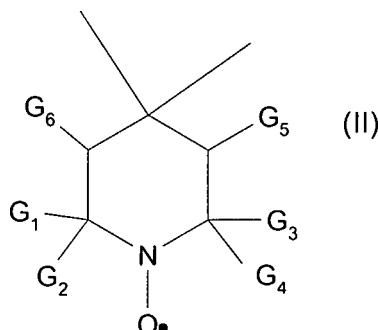
worin die Reste G₁-G₆, R, R₁ und R₂ wie in Anspruch 1 definiert sind mit der Massgabe, dass die folgenden Verbindungen ausgeschlossen sind:

2,4,6-Trimethyl-4-oxo-6-isobutylpiperidin-1-oxyl,
 2,6-Diethyl-2,6-dimethyl-4-oxo-piperidin-1-oxyl,
 4-Oxo-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Hydroxy-2,6-diethyl-2,6-dimethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Acetoxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Benzoyl-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl,
 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-methyl carbamoyloxy piperidin-1-oxyl,
 4-Benzyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl und
 4-Hydroxy-2,6-diethyl-2,3,6,-trimethyl-piperidin-1-oxyl

[0079] Definitionen für die Substituenten sowie deren Bevorzugungen wurden bereits angegeben.

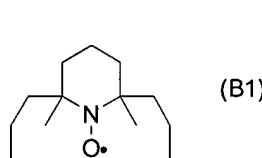
[0080] Die Verbindungen der Formel (I) können aus den entsprechenden Nitroxiden hergestellt werden, die daher Zwischenprodukte für Verbindungen der Formel (I) darstellen.

[0081] Deshalb ist außerdem hierin ein 1-Oxypolyalkylpiperidinderivat beschrieben, das ein Strukturelement der Formel (II)

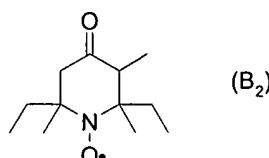


enthält, worin

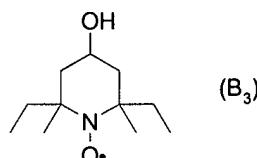
die Reste G₁, G₂, G₃, G₄ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste nicht Methyl darstellt oder G₁ und G₂ oder G₃ und G₄ oder G₁ und G₂ und G₃ und G₄ zusammen eine C₅-C₁₂-Cycloalkylgruppe bilden; G₅, G₆ unabhängig voneinander H, C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder eine Gruppe COOC₁-C₁₈-Alkyl darstellen, mit der Maßgabe, daß Verbindungen B1, B2 und B3 ausgeschlossen sind



(B1)



(B2)



(B3)

[0082] Definitionen für die Substituenten sowie deren Bevorzugungen wurden bereits angegeben. Sie gelten ebenfalls für die Verbindungen der Formel (II). Insbesondere sind die entsprechenden Formeln (A'') bis (S) und deren bevorzugte Bedeutungen ebenfalls für die entsprechenden N-Oxyle bevorzugt.

[0083] Ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und
- b) eine Verbindung der Formel A', B oder O' und
- c) einen radikalischen Starter X[•], der eine Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten kann.

[0084] Des Weiteren ist hierin eine polymerisierbare Zusammensetzung beschrieben, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und
- b) eine Verbindung der Formel (II) und
- c) einen radikalischen Starter X[•], der eine Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten kann.

[0085] Die Herstellung von C-zentrierten Radikalen X[•] wird unter anderem in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E 19a, Seiten 60–147, beschrieben. Diese Verfahren können analog angewendet werden.

[0086] Die Quelle für Radikale X[•] kann eine Bisazoverbindung, ein Peroxid oder ein Hydroperoxid sein.

[0087] Erfindungsgemäß ist vorzugsweise die Quelle für Reste X: 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-cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyramid)dihydrat, 2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-Azobis(2-methylpropan), 2,2'-Azobis(N,N-dimethylenisobutyramidin), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid} oder 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid}.

[0088] Bevorzugte Peroxide und Hydroperoxide sind Acetylcylohexansulfonylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, Perneodecansäure-t-amylester, Perneodecansäure-t-butylester, Perpivalinsäure-t-butylester, Perpivalinsäure-t-amylester, Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis(2-methylbenzoyl)peroxid, Dibernsteinsäureperoxid, Diacetylperoxid, Di-benzoylperoxid, Per-2-ethylhexansäure-t-butylester, Bis(4-chlorbenzoyl)peroxid, Perisobuttersäure-t-butylester, Permaleinsäure-t-butylester, 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(t-butylperoxy)cyclohexan, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, Perisononansäure-t-butylester, 2,5-Dibenzoesäure-2,5-dimethylhexanester, Peressigsäure-t-butylester, Perbenzoësäure-t-amylester, Perbenzoësäure-t-butylester, 2,2-Bis(t-butylperoxy)butan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)propan, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, 3-t-Butylperoxy-3-phenylphthalid, Di-t-amylperoxid, α,α' -Bis(t-butylperoxyisopropyl)benzol, 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-tetraoxacyclonanon, p-Menthanylhydroperoxid, Pinanylhydroperoxid, Diisopropylbenzolmono- α -hydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid.

[0089] Diese Verbindungen sind handelsüblich.

[0090] Wenn mehr als eine Radikalquelle verwendet wird, ist ein Gemisch von Substitutionsmustern erhältlich.

[0091] Die Radikalquelle liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,01 Mol% bis 30 Mol%, bevorzugter in einer Menge von 0,1 Mol% bis 20 Mol% und am meisten bevorzugt in einer Menge von 0,5 Mol% bis 10 Mol%, bezogen auf das Monomer oder Monomergemisch, vor.

[0092] Das Molverhältnis der Radikalquelle zu der Verbindung der Formeln II kann 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1 und bevorzugter 1:2 bis 2:1 sein.

[0093] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer/Oligomer, das Unterziehen der vorstehenden Zusammensetzung Wärme oder aktinischer Strahlung umfaßt.

[0094] Die Definitionen und Bevorzugungen für die verschiedenen Substituenten wurden bereits bezüglich der Starterverbindungen erwähnt. Diese gelten ebenfalls für die anderen Gegenstände der Erfindung, einschließlich der Bevorzugungen.

[0095] Die ein Strukturelement der Formeln A, B oder O enthaltenden Starter können durch bekannte Verfahren hergestellt werden.

[0096] DE-A-26 21 841, US-A-4 131 599 und DE-A-26 30 798 beschreiben beispielsweise die Herstellung von 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin und 2,6-Dipropyl-3-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidin, die Zwischenprodukte für die entsprechenden 1-Oxo-Verbindungen darstellen.

[0097] Ein weiteres Herstellungsverfahren von 2,2-Dimethyl-6,6-dialkyl-4-oxopiperidin wird von F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz, Monatshefte für Chemie 88, 464 (1957) oder von J. Bobbitt et al. in J. Org. Chem. 58, 4837 (1993) beschrieben.

[0098] Die Oxidation der Piperidinverbindung zu 1-Oxopiperidinderivaten ist bekannt und wird beispielsweise von L. B. Volodarsky, V. A. Reznikov, V. I. Ovcharenko in Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC Press, Boca Raton 1994, beschrieben.

[0099] Die Nitroxide werden dann in die NOR-Verbindungen der Formel (I) bzw. Formeln (A) bis (S) gemäß Standardverfahren überführt. Beispiele für geeignete Reaktionen werden bei T. J. Connolly, M. V. Baldovi, N. Mohtat, J. C. Scaiano: Tet. Lett. 37, 4919 (1996), I. Li, B. A. Howell et al.: Polym. Prep. 36, 469 (1996), K. Matyjaszewski: Macromol. Symp. 111, 47–61 (1996), P. Stipa, L. Greci, P. Carloni, E. Damiani: Polym. Deg. Stab. 55, 323 (1997), Said Oulad Hammouch, J. M. Catala: Macromol. Rapid Commun. 17, 149–154 (1996), Walchuk et al.: Polymer Preprints 39, 296 (1998) oder Tan Ren, You-Cheng Liu, Qing-Xiang Guo: Bull. Chem. Soc. Japan 69, 2935 (1996), beschrieben.

[0100] Die ein Strukturelement der Formeln A, B oder O enthaltenden Verbindungen sind für die Herstellung von Oligomeren, Cooligomeren, Polymeren oder Copolymeren verwendbare Verbindungen. Folglich ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ihre Verwendung als Starter für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A) Herstellung von Verbindungen

[0101] 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin und 2,6-Dipropyl-3-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidin werden gemäß Beispiel 1 und 2 von DE-A-26 21 841 hergestellt.

Beispiel 1 (erfinderisch): 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin

[0102] Zu einer Lösung von 118,2 g (0,6 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin in 1000 ml Ethanol werden 18,2 g (0,4 Mol) Natriumborhydrid in Portionen gegeben und die Temperatur wird unterhalb 30°C gehalten. Anschließend wird die Lösung 2 Stunden bei 50°C gerührt. Ethanol wird abdestilliert, 500 ml Wasser werden zu dem Rückstand gegeben, der anschließend einige Male mit CH₂Cl₂ extrahiert wird. Der Extrakt wird über Na₂SO₄ getrocknet und die Lösung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 116 g (97%) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

[0103] Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₂₅NO: C 72,31%; H 12,64%; N 7,03%. Gefunden: C 71,44%; H 12,71%; N 6,78%.

Beispiel 2 (erfinderisch): 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl

[0104] Zu einer Lösung von 25,7 g (0,13 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin von Beispiel 1 in 120 ml Tetrahydrofuran wird eine Lösung von einer Lösung von 54,5 g (0,22 Mol) m-Chlorperbenzoësäure (70%) in 230 ml Tetrahydrofuran unter Röhren innerhalb 2 Stunden bei 0°C tropfenweise gegeben. Die rote bis braune Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und 500 ml Hexan werden zugegeben. Die Lösung wird durch Schütteln einige Male mit 1N NaHCO₃ und schließlich mit Wasser neutralisiert. Das Lösungsmittel wird verdampft und 27,0 g (97%) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl werden als rote Flüssigkeit erhalten.

[0105] Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₂₄NO₂: C 67,25%; H 11,29%; N 6,54%. Gefunden: C 67,10%; H 11,42%; N 6,68%.

Beispiel 3 (erfinderisch): 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin-1-oxyl

[0106] 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin wird in Analogie zu Beispiel 2 durch Oxidieren von 16 g (0,08 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin mit m-Chlorperbenzoësäure hergestellt. 10 g 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin-1-oxyl werden als rote Flüssigkeit erhalten.

[0107] Elementaranalyse berechnet für $C_{12}H_{22}NO_2$: C 67,89%; H 10,44%; N 6,60%. Gefunden: C 68,00%; H 10,42%; N 6,61%.

Beispiel 4 (erfinderisch): 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxypiperidin-1-oxyl

[0108] In einen 200 ml-Dreihals-Kolben werden 25,6 g (0,12 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl, 16 g (0,4 Mol) Natriumhydroxid, 3,86 g (0,012 Mol) Tetrabutylammoniumbromid, 16 g Wasser und 30 ml Toluol gegeben. Die klare Emulsion wird auf 60°C erhitzt und innerhalb 1 Stunde werden tropfenweise unter Rühren 22,1 g (0,18 Mol) Propylbromid gegeben. Die Temperatur wird 12 Stunden unter Rühren gehalten. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, die Wasserphase abgetrennt und die organische Phase mit Wasser neutralgewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das organische Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand über eine Kurzkolonne destilliert. 21 g (68%) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxypiperidin-1-oxyl werden als rote Flüssigkeit erhalten.

[0109] Elementaranalyse berechnet für $C_{15}H_{30}NO_2$: C 70,27%; H 11,79%; N 5,46%. Gefunden: C 70,26%; H 11,90%; N 5,34%.

Beispiel 5 (erfinderisch): 2,6-Dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin-1-oxyl

[0110] Die Titelverbindung wurde in Analogie zu Beispiel 2 hergestellt. 5 g (0,021 Mol) 2,6-Dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidin werden mit m-Chlorperbenzoësäure oxidiert. 5,5 g 2,6-Dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin-1-oxyl werden als rote Flüssigkeit erhalten.

[0111] Elementaranalyse berechnet für $C_{15}H_{30}NO_2$: C 70,27%; H 11,79%; N 5,46%. Gefunden: 072,31%; H 11,02%; N 5,07%.

Beispiel 6 (erfinderisch): 1-Benzylxyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin (Nr. 101)

[0112] In einen für das Ausführen von Photoreaktionen geeigneten Reaktor werden 150 ml Toluol, 4,4 g (0,02 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin-1-oxyl und 12,7 g (0,087 Mol) t-Butylperoxid gegeben. Die rote Lösung wird mit Stickstoff gespült und anschließend mit einer Quecksilber-Tauchlampe unter Stickstoff bei 20–25°C bestrahlt. Nach 8 Stunden ist die Lösung farblos. Das Reaktionsgemisch wird aufkonzentriert und der Rückstand Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester (9:1)) unterzogen. 4,8 g (77%) 1-Benzylxyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin werden als gelbliche Flüssigkeit isoliert.

[0113] Elementaranalyse berechnet für $C_{19}H_{29}NO_2$: C 75,20%; H 9,63%; N 4,61%. Gefunden: C 75,53%; H 9,60%; N 4,59%.

Beispiel 7 (erfinderisch): 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin (Nr. 102)

[0114] Die Titelverbindung wird in Analogie zu Beispiel 6 hergestellt. 8,5 g (0,04 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl werden mit t-Butylperoxid in Ethylbenzol umgesetzt. 10,5 g (82%) 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin werden als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

[0115] Elementaranalyse berechnet für $C_{20}H_{33}NO_2$: C 75,43%; H 10,30%; N 4,35%. Gefunden: C 75,54%; H 10,36%; N 4,40%.

Beispiel 8 (erfinderisch): 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxypiperidin (Nr. 103)

[0116] Die Titelverbindung wird in Analogie zu Beispiel 6 hergestellt. 5,63 g (0,022 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypropylpiperidin-1-oxyl werden mit t-Butylperoxid in Ethylbenzol umgesetzt. 6,1 g (77%) 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin werden als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 9: 1-t-Butyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin (Nr. 104)

[0117] Die Titelverbindung wird in Analogie zu Beispiel 6 hergestellt. 4,77 g (0,022 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopropylpiperidin-1-oxyl und 2,13 g (0,015 Mol) 2,2'-Azobis(2-methylpropan) werden in Ethylbenzol umgesetzt. 1,15 g 1-t-Butyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidin werden als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

[0118] Elementaranalyse berechnet für $C_{16}H_{31}NO_2$: C 71,33%; H 11,60%; N 5,20%. Gefunden: C 71,28%; H 11,67%; N 5,45%.

Beispiel 10 (erfinderisch): 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin (Nr. 105)

[0119] Die Titelverbindung wird in Analogie zu Beispiel 6 hergestellt. 5,0 g (0,021 Mol) 2,6-Dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidin-1-oxyl und t-Butylperoxid werden in Ethylbenzol umgesetzt. 3,4 g (49%) 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin werden als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

[0120] Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{37}NO_2$: C 76,83%; H 10,37%; N 3,90%. Gefunden: C 77,51%; H 10,49%; N 3,10%.

Beispiel 11 (erfinderisch): 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-hydroxypiperidin (Nr. 106)

[0121] Die Titelverbindung wird in Analogie zu Beispiel 1 hergestellt. 3,1 g (0,009 Mol) 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidin werden mit Natriumborhydrid in Ethanol reduziert. 2,9 g (93%) 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-hydroxypiperidin werden als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

[0122] Elementaranalyse berechnet für $C_{23}H_{39}NO_2$: C 76,40%; H 10,87%; N 3,87%. Gefunden: C 75,89%; H 11,14%; N 3,18%.

Beispiel 12: 2,2,6-Trimethyl-6-ethylpiperidin

[0123] 33,8 g (0,2 Mol) 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-4-oxypiperidin, 14 g (0,28 Mol) Hydrazinhydrat und 13 g KOH in 80 ml Diethylenglycol werden 4 Stunden bei 160°C gerührt. Anschließend wird eine weitere Menge von 30 g KOH, in 30 ml Wasser gelöst, zugegeben. 30 ml werden abdestilliert. Zu dem Rückstand werden zweimal 40 ml Wasser gegeben und durch Destillation entfernt. Die vereinigten Destillate werden mit festem K_2CO_3 gesättigt und mit Methyl-tert-butylether extrahiert. Aus den Extrakten werden 6 g (19%) 2,2,6-Trimethyl-6-ethylpiperidin durch fraktionierte Destillation isoliert. Eine farblose Flüssigkeit wird erhalten mit einem Siedepunkt von 78–88°C/15 mbar.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ ppm: 1,8–1,2 m ($4 \times CH_2$), 1,14 s (CH_3), 1,1 s (CH_3), 1,05 s (CH_3), 0,86 t (CH_3).

Beispiel 13: 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-piperidin-1-oxyl

[0124] Zu einer Lösung von 5,7 g (0,037 Mol) 2,2,6-Trimethyl-6-ethylpiperidin in 20 ml Methanol werden 0,07 g Natriumwolframat und 10 ml 30%-iges Wasserstoffperoxid gegeben. Das Gemisch wird 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit gesättigter NaCl-Lösung verdünnt und mit Methyl-tert-butylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über $MgSO_4$ getrocknet und unter Vakuum aufkonzentriert. Der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 9:1) unterzogen. 4,6 g (73%) reines 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-oxyl werden als rotes Öl isoliert. Elementaranalyse berechnet für $C_{10}H_{20}NO$: C 70,54%; H 11,84%; N 8,23%. Gefunden: C 70,18%; H 12,02%; N 8,20%.

Beispiel 14: 1-(Dimethylcyanomethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-piperidin (Nr. 107)

[0125] Eine Lösung von 2,8 g (0,016 Mol) 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-piperidin-1-oxyl und 2,05 g (0,012 Mol) Azoisobutyronitril (AIBN) in 7 ml Benzol wird unter Argonatmosphäre 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden weitere 1,5 g (0,009 Mol) AIBN zugegeben und das Gemisch wird eine Stunde unter Argon erhitzt. Die farblose Lösung wird unter Vakuum aufkonzentriert und Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 19:1) unterzogen. 1,63 g (42%) 1-(Dimethylcyanomethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-piperidin werden als farbloses Öl isoliert, das langsam zu einem Feststoff kristallisiert mit Fp. 41–52°C.

[0126] Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₂₆N₂O: C 70,54%; H 10,99%; N 11,75%. Gefunden: C 70,49%; H 10,71%; N 11,60%.

Beispiel 15 (erfinderisch): 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl

[0127] Zu einer Lösung von 27,2 g (0,16 Mol) 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-4-oxopiperidin in 100 ml Methanol werden 3 g (0,08 Mol) Natriumborhydrid in Portionen gegeben. Die Temperatur wird unterhalb 30°C gehalten. Nach Rühren über Nacht werden 55 ml (0,64 Mol) 35% Wasserstoffperoxid, 0,5 g Natriumwolframat, 40 ml 20% Natriumcarbonat und weitere 60 ml Methanol zugegeben. Nach Rühren für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch filtriert, mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung verdünnt und anschließend 3-mal mit Hexan-Methyl-tert-butylether (1:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum aufkonzentriert. Der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 1:1) unterzogen. 12,5 g (42%) reines 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl werden als rotes Öl isoliert.

[0128] Elementaranalyse berechnet für C₁₀H₂₀NO₂: C 64,48%; H 10,82%; N 7,52%. Gefunden: C 63,73%; H 10,87%; N 7,24%.

Beispiel 16 (erfinderisch): 1-(Dimethylcyanomethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin (Nr. 108)

[0129] Eine Lösung von 2,0 g (0,0107 Mol) 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl und 2,65 g (0,016 Mol) Azoisobutyronitril (AIBN) in 8 ml Benzol wird 30 Minuten unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Die farblose Lösung wird unter Vakuum aufkonzentriert und Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 2:1) unterzogen. Die vereinigten Fraktionen werden aus Hexan umkristallisiert. 2,0 g (73%) 1-(Dimethylcyanomethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin mit einem Fp. von 48 – 60°C werden isoliert.

[0130] Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₂₆N₂O₂: C 66,11%; H 10,30%; N 11,01%. Gefunden: C 65,77%; H 10,49%; N 11,04%.

Beispiel 17 (erfinderisch): 1-(1-Phenylethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin (Nr. 109)

[0131] 3,1 g (0,0166 Mol) 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl, 2,2 g (0,0153 Mol) Kupfer(I)bromid und 4,1 g (0,0153 Mol) 4,4'-Di-tert-butyl-[2,2']bipyridinyl werden zu 20 ml Benzol gegeben. Die Lösung wird mit Argon gespült und einige Male zur Entfernung von Sauerstoff aus der Lösung evakuiert. Mit einer Spritze werden 2,79 g (0,0151 Mol) 1-Phenylethylbromid zugegeben. Das Gemisch wird 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die grüne Suspension wird über Cellit filtriert und das Filtrat wird aus Benzol unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 4:1) unterzogen. 2,18 g (45%) 1-(1-Phenylethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidin werden als farbloses Öl erhalten. Umkristallisation aus Hexan ergibt Kristalle mit einem Fp. von 58–69°C.
¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 7,3 m 5H (ArH), 4,75 m 1H (OCH(CH₃)Ph), 3,88 m 1H (CHOR), 2,1–0,5 m 21H (4 × CH₃, 1 × C₂H₅, CH₂COH₂).

Beispiel 18 (erfinderisch): 2,2,6-Trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin

[0132] Die Titelverbindung wird in Analogie zu F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz: Monatshefte für Chemie 88, 464 (1957), aus Mesityloxid, Methylisopropylketon und Ammoniak hergestellt. Eine farblose Flüssigkeit wird erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 2,25 m 4H (CH₂COH₂), 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).

Beispiel 19 (erfinderisch): 2,2,6-Trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin-1-oxyl

[0133] 2,75 g (0,015 Mol) 2,2,6-Trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin, 0,08 g Natriumwolframat, 0,2 g Natriumcarbonat, 10 ml 30% Wasserstoffperoxid und 10 ml Methanol werden bei Raumtemperatur 22 Stunden gerührt. 20 ml gesättigte NaCl-Lösung werden zugegeben und das Gemisch wird 3-mal mit Hexan-Methyl-tert-butylether (1:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum aufkonzentriert. Der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 4:1) unterzogen. 1,8 g (60%) reines 2,2,6-Trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin werden als rotes Öl isoliert. Umkristallisation aus Pentan ergibt einen Feststoff mit einem Fp. von 47–53°C.

[0134] Elementaranalyse berechnet für C₁₁H₂₀NO₂: C 66,63%; H 10,17%; N 7,06%. Gefunden: C 66,42%; H 10,19%; N 7,10%.

Beispiel 20 (erfinderisch): 1-(Dimethylcyanomethyl)-2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin (Nr. 111)

[0135] Eine Lösung von 1,0 g (0,005 Mol) 2,2,6-Trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin-1-oxyl und 1,6 g (0,01 Mol) Azoisobutyronitril (AIBN) in 5 ml Benzol wird 30 Minuten unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Die farblose Lösung wird unter Vakuum aufkonzentriert und Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 9:1) unterzogen. Die vereinigten Fraktionen werden aus Hexan umkristallisiert. 0,55 g (41%) 1-(Dimethylcyanomethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidin mit einem Fp. von 32–44°C werden erhalten.
¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 2,5 m 4H (CH₂COH₂), 2,15 m 1H (CH(CH₃)₂), 1,69 s 6H ((CH₃)₂NN), 1,37 s (CH₃), 1,33 s (CH₃), 1,26 s (CH₃), 0,91 dd 6H (CH(CH₃)₂).

Beispiel 21 (erfinderisch): 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin

[0136] Zu einer Lösung von 15,8 g (0,086 Mol) 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-oxopiperidin in 50 ml Methanol werden 2,2 g (0,06 M) Natriumborhydrid in Portionen gegeben. Die Temperatur wird unterhalb 30°C gehalten. Nach Rühren über Nacht wird Methanol unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml 2N-NaOH verdünnt. Die Lösung wird mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum bei 60°C/50 mbar, bis ein Konstantgewicht erreicht wird, getrocknet. 15,8 g (99%) 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin werden als gelbliches Öl erhalten.

Beispiel 22 (erfinderisch): 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl

[0137] 15,85 g (0,085 Mol) 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin, 0,25 g Natriumwolframat, 1 g Natriumcarbonat, 26 ml 35% Wasserstoffperoxid und 45 ml Methanol werden bei Raumtemperatur 28 Stunden gerührt. 100 ml gesättigte NaCl-Lösung wurden zugegeben und das Gemisch wird 3-mal mit Hexan-Methyl-tert-butylether (1:1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über MgSO₄ getrocknet und unter Vakuum aufkonzentriert. Der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 2:1) unterzogen. 8,55 g (50%) reines 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl werden als rotes Öl isoliert.

Beispiel 23 (erfinderisch): 1-(1-Phenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin (Nr. 110)

[0138] 2,0 g (0,01 Mol) 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl, 1,43 g (0,01 Mol) Kupfer(I)bromid und 1,56 g (0,01 Mol) 4,4'-Di-tert-butyl-[2,2']bipyridinyl werden zu 20 ml Benzol gegeben. Die Lösung wird mit Argon gespült und einige Male zur Entfernung von Sauerstoff aus der Lösung evakuiert. Mit einer Spritze werden 1,85 g (0,01 Mol) 1-Phenylethylbromid zugegeben. Das Gemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Weitere 0,3 g (0,002 Mol) Kupfer(I) werden unter Argon zugegeben und die Lösung weitere 23 Stunden gerührt. Die grüne Suspension wird über Cellit filtriert und das Filtrat von Benzol unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 3:1) unterzogen. Nach Umkristallisation aus Hexan werden 0,8 g 1-(1-Phenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin mit einem Fp. von 84–86°C erhalten.

[0139] Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₃₁NO₂: C 74,71%; H 10,23%; N 4,59%. Gefunden: C 74,77%; H 10,39%; N 4,55%.

Beispiel 24 (erfinderisch): 1-(1-Phenylethoxy)-2,3,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-oxopiperidin (Nr. 112)

[0140] Die Titelverbindung wird in Analogie zu Beispiel 6 hergestellt. 4,7 g (0,022 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin-1-oxyl werden mit t-Butylperoxid in Ethylbenzol umgesetzt. 5,0 g (71%) 1-(1-Phenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidin werden als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

[0141] Elementaranalyse berechnet für C₂₀H₃₁NO₂: C 75,67%; H 9,84%; N 4,41%. Gefunden: C 75,60%; H 9,77%; N 4,34%.

Beispiel 25 (erfinderisch): 1-(1-Phenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxyppiperidin (Nr. 113)

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

[0142] Zu einer gerührten Lösung von 6,05 g (0,03 Mol) 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl in 20 ml Pyridin werden langsam und unter Kühlen mit Eis 3,8 ml (0,032 Mol) Benzoylchlorid gegeben. Danach wird das Gemisch 3,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 200 ml Wasser verdünnt und zweimal mit 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft zu 9,1 g 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl als dickes, rotes Öl.

[0143] Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{NO}_3$: C 71,02%; H 8,61%; N 4,60%. Gefunden: 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-oxyl und 7,37 ml t-Butylperoxid in 200 ml Ethylbenzol werden wie in Beispiel 6 beschrieben photolysiert, unter Bereitstellung von 5,5 g 1-(1-Phenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxy piperidin als ein dickes, farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), 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).

Beispiel 26 (erfinderisch): 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-lauroyloxy piperidin-1-oxyl

[0144] Zu einer gerührten Lösung von 21,4 g (0,1 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl in 15 ml Triethylamin und 70 ml Toluol werden langsam und unter Kühlen mit Eis 19,9 g (0,091 Mol) Lauroylchlorid gegeben. Danach wird das Gemisch 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 200 ml Wasser verdünnt und zweimal mit 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft und der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester (5:1)) unterzogen. 25,2 g (64%) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-lauroyloxy piperidin-1-oxyl werden als rotes Öl isoliert.

[0145] Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{NO}_3$: C 72,67%; H 11,69%; N 3,53%. Gefunden: C 72,39%; H 11,60%; N 3,30%.

Beispiel 27: 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-stearoyloxy piperidin-1-oxyl

[0146] Zu einer gerührten Lösung von 5 g (0,023 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl in 5 ml Triethylamin und 40 ml Toluol werden langsam und unter Kühlen mit Eis 7,1 g (0,021 Mol) Stearylchlorid gegeben. Danach wird das Gemisch 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 100 ml Wasser verdünnt und zweimal mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft und der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester (5:1)) unterzogen. 5,8 g (52%) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-stearoyloxy piperidin-1-oxyl werden als rotes Öl isoliert.

[0147] Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{NO}_3$: C 74,94%; H 12,16%; N 2,91%. Gefunden: C 74,96%; H 12,00%; N 2,69%.

Beispiel 28 (erfinderisch): 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-lauroyloxy piperidin-1-oxyl

[0148] Zu einer gerührten Lösung von 2,0 g (0,01 Mol) von 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl in 2 ml Triethylamin und 25 ml Toluol werden langsam und unter Kühlen mit Eis 2,0 g (0,0091 Mol) Lauroylchlorid gegeben. Anschließend wird das Gemisch 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 50 ml Wasser verdünnt und zweimal mit 25 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft und der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester (5:1)) unterzogen. 1,8 g (48%) 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-lauroyloxy piperidin-1-oxyl werden als rotes Öl isoliert.

[0149] Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{NO}_3$: C 72,20%; H 11,60%; N 3,66%. Gefunden: C 72,01%; H 11,61%; N 3,48%.

Beispiel 29: 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-stearoyloxy piperidin-1-oxyl

[0150] Zu einer gerührten Lösung von 5,0 g (0,025 Mol) 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl in 5 ml Triethylamin und 40 ml Toluol werden langsam und unter Kühlen mit Eis 7,9 g (0,023 Mol) Stearylchlorid gegeben. Danach wird das Gemisch 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit 100 ml Wasser verdünnt und zweimal mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft und der Rückstand wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-

Essigsäureethylester (5:1)) unterzogen. 6,15 g (52%) 2,2-Dimethyl-6,6-diethyl-4-stearoyloxyperidin-1-oxyl werden als rotes Öl isoliert.

[0151] Elementaranalyse berechnet für $C_{29}H_{56}NO_3$: C 74,62%; H 12,09%; N 3,00%. Gefunden: C 74,47%; H 12,03%; N 2,99%.

Beispiel 30 (erfinderisch): 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propoxypiperidin-1-oxyl

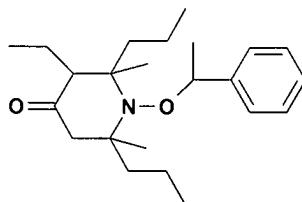
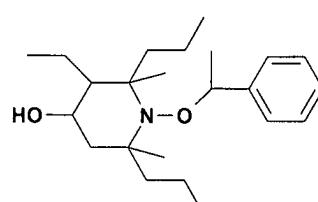
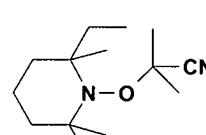
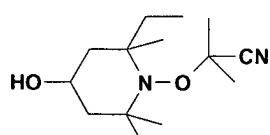
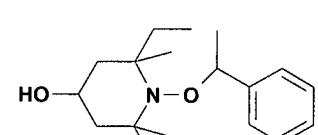
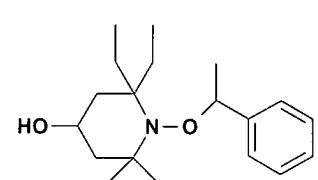
[0152] Zu einer gerührten Lösung von 128 g (0,6 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl, 80 g NaOH, 80 g Wasser, 19,3 g Tetrabutylammoniumbromid und 240 ml Toluol werden langsam bei 50°C 111 g (0,9 Mol) Propylbromid gegeben. Danach wird das Gemisch 10 Stunden bei 50°C gerührt, dann mit 200 ml Wasser verdünnt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt. 81 g (54%) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propoxypiperidin-1-oxyl werden als rotes Öl isoliert.

[0153] Elementaranalyse berechnet für $C_{15}H_{30}NO_2$: C 70,27%; H 11,79%; N 5,46%. Gefunden: C 70,26%; H 11,88%; N 5,40%.

[0154] Die hergestellten N-O-X-Verbindungen werden in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Nr.	Verbindung
101	
102	
103	
104	

105	
106	
107	
108	
109	
110	

111	
112	
113	

B) Polymerisationen unter Verwendung von Verbindungen von Tabelle 1 oder deren Vorstufen N-O• als Starter

Allgemeine Bemerkungen:

[0155] Lösungsmittel und Monomere werden über eine Vigreux-Kolonne und unter Argonatmosphäre oder unter Vakuum kurz vor der Verwendung destilliert.

[0156] Zur Sauerstoffentfernung werden alle Polymerisationsreaktionsgemische vor der Polymerisation mit Argon gespült und unter Vakuum durch Anwenden eines Gefrier-Auftau-Zyklus evakuiert. Die Reaktionsgemische werden anschließend unter Argonatmosphäre polymerisiert.

[0157] Am Beginn der Polymerisationsreaktion werden alle Ausgangsmaterialien homogen gelöst.

[0158] Der Umsatz wird durch Entfernen von nicht umgesetzten Monomeren aus dem Polymer bei 80°C und 0,002 Torr für 30 Minuten, Abwiegen des verbleibenden Polymers und Abziehen des Gewichts des Starters bestimmt.

[0159] Die Charakterisierung der Polymere wird durch MALDI-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry) und/oder GPC (Gel Permeation Chromatography) ausgeführt.

MALDI-MS: Die Messungen werden an einem linearen TOF (Time Of Flight) MALDI-MS LDI-1700 Linear Scientific Inc., Reno, USA, ausgeführt. Die Matrix ist 2,5-Dihydroxybenzoësäure und die Laser-Wellenlänge ist 337 nm.

GPC: Wird ausgeführt unter Verwendung von RHEOS 4000 von FLUX INSTRUMENTS. Tetrahydrofuran (THF) wird als Lösungsmittel verwendet und mit 1 ml/min gepumpt. Zwei Chromatographiesäulen werden in Reihe geschaltet: Typ Plgel 5 µm gemischt-C von POLYMER INSTRUMENTS, Shropshire, GB. Die Messungen werden bei 40°C ausgeführt. Die Säulen werden mit Polystyrolen mit niedriger Polydispersität mit M_n 200 bis 2000000 Dalton kalibriert. Die Detektion wird unter Verwendung eines RI-Detektors ERC-7515A von ERCATECH AG bei 30°C ausgeführt.

B) Polymerisationen mit Acrylaten

B1–B10 Homopolymere

Beispiel B1. Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von Verbindung 101 (erfinderisch)

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, werden 710 mg (2,34 mMol) Verbindung 101 und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene, klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und Polymerisation wird während 5 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 19,3 g (93%) des Startmonomers werden umgesetzt. Eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 12000, Mw = 21300, Polydispersität (PD) = 1,77

Beispiel B2. Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von Verbindung 102 (erfinderisch)

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, werden 743 mg (2,34 mMol) Verbindung 102 und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene, klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und Polymerisation wird während 5 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 16,8 g (80%) des Startmonomers werden umgesetzt. Eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7500, Mw = 8700, Polydispersität (PD) = 1,16

Beispiel B3. Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von Verbindung 103 (erfinderisch)

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, werden 4,51 g (12,5 mMol) Verbindung 103 und 16 g (125 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene, klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und Polymerisation wird während 5 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 14,9 g (65%) des Startmonomers werden umgesetzt. Eine klare, orange, viskose Flüssigkeit wird erhalten. Das Rohprodukt wird Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan-Essigsäureethylester 1:4) unterzogen und 10,4 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit werden erhalten.

GPC: Mn = 1550, Mw = 1900, Polydispersität (PD) = 1,22

Beispiel B4. Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von Verbindung 104

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, werden 473 mg (1,76 mMol) Nr. 104 und 15 g (117 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene, klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und Polymerisation wird während 5 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 1,65 g (11%) des Startmonomers werden umgesetzt. Eine klare, leicht orange, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

Beispiel B5. Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von Verbindung 106 (erfinderisch)

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, werden 844 mg (2,34 mMol) Verbindung 106 und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene, klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und Polymerisation wird während 2 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 16,8 g (80%) des Startmonomers werden umgesetzt. Eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten. Nach 2 Stunden haben 15,2 g (76%) des Startmonomers reagiert. Eine klare, farblose, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6550, Mw = 8100, Polydispersität (PD) = 1,24

Beispiel B6. Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von Verbindung 110 (erfinderisch)

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, werden 357 mg (1,2 mMol) Verbindung 110 und 10 g (78 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene, klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und Polymerisation wird während 5 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 7,6 g (76%) des Startmonomers haben reagiert. Eine klare, leicht orange, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6100, Mw = 7500, Polydispersität (PD) = 1,2

Beispiel B7. Polymerisation von n-Butylacrylat unter Verwendung von Verbindung 112 (erfinderisch)

In einem 50 ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, werden 743 mg (2,34 mMol) Verbindung 112 und 20 g (156 mMol) n-Butylacrylat vermischt und entgast. Die erhaltene, klare Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt und Polymerisation wird während 5 Stunden ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 60°C abgekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 16 g (80%) des Startmonomers haben reagiert. Eine klare, leicht orange, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 7500, Mw = 8700, Polydispersität (PD) = 1,2

MALDI-TOF: Mn = 6400, Mw = 7700, Polydispersität (PD) = 1,2

Beispiel B8. Polymerisation von Dimethylaminoethylacrylat unter Verwendung von Verbindung 102 (erfinderisch)

Ein 50 ml-Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,268 g (0,8 mMol) Verbindung 102 und 8 g (56 mMol) Dimethylaminoethylacrylat beschickt und entgast. Die klare, gelbe Lösung wird unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 1 Stunde bei 145°C gerührt und dann auf 60°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 5,6 g (70%) eines braunen, viskosen Polymers werden erhalten.

GPC: Mn = 2300, Mw = 3700, Polydispersität = 1,6

Beispiel B9. Polymerisation von Dimethylaminoethylacrylat unter Verwendung von Verbindung 110 (erfinderisch)

Ein 50 ml-Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,256 g (0,8 mMol) Verbindung 110 und 8 g (56 mMol) Dimethylaminoethylacrylat beschickt und entgast. Die klare, gelbe Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 1 Stunde bei 145°C gerührt und dann auf 60°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 5,7 g (72%) eines braunen, viskosen Polymers werden erhalten.

GPC: Mn = 2100, Mw = 3300, Polydispersität = 1,6

Beispiel B10. Polymerisation von t-Butylacrylat unter Verwendung von Verbindung 110 (erfinderisch)

Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,178 g (0,6 mMol) Verbindung 110 und 5 g (39 mMol) t-Butylacrylat beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum eingedampft. 1 g (20%) eines braunen, viskosen Polymers werden erhalten.

GPC: Mn = 1800, Mw = 2900, Polydispersität = 1,6 B11–B15 Blockcopolymere

Beispiel B11. Copolymerisation von Poly-n-butylacrylat, hergestellt mit Verbindung 102 (erfinderisch), mit n-Butylacrylat

Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 12 g (93 mMol) n-Butylacrylat und 12,5 g Poly-n-butylacrylat (hergestellt mit Verbindung 102, Mn = 7500, PD = 1,2) beschickt und entgast. Die Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 20% des weiteren Monomers werden umgesetzt und eine orange, viskose Flüssigkeit wird erhalten. GPC: Mn = 8500, Mw = 11400, Polydispersität = 1,4

Beispiel B12. Copolymerisation von Poly-n-butylacrylat, hergestellt mit Verbindung 102 (erfinderisch), mit Dimethylaminoethylmethacrylat

Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 14,5 g (93 mMol) Dimethylaminoethylmethacrylat und 12,5 g Poly-n-butylacrylat (hergestellt mit Verbindung 102, Mn = 7500, PD = 1,2) beschickt und entgast. Die Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 10% des weiteren Monomers werden umgesetzt und eine orange, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 8200, Mw = 13200, Polydispersität = 1,6

Beispiel B13. Copolymerisation von Poly-n-butylacrylat, hergestellt mit Verbindung 110 (erfinderisch), mit n-Butylacrylat

Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 11 g (86 mMol) n-Butylacrylat und 11,5 g Poly-n-butylacrylat (hergestellt mit Verbindung 110, Mn = 5600, PD = 1,3) beschickt und entgast. Die Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C abgekühlt und das verbleibende Monomer unter Hochvakuum verdampft. 10% des weiteren Monomers werden umgesetzt und eine orange, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 6500, Mw = 8500, Polydispersität = 1,3

Beispiel B14. Copolymerisation von Poly-n-butylacrylat, hergestellt mit Verbindung 110 (erfinderisch), mit Dimethylaminoethylmethacrylat (50/50)

Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 5 g (37 mMol) Dimethylaminoethylmethacrylat und 5 g Poly-n-butylacrylat (hergestellt mit Verbindung 110, Mn = 5600, PD = 1,3) beschickt und entgast. Die Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 20% des weiteren Monomers werden umgesetzt und eine orange, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 5500, Mw = 7400, Polydispersität = 1,3

Beispiel B15. Copolymerisation von Poly-n-butylacrylat, hergestellt mit Verbindung 110 (erfinderisch), mit Dimethylaminoethylmethacrylat (20/80)

Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 18 g (115 mMol) Dimethylaminoethylmethacrylat und 4 g Poly-n-butylacrylat (hergestellt mit Verbindung 110, Mn = 5600, PD = 1,3) beschickt und entgast. Die Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 145°C gerührt und anschließend auf 60°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 30% weiteres Monomer werden umgesetzt und eine orange, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 10000, Mw = 17700, Polydispersität = 1,8

C) Polymerisationen mit Styrol

Homopolymerisation mit NOR

Beispiel C1. Polymerisation von Styrol, unter Verwendung von Verbindung 102 (erfinderisch)

50 ml Styrol und 0,087 Mol/l Verbindung 102 werden unter Argon 6 Stunden auf 130°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 33 g (66%) eines farblosen Polymers werden erhalten.

GPC: Mn = 8000, Mw = 9100, Polydispersität = 1,14

Beispiel C2. Polymerisation von Styrol, unter Verwendung von Verbindung 102 (erfinderisch)

50 ml Styrol und 0,0087 Mol/l Verbindung 102 werden unter Argon 6 Stunden auf 130°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 37,5 g (75%) eines farblosen Polymers werden erhalten.

GPC: Mn = 48400, Mw = 67200, Polydispersität = 1,39 Homopolymerisation mit Nitroxid + Benzoylperoxid (BPO)

Beispiel C3. Polymerisation von Styrol, unter Verwendung von Nitroxid aus Beispiel A2 + (BPO)

50 ml Styrol, 0,0087 Mol/l Nitroxid (aus Beispiel 2) und 0,0069 Mol/l BPO werden unter Argon 6 Stunden auf 120°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 27,5 g (55%) eines farblosen Polymers werden erhalten.
GPC: Mn = 48100, Mw = 61500, Polydispersität = 1,28

Beispiel C4. Polymerisation von Styrol, unter Verwendung von Nitroxid aus Beispiel A2 + BPO

100 ml Styrol, 0,087 Mol/l Nitroxid (aus Beispiel 2) und 0,069 Mol/l BPO werden unter Argon 6 Stunden auf 120°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 35 g (35%) eines farblosen Polymers werden erhalten.
GPC: Mn = 6200, Mw = 7000, Polydispersität = 1,13

Beispiel C5. Polymerisation von Styrol, unter Verwendung von Nitroxid aus Beispiel A26 + BPO

50 ml Styrol, 0,087 Mol/l Nitroxid (aus Beispiel 26) und 0,069 Mol/l BPO werden unter Argon 6 Stunden auf 130°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 39 g (78%) eines farblosen Polymers werden erhalten.
GPC: Mn = 9000, Mw = 10600, Polydispersität = 1,18

Beispiel C6. Polymerisation von Styrol, unter Verwendung von Nitroxid von Beispiel A26 + BPO

50 ml Styrol, 0,0087 Mol/l Nitroxid (aus Beispiel 26) und 0,0069 Mol/l BPO werden unter Argon 6 Stunden auf 130°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. 40 g (80%) eines farblosen Polymers werden erhalten.
GPC: Mn = 50600, Mw = 72000, Polydispersität = 1,43

Beispiel C7. Copolymerisation von Styrol/Styrol

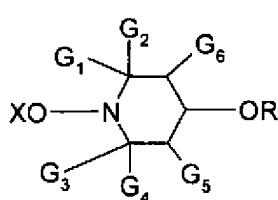
5 ml Polystyrol aus Beispiel 4 und 5 g Styrol werden unter Argon 6 Stunden auf 130°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. Ein farbloses Polymer wird erhalten.
GPC: Mn = 9500, Mw = 12000, Polydispersität = 1,27

Beispiel C8. Copolymerisation von Styrol/n-Butylacrylat

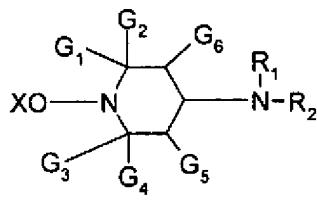
5 ml Polystyrol aus Beispiel 04 und 5 g n-Butylacrylat werden unter Argon 6 Stunden auf 130°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf 80°C abgekühlt und das verbleibende Monomer wird durch Verdampfen unter Hochvakuum entfernt. Ein farbloses Polymer wird erhalten.
GPC: Mn = 8200, Mw = 9700, Polydispersität = 1,18

Patentansprüche

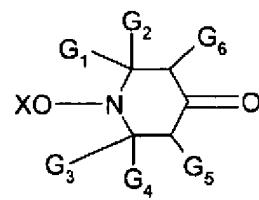
1. Verbindungen oder Gemische von Verbindungen nach einer der Formeln A, B oder O



A



B



O

worin

G_1 , G_2 , G_3 und G_4 unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen oder G_1 und G_2 zusammen und G_3 und G_4 zusammen oder G_1 und G_2 zusammen oder G_3 und G_4 zusammen Pentamethylen darstellen; mit der Massgabe dass mindestens einer dieser Reste von Methyl verschieden ist;

G_5 und G_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen;

R Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest von einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, von einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder von einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt,

R_1 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt;

R_2 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, unsubstituiert oder mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe substituiert, darstellt, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CO-Z$ oder $-CONH-Z$ darstellt, wobei Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt,

X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-CH_2$ -Phenyl, CH_3CH -Phenyl, $(CH_3)_2C$ -Phenyl, $(C_5-C_6$ -Cycloalkyl) $_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-C_4$ -Alkyl) $CR_{20}-C(O)$ -Phenyl, $(C_1-C_4$ -Alkyl) $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkyl- $CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)$ -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkyl- $CR_{20}-C(O)-N-Di(C_1-C_4)$ -alkyl, (C_1-C_4) -Alkyl- $CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_4)$ -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkyl- $CR_{20}-C(O)-NH_2$, worin

R_{20} Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl darstellt.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin G_6 Wasserstoff darstellt und G_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt.

3. Verbindung nach Anspruch 1, worin G_1 , G_2 , G_3 und G_4 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl darstellen.

4. Verbindung nach Anspruch 1, worin G_1 und G_3 Methyl darstellen und G_2 und G_4 Ethyl oder Propyl darstellen.

5. Verbindung nach Anspruch 1, worin G_1 und G_2 Methyl darstellen und G_3 und G_4 Ethyl oder Propyl darstellen.

6. Verbindung nach Anspruch 1, worin

R Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl oder einen einwertigen Rest von einer aliphatischen Carbonsäure darstellt;

R_1 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_7 - C_8 -Aralkyl, C_2 - C_{18} -Alkanoyl, C_3 - C_5 -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt;

R_2 C_1 - C_{18} -Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CO-Z$ darstellt, wobei Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt.

7. Verbindung nach Anspruch 1, worin

G_6 Wasserstoff darstellt, und

G_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt;

G_1 und G_3 Methyl darstellen und G_2 und G_4 Ethyl oder Propyl darstellen oder G_1 und G_2 Methyl darstellen und G_3 und G_4 Ethyl oder Propyl darstellen.

8. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und

b) ein 1-Alkoxy polyalkylpiperidinderivat, das ein Strukturelement der Formeln A, B oder O wie in Anspruch 1 definiert, enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acryl-

säureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylsäureestern, (Meth)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden oder Vinylidenhalogeniden.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Isopren, 1,3-Butadien, alpha-C₈-C₁₈-Alken, Styrol, alpha-Methylstyrol, p-Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel CH₂=C(Ra)-(C=Z)-Rb darstellt, worin Ra Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl darstellt, Rb NH₂, O-(Me⁺), Glycidyl, unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₁₀₀-Alkoxy, das durch mindestens ein N- und/oder O-Atom unterbrochen ist, oder Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈-Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₁₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₁₈-alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C₁-C₁₈-Alkylamino oder Hydroxysubstituiertes Di(C₁-C₁₈-alkyl)amino, -O-CH₂-CH₂-N<sup>+(CH₃)₂An⁻ darstellt;
 An⁻ ein Anion einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt;
 Me ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion darstellt;
 Z Sauerstoff oder Schwefel darstellt.</sup>

11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei Ra Wasserstoff oder Methyl darstellt, Rb NH₂, Glycidyl, unsubstituiertes oder mit Hydroxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, Hydroxysubstituiertes C₁-C₄-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C₁-C₄-alkyl)amino darstellt und Z Sauerstoff darstellt.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer Styrol, Methacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Glycidylacrylate, Methyl-(meth)acrylat, Ethyl-(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylate, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid oder Dimethylaminopropylmethacrylamid darstellt.

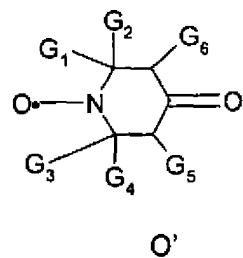
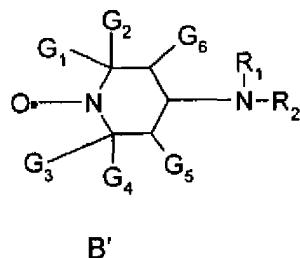
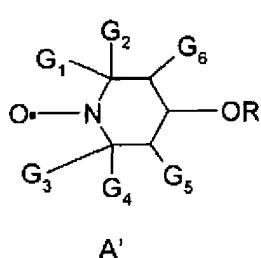
13. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei die Starterverbindung in einer Menge von 0,01 Mol-% bis 30 Mol-%, bezogen auf das Monomer oder Monomergemisch, vorliegt.

14. Verfahren zum Herstellen eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block- oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomeren/Oligomeren in Anwesenheit einer Starterverbindung, die ein Strukturelement der Formel A, B oder O nach Anspruch 1 enthält, unter Reaktionsbedingungen, die die Spaltung der O-C-Bindung unter Bildung von zwei freien Radikalen bewirken können, umfasst, wobei das Radikal •X eine Polymerisation starten kann.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Spaltung der O-C-Bindung durch Ultraschallbehandlung, Erhitzen oder Aussetzen elektromagnetischer Strahlung im Bereich von gamma-Strahlung bis Mikrowellen bewirkt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Spaltung der O-C-Bindung durch Erwärmen bewirkt wird und bei einer Temperatur zwischen 50°C und 160°C stattfindet.

17. 1-Oxypolyalkylpiperidinderivat, das ein Strukturelement der Formeln A', B' oder O'



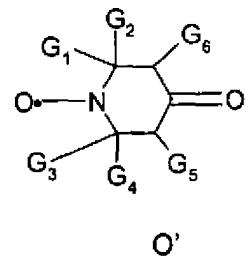
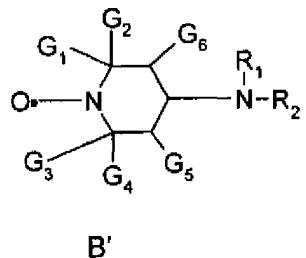
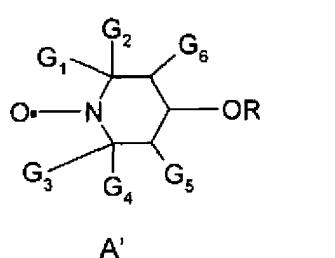
enthält,

worin die Reste G₁-G₆, R, R₁ und R₂ wie in Anspruch 1 definiert sind mit der Massgabe, dass die folgenden Verbindungen ausgeschlossen sind:

2,4,6-Trimethyl-4-oxo-6-isobutylpiperidin-1-oxyl,
 2,6-Diethyl-2,6-dimethyl-4-oxo-piperdin-1-oxyl,
 4-Oxo-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperdin-1-oxyl,

4-Hydroxy-2,6-diethyl-2,6-dimethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Acetoxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl,
 4-Benzoyl-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl,
 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-methyl carbamoyloxy piperidin-1-oxyl,
 4-Benzyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl und
 4-Hydroxy-2,6-diethyl-2,3,6,-trimethyl-piperdin-1-oxyl

18. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend
 a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und
 b) eine Verbindung der Formeln A', B oder O'



worin die Reste G₁-G₆, R, R₁ und R₂ wie in Anspruch 1 definiert sind und
 c) einen radikalischen Starter X wie in Anspruch 1 definiert, der eine Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren starten kann.

19. Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer/Oligomer, das Unterziehen einer Zusammensetzung nach Anspruch 18 Wärme oder aktivischer Strahlung umfasst.

20. Verwendung eines 1-Alkoxy polyalkylpiperidinderivats gemäss Anspruch 1 für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Oligomeren.

Es folgen keine Zeichnungen