

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 21.03.01.

30) Priorité : 22.03.00 EP 00810246.

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.09.01 Bulletin 01/39.

56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71) Demandeur(s) : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOL-
DING INC — CH.

72) Inventeur(s) : NESVADBA PETER, ZINK MARIE
ODILE et KRAMER ANDREAS.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET LEPEUDRY.

54) DERIVES DE 2,2,6,6-DIETHYL-DIMETHYL-1-ALCOXYPIPERIDINES ET 1-OXYDES CORRESPONDANTS.

57) La présente invention concerne certains dérivés de 1-alcoxy-2, 2-diéthyl-6, 6-diméthylpipéridines et de 1-alcoxy-2, 6-diéthyl-2, 3, 6-triméthylpipéridines substituées en position 4 par un atome d'oxygène ou d'azote; une composition polymérisable comprenant a) au moins un monomère à insaturation éthylénique et b) lesdits dérivés de pipéridine. D'autres aspects de la présente invention concernent un procédé de polymérisation de monomères à insaturation éthylénique et l'utilisation de dérivés de 1-alcoxy-2, 2-diéthyl-6, 6-diméthylpipéridines et de 1-alcoxy-2, 6-diéthyl-2, 3, 6-triméthylpipéridines substituées en position 4 par un atome d'oxygène ou d'azote pour une polymérisation contrôlée. Les intermédiaires N-oxyle, des compositions des dérivés N-oxyle avec des monomères à insaturation éthylénique et un amorceur de radicaux libres, ainsi qu'un procédé de polymérisation sont aussi des objets de la présente invention.



La présente invention concerne certains dérivés de 1-alcoxy-2,2-diéthyl-6,6-diméthylpipéridines et de 1-alcoxy-2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridines substituées en position 4 par un atome d'oxygène ou d'azote; une composition polymérisable comprenant a) au moins un monomère à insaturation éthylénique et b) lesdits dérivés de pipéridine. D'autres aspects de la présente invention concernent un procédé de polymérisation de monomères à insaturation éthylénique et l'utilisation de dérivés de 1-alcoxy-2,2-diéthyl-6,6-diméthylpipéridines et de 1-alcoxy-2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridines substituées en position 4 par un atome d'oxygène ou d'azote pour une polymérisation contrôlée. Les intermédiaires N-oxyle, des compositions des dérivés N-oxyle avec des monomères à insaturation éthylénique et un amorceur de radicaux libres, ainsi qu'un procédé de polymérisation sont aussi des objets de la présente invention.

Les composés de la présente invention donnent des résines polymères ayant une faible polydispersité. Le procédé de polymérisation progresse avec un bon rendement de conversion des monomères en polymères. Cette invention concerne en particulier des procédés de polymérisation faisant intervenir des radicaux libres stables qui donnent des homopolymères, des copolymères statistiques, des copolymères à blocs, des copolymères multiblocs, des copolymères greffés et analogues, à des vitesses de polymérisation accrues et avec de meilleurs taux de conversion des monomères en polymères.

Le document de brevet US-A-4 581 429 de Solomon et coll., délivré le 8 avril 1986, décrit un procédé de polymérisation radicalaire qui contrôle la croissance des chaînes de polymère pour produire des homopolymères et des copolymères, y compris des copolymères à blocs et des copolymères greffés, à chaîne courte ou oligomères. Le procédé utilise un amorceur de formule (partielle) $R'R''N-O-X$, dans laquelle X est un radical libre capable de polymériser des monomères insaturés. Les réactions ont de façon caractéristique des taux de conversion faibles. Les groupes radicalaires $R'R''N-O\cdot$ cités de façon spécifique dérivent de la 1,1,3,3-tétraéthylisoindoline, de la 1,1,3,3-tétrapropylisoindoline, de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, de la 2,2,5,5-tétraméthylpyrrolidine ou de la di-t-butylamine. Cependant, les composés suggérés ne satisfont pas à toutes les exigences. En particulier, la polymérisation d'acrylates ne progresse pas assez rapidement et/ou le taux de conversion des monomères en polymères n'a pas le niveau désiré.

On a publié récemment d'autres essais de mise au point de nouveaux

régulateurs de polymérisation. Les documents de brevet WO 98/4408 et WO 98/30601 décrivent des composés hétérocycliques appropriés pour des procédés de polymérisation contrôlée. Le document de brevet WO 98/13392 décrit des alcoxyamines à chaîne ouverte qui dérivent du gaz NO ou de composés nitroso.

5 Le document de brevet GB 2 335 190 décrit des régulateurs/amorceurs de polymérisation à base de 2,2,6,6-tétraalkylpipéridine, dans lesquels les groupes alkyle ont de 1 à 6 atomes de carbone et au moins un groupe est différent du groupe méthyle.

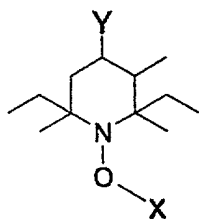
10 On a maintenant trouvé que, parmi les 2,2,6,6-tétraalkylpipéridines décrites de manière générique dans le document de brevet GB 2 335 190, les dérivés de 1-alcoxy-2,2-diéthyl-6,6-diméthylpipéridines et de 1-alcoxy-2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridines, substituées en position 4 par un atome d'oxygène ou d'azote qui est lui-même substitué, sont particulièrement intéressants.

15 Le schéma de substitution particulier en position 2 et 6 du cycle pipéridine permet d'obtenir des taux de conversion élevés des monomères en polymères en peu de temps et des polydispersités faibles, en général inférieures à 2. On obtient des taux de conversion élevés des monomères en polymères même avec des acrylates comme l'acrylate d'éthyle ou de butyle. La température nécessaire pour l'obtention en peu de temps de taux de conversion élevés peut être par exemple de
20 seulement 120°C.

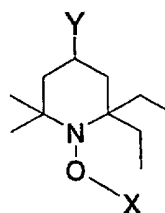
Les composés présentent une activité d'amorçage/régulation inchangée même après un stockage à des températures élevées comme, par exemple, celles utilisées dans des essais de stabilité classiques.

25 L'atome d'oxygène ou d'azote en position 4 du cycle pipéridine permet diverses substitutions. Ce fait peut être utilisé par exemple pour l'ajustement de propriétés secondaires comme la polarité du composé et donc sa compatibilité avec le mélange de monomères, d'oligomères et de polymères, ou encore sa volatilité.

Un objet de la présente invention est constitué par un composé selon la formule Ia ou IIa



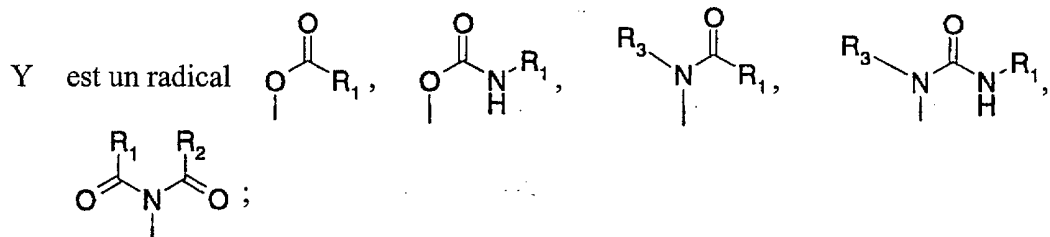
(Ia)



(IIa)

30

où



- R₁ est un atome d'hydrogène ou un reste -COOH; -COO(alkyle en C₁-C₄); -COO-phényle; -COO-benzyle; alcoxy en C₁-C₈; alkyle en C₁-C₁₈; alcényle en C₂-C₄; alkyle en C₁-C₁₈ ou alcényle en C₂-C₄ substitué par OH, -COOH, -COO(alkyle en C₁-C₄); alkyle en C₂-C₁₈ pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène; cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle non substitué; ou cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle substitué par alkyle en C₁-C₄, -COOH ou -COO-(alkyle en C₁-C₄);
- R₂ est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₁₈, ou R₁ et R₂ forment ensemble, avec l'atome d'azote, un cycle de 5 chaînons qui peut avoir une liaison insaturée ou être condensé avec un cycle benzène;
- R₃ est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₁₈; et
- X est choisi dans le groupe constitué par les restes 3-cycloalcényle en C₅-C₁₂, -CH₂-phényle, CH₃CH-phényle, (CH₃)₂C-phényle, (cycloalkyle en C₅-C₆)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-phényle, (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-(alcoxy en C₁-C₄), (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-(alkyle en C₁-C₄), (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-N-di(alkyle en C₁-C₄), (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-NH(alkyle en C₁-C₄), (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-NH₂, où R₂₀ est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄; à condition que le benzoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle soit exclu.

Un reste alkyle en C₁-C₁₈ peut être linéaire ou ramifié. Des exemples sont les restes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, 2-butyle, isobutyle, t-butyle, pentyle, 2-pentyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, t-octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle et octadécyle.

Des exemples de restes alkyle en C₂-C₁₈ interrompus par -O- sont, par exemple, les restes 3-oxapentyle, 4-oxaheptyle, 3,6-dioxaoctyle, 4,7-dioxadécyle, 4,9-dioxadodécyle, 3,6,9-trioxaundécyle et 4,7,10-trioxatridécyle.

Un reste alkyle substitué par un groupe -COOH est par exemple CH₂-COOH, CH₂-CH₂-COOH, (CH₂)₃-COOH ou CH₂-CHCOOH-CH₂-CH₃.

Des exemples de restes alcoxy ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone sont les restes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy,


pentylxy, isopentylxy, hexylxy, heptylxy ou octylxy.

Un reste alcényle en C₂-C₄ est par exemple un reste éthényle, propényle ou butényle, de préférence éthényle ou -C(CH₃)=CH₂.

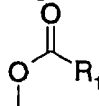
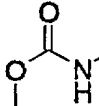
Un reste cyclohexyle substitué par COOH est par exemple un reste
5 d'acide cyclohexanecarboxylique.

Un reste phényle substitué par COOH est par exemple un reste d'acide benzoïque.

Un reste phényle substitué par alkyle en C₁-C₄ est par exemple un reste de toluène ou de xylène.

10 X est de préférence un reste -CH₂-phényle, CH₃CH-phényle,  (3-cyclohexényle) ou (CH₃)₂C-phényle.

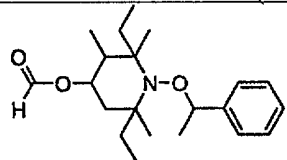
X est de façon plus préférable un reste.

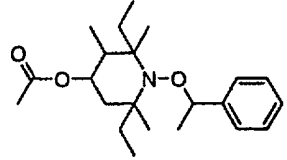
Des composés préférés sont ceux de formule Ia ou IIa dans lesquels Y est un radical de formule  ou  et R₁ a la signification indiquée ci-

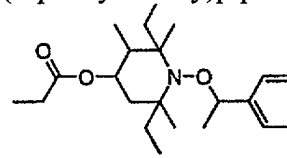
15 dessus.

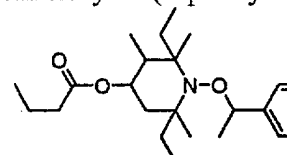
Les composés individuels suivants sont particulièrement préférés.

Composés selon la formule (Ia)

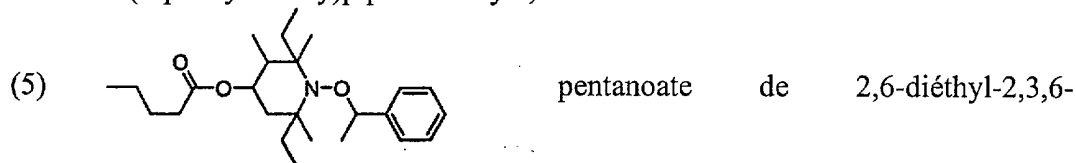
(1)  formiate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

20 (2)  acétate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-
(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

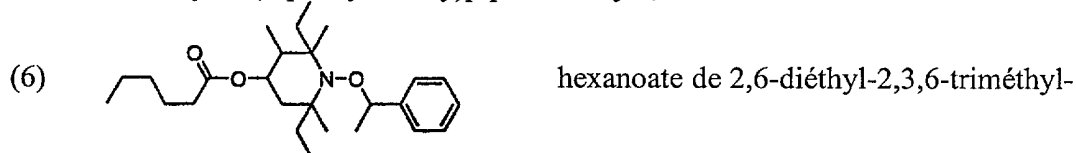
(3)  propionate de 2,6-diéthyl-2,3,6-
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

(4)  butyrate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-

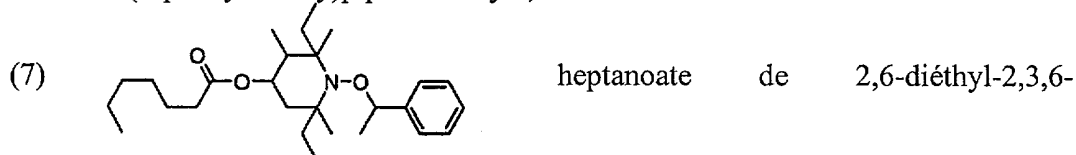
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



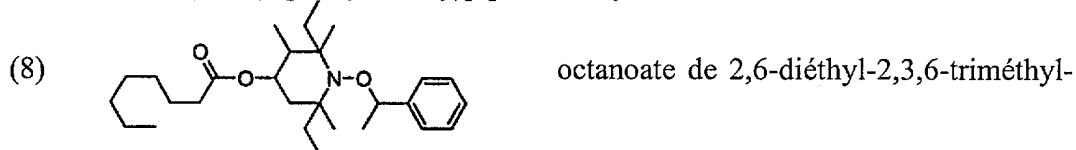
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



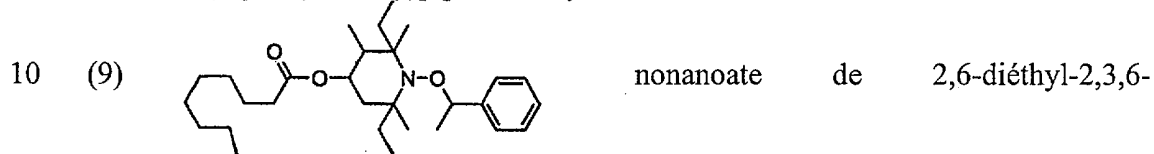
5 1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



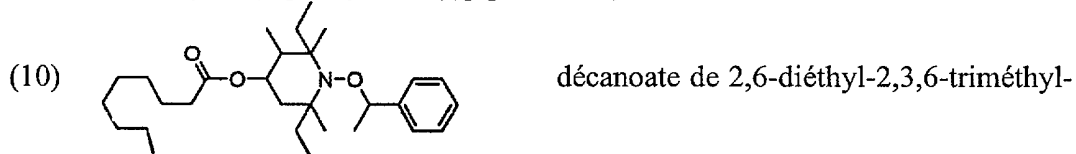
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



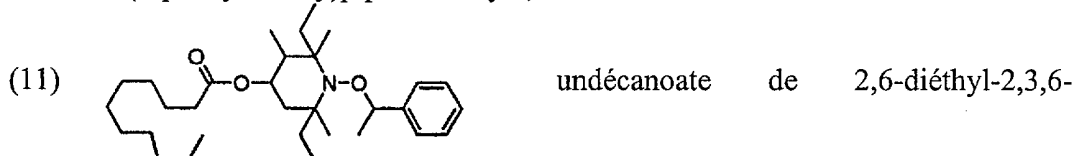
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



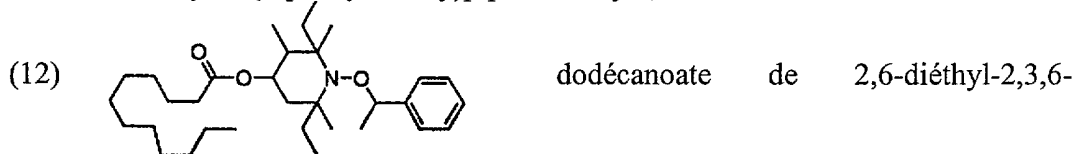
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



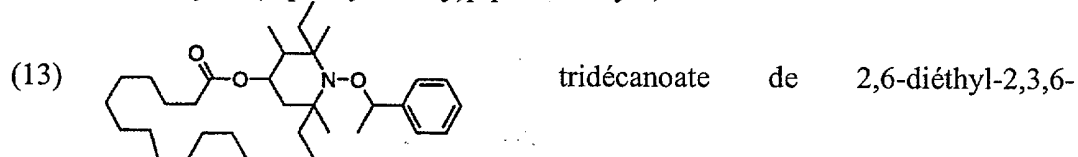
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



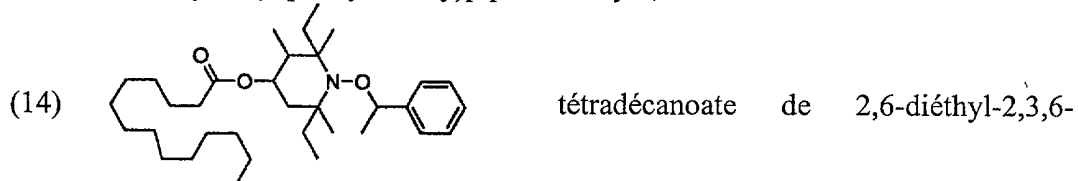
15 triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

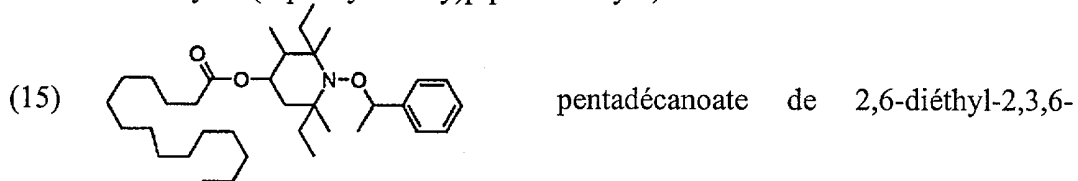


triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

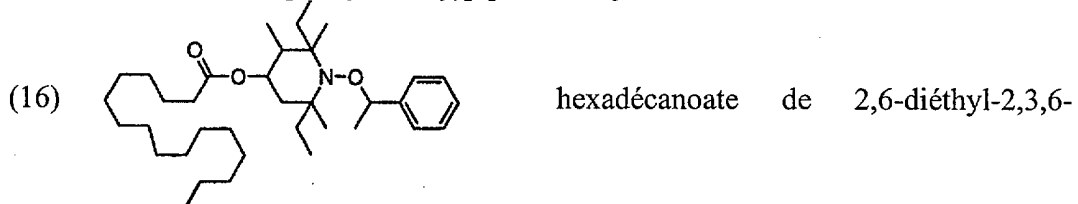


5

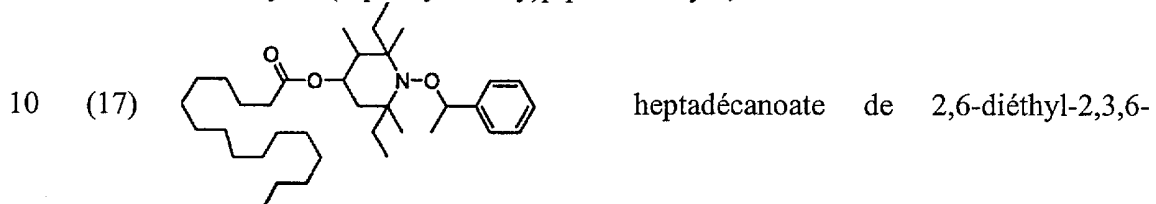
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



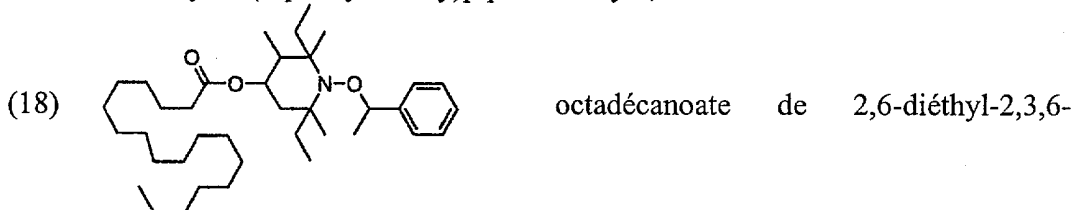
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



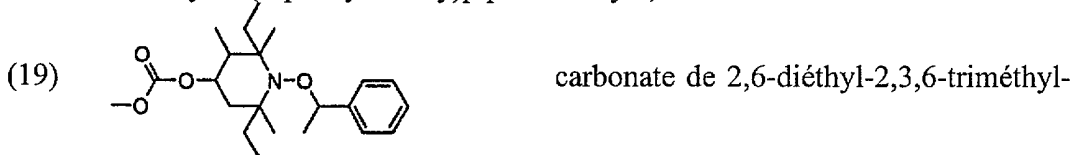
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

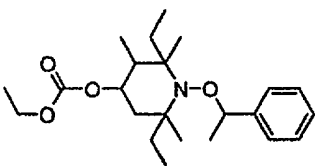
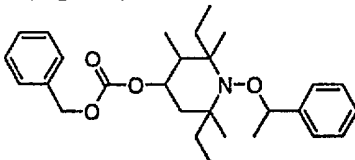
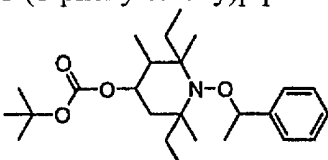
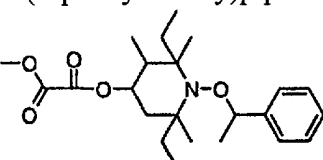
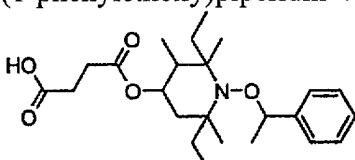
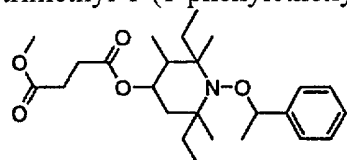
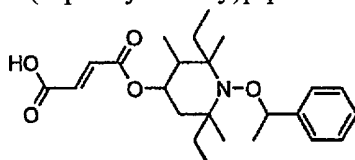
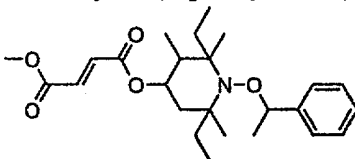


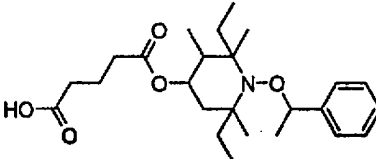
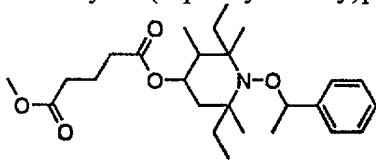
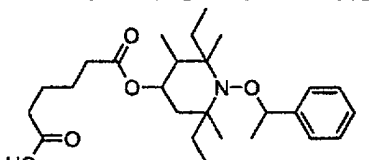
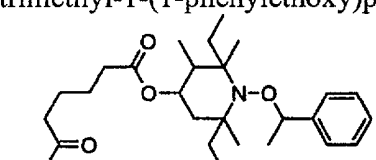
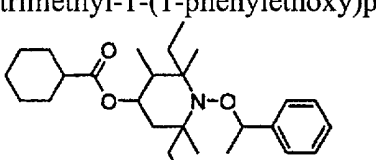
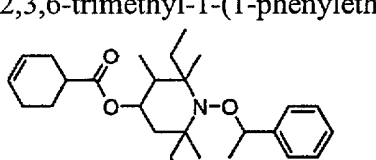
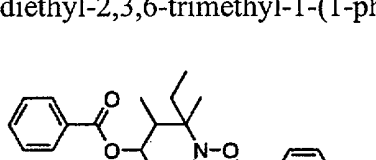
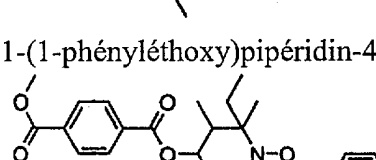
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



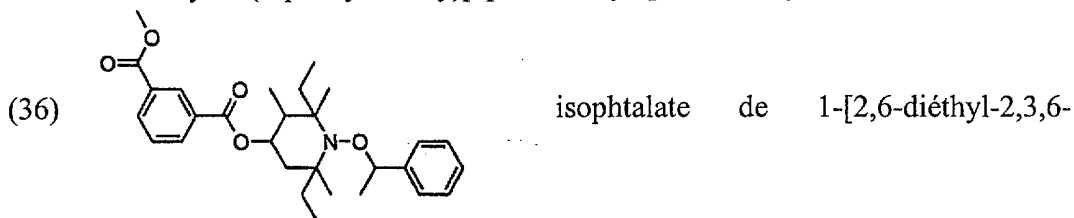
15

1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;

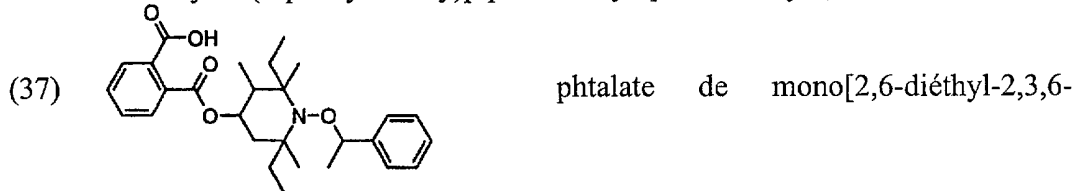
- (20)  carbonate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et d'éthyle;
- (21)  carbonate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de benzyle;
- 5 (22)  carbonate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de tert-butyle;
- (23)  oxalate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-
(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (24)  monoester de [2,6-diéthyl-2,3,6-
10 triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide succinique;
- (25)  succinate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (26)  monoester de [2,6-diéthyl-2,3,6-
15 triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide but-2-ènedioïque;
- (27)  but-2-ènedioate de 2,6-diéthyl-2,3,6-
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;

- (28)  monoester de [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide pentanedioïque;
- (29)  pentanedioate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- 5 (30)  monoester de [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide hexanedioïque;
- (31)  hexanedioate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (32)  cyclohexanecarboxylate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 (33)  cyclohex-3-èncarboxylate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (34)  benzoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 15 (35)  téréphthalate de 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle];

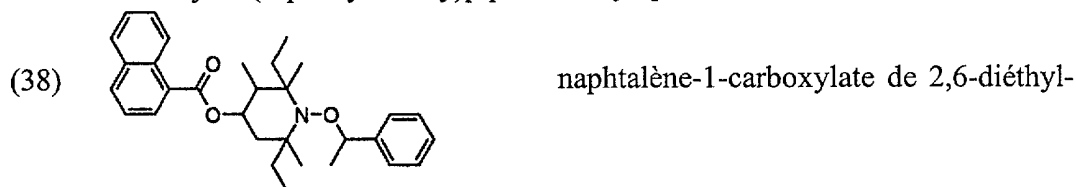
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] et 4-méthyle;



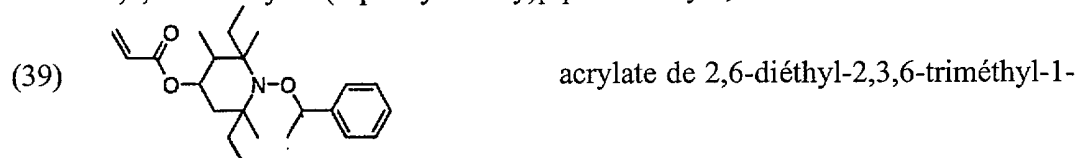
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] et 3-méthyle;



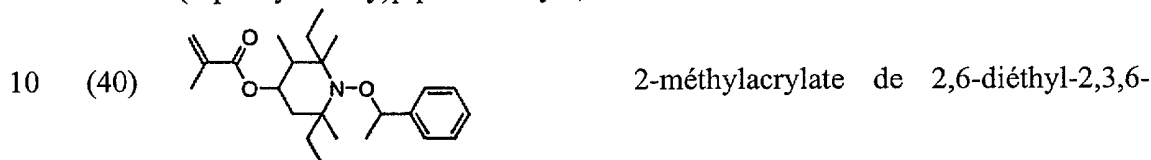
5 triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle];



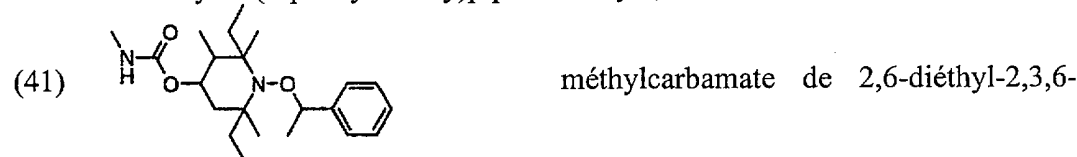
2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



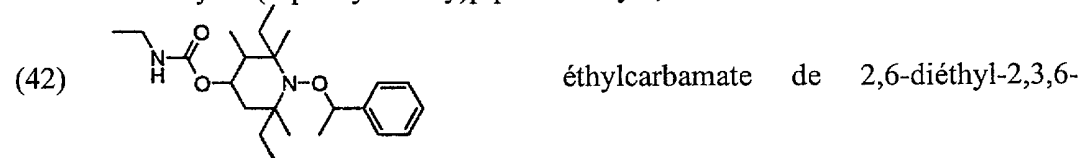
(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



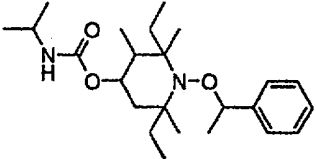
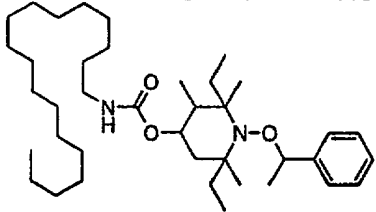
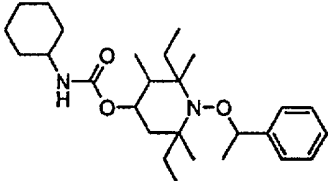
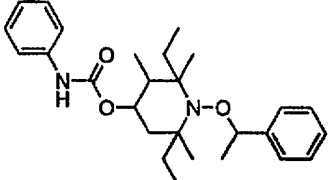
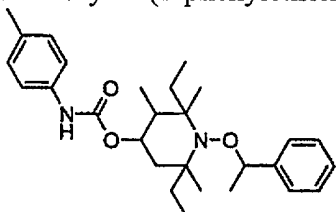
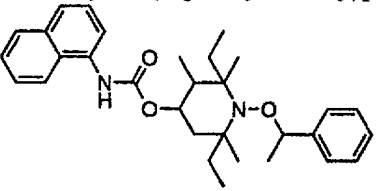
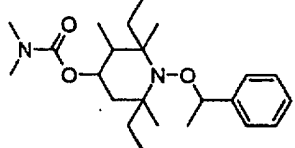
triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

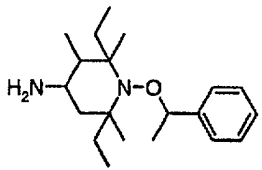
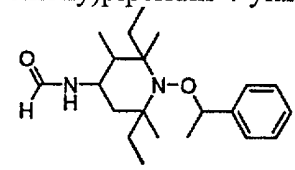
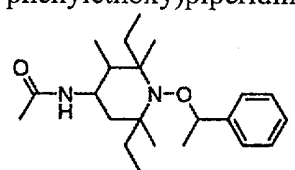
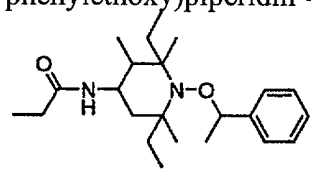
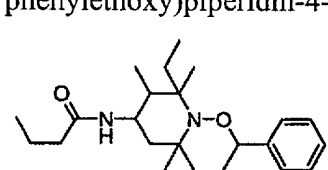
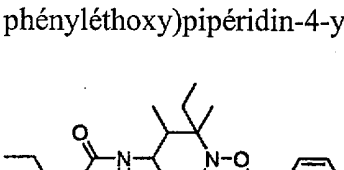
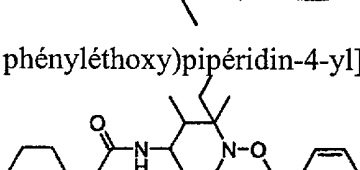
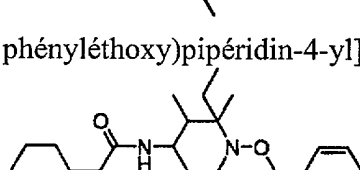


triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

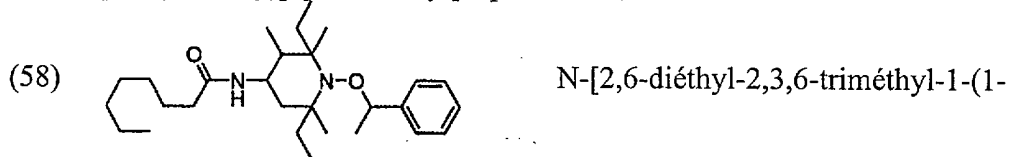


15 triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

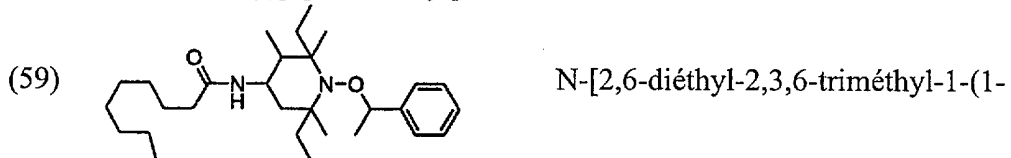
- (43)  isopropylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (44)  octadécylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 5 (45)  cyclohexylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (46)  phénylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (47)  p-tolylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 (48)  naphtalène-1-ylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (49)  diméthylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

- (50)  2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-ylamine;
- (51)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]formamide;
- 5 (52)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acétamide;
- (53)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]propionamide;
- (54)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]butyramide;
- 10 (55)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentanamide;
- (56)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]hexanamide;
- 15 (57)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-

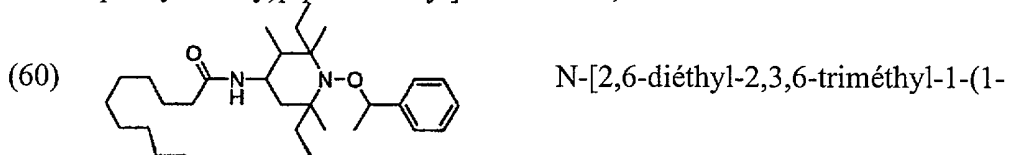
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]heptanamide;



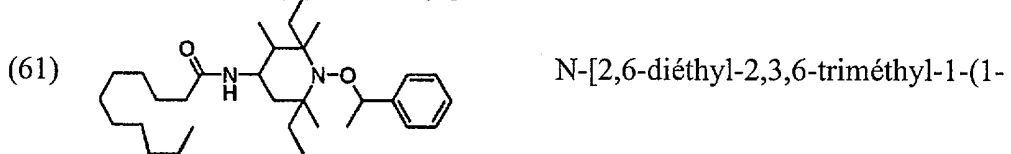
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]octanamide;



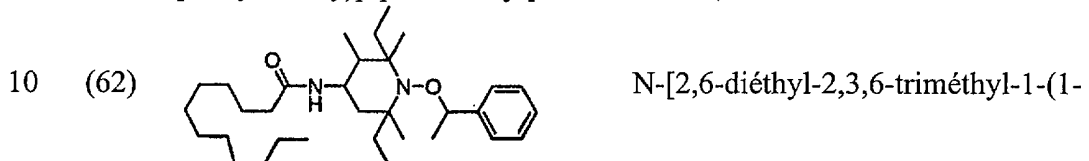
5 phényléthoxy)pipéridin-4-yl]nonanamide;



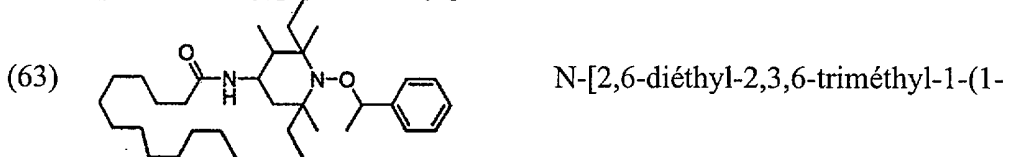
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]décaneamide;



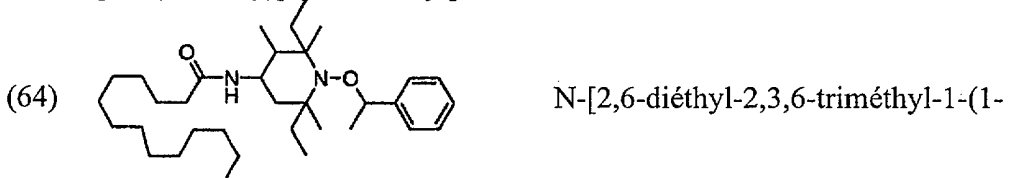
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]undécaneamide;



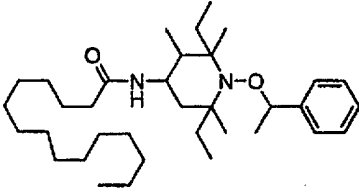
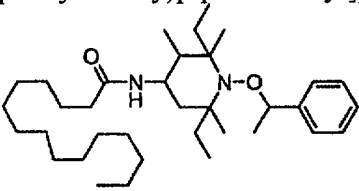
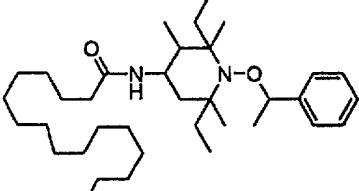
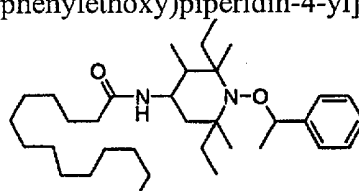
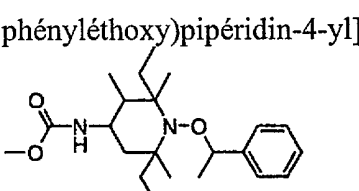
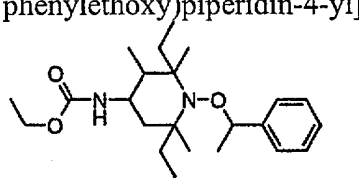
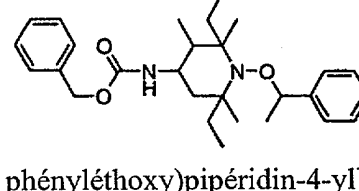
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]dodécaneamide;

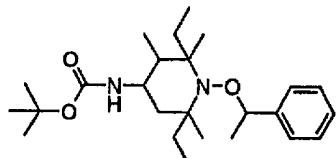
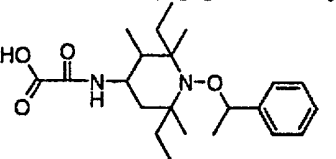
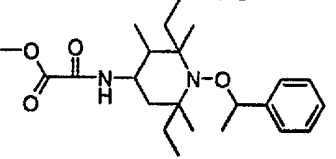
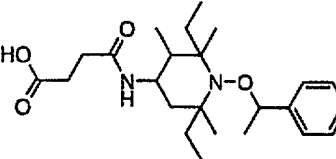
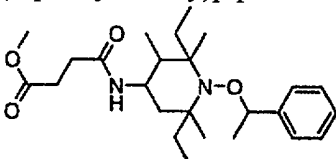
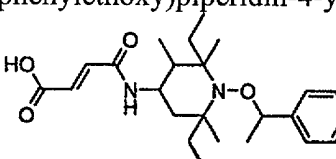
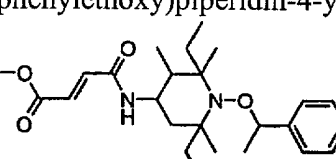
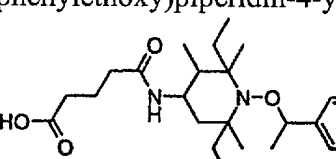


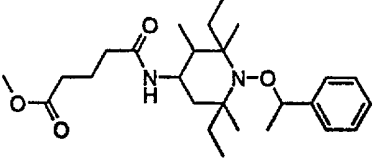
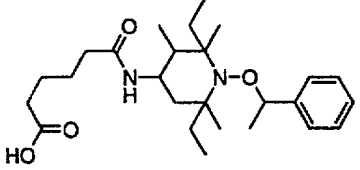
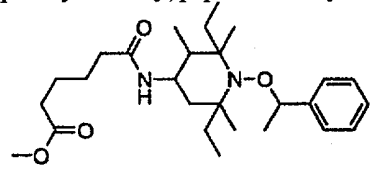
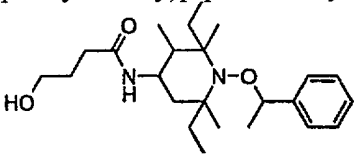
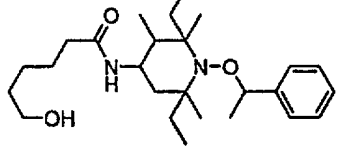
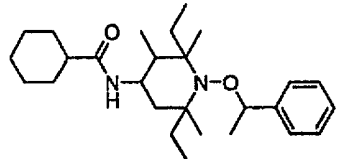
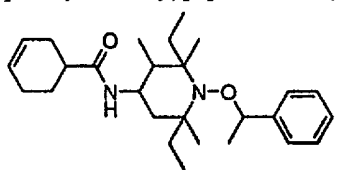
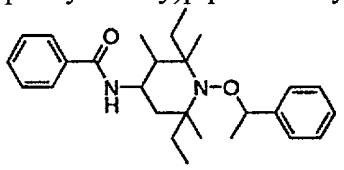
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]tridécaneamide;

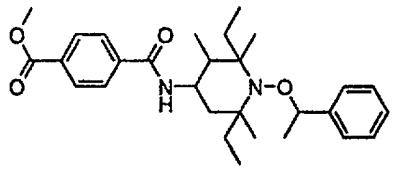
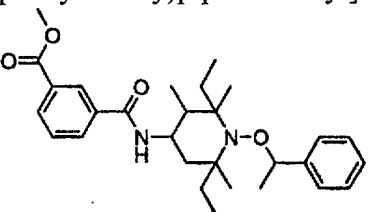
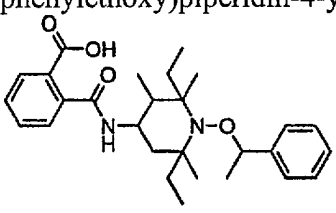
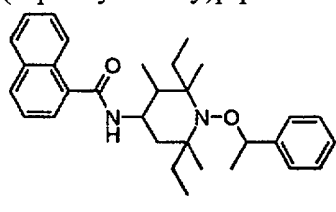
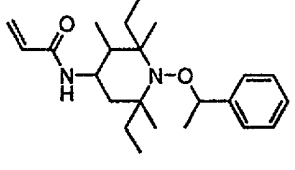
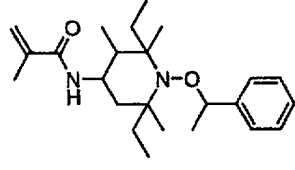
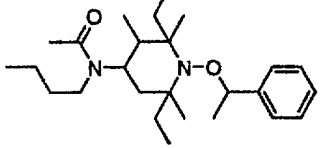


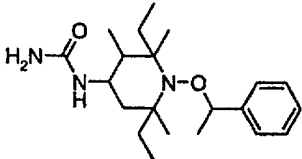
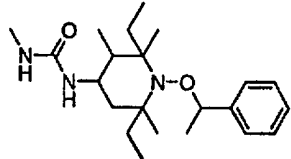
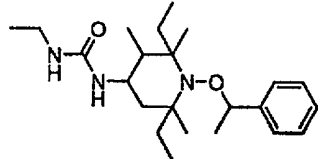
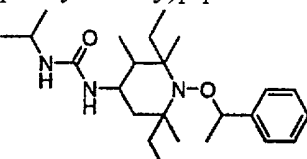
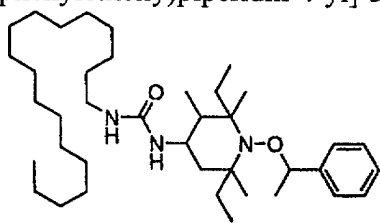
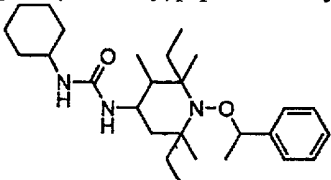
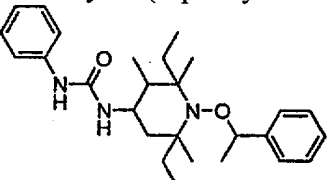
15 phényléthoxy)pipéridin-4-yl]tétradécaneamide;

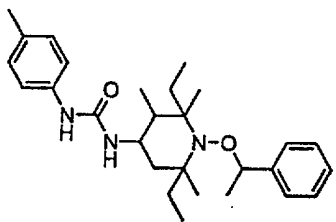
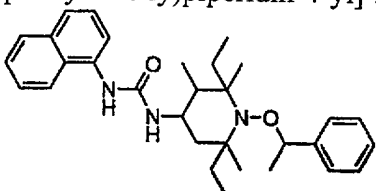
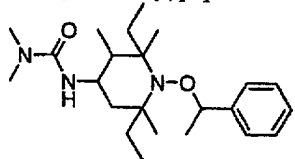
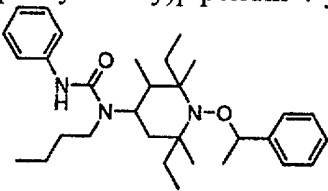
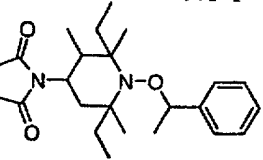
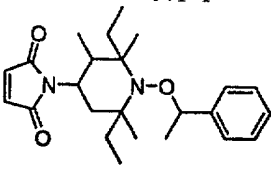
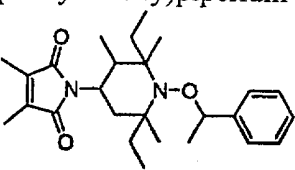
- (65)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentadécanamide;
- (66)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]hexadécanamide;
- 5 (67)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]heptadécanamide;
- (68)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]octadécanamide;
- (69)  [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de méthyle;
- 10 (70)  [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate d'éthyle;
- (71)  [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de benzyle;

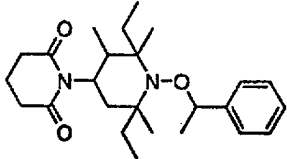
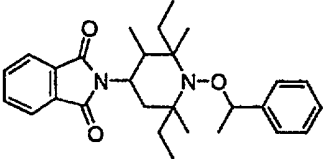
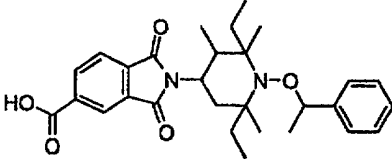
- (72)  [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de tert-butyle;
- (73)  acide N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-
(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]oxamique;
- 5 (74)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]oxamate de méthyle;
- (75)  l'acide N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-
(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]succinamique;
- (76)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]succinamate de méthyle;
- 10 (77)  acide 3-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acrylique;
- (78)  3-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acrylate de méthyle;
- 15 (79)  acide 4-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]butyrique;

- (80)  4-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]butyrate de méthyle;
- (81)  acide 5-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]pentanoïque;
- 5 (82)  5-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]pentanoate de méthyle;
- (83)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-4-hydroxybutyramide;
- (84)  [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide 6-hydroxyhexanoïque;
- 10 (85)  [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide cyclohexanecarboxylique;
- (86)  [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide cyclohex-3-ène-carboxylique;
- 15 (87)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]benzamide;

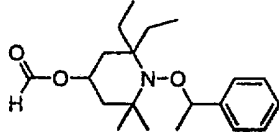
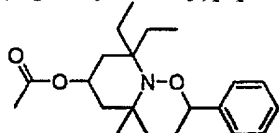
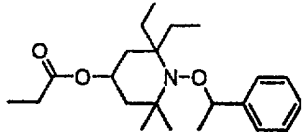
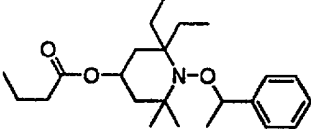
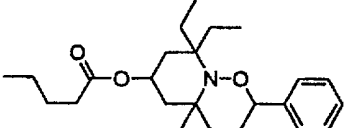
- (88)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]téréphthalamate de méthyle;
- (89)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]isophtalamate de méthyle;
- 5 (90)  acide N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-
(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]phtalamique;
- (91)  [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide naphthalène-1-carboxylique;
- (92)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acrylamide;
- 10 (93)  N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-2-méthylacrylamide;
- (94)  N-butyl-N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acétamide

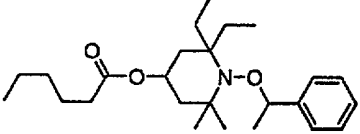
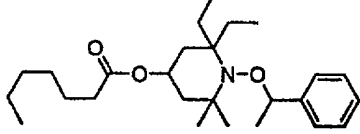
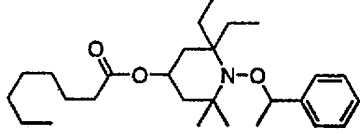
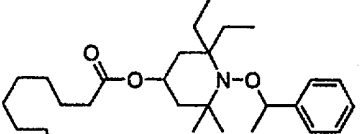
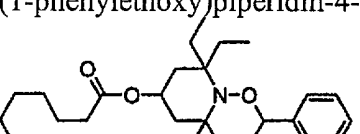
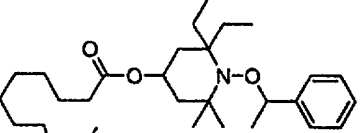
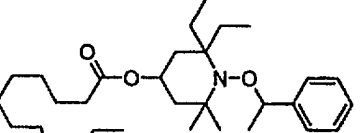
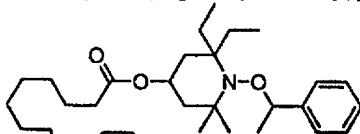
- (95)  [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]urée;
- (96)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-méthylurée;
- 5 (97)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-éthylurée;
- (98)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-isopropylurée;
- (99)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-octadécylurée;
- 10 (100)  1-cyclohexyl-3-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]urée;
- (101)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-phénylurée;

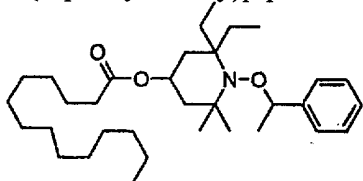
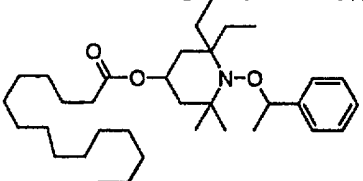
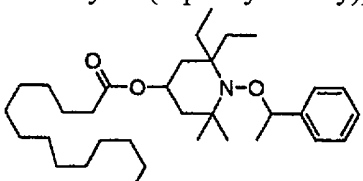
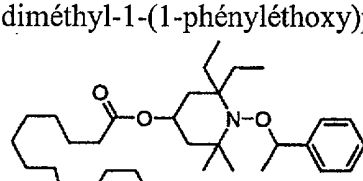
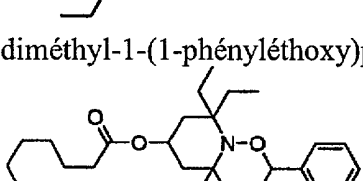
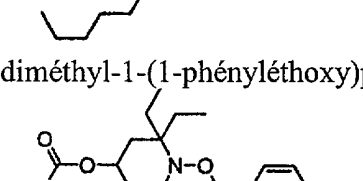
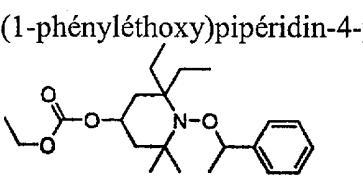
- (102)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-p-tolylurée;
- (103)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-naphtalène-1-ylurée;
- 5 (104)  3-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-1,1-diméthylurée;
- (105)  1-butyl-1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-
(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-phénylurée;
- (106)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pyrrolidine-2,5-dione;
- 10 (107)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pyrrole-2,5-dione;
- (108)  1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3,4-diméthylpyrrole-2,5-dione;

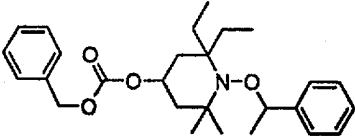
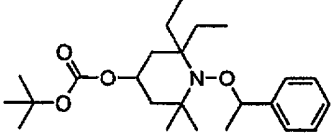
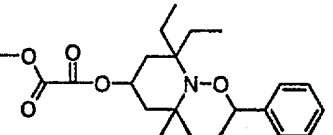
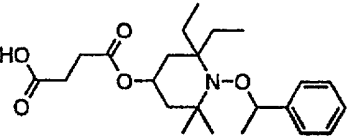
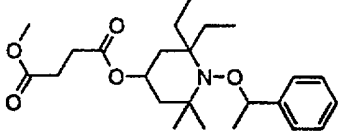
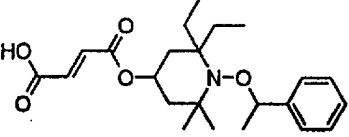
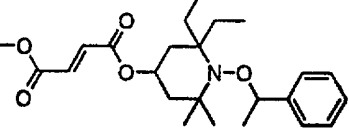
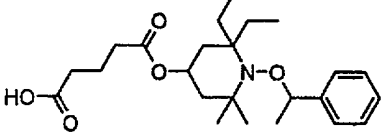
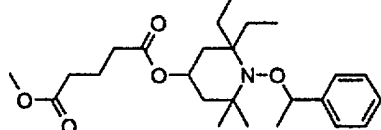
- (109)  2',6'-diéthyl-2',3',6'-triméthyl-1'-(1-phényléthoxy)-[1,4']bipipéridinyl-2,6-dione;
- (110)  2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]isoindole-1,3-dione;
- 5 (111)  acide 2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-isoindole-5-carboxylique.

On préfère aussi particulièrement les composés suivants correspondant à la formule (IIa):

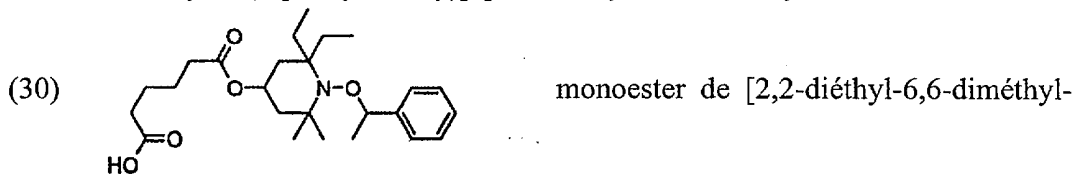
- 10 (1)  formiate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (2)  acétate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 15 (3)  propionate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (4)  butyrate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (5)  pentanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-

- 1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (6)  hexanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-
- (1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (7)  heptanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-
- 5 1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (8)  octanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-
- (1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (9)  nonanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-
- (1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 (10)  décanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-
- (1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (11)  undécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-
- diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle,
- 15 (12)  dodécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-
- diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (13)  tridécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-

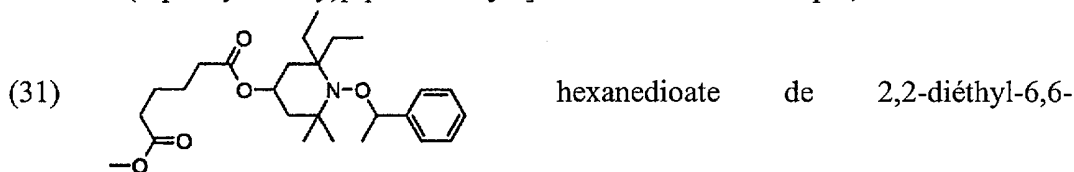
- 1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (14)  tétradécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (15)  pentadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 5 diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (16)  hexadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (17)  heptadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 (18)  octadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (19)  carbonate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (20)  carbonate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et d'éthyle;
- 15

- (21)  carbonate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de benzyle;
- (22)  carbonate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de tert-butyle;
- 5 (23)  oxalate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (24)  monoester de [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide succinique;
- (25)  succinate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- 10 (26)  monoester de [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide but-2-ènedioïque;
- (27)  but-2-ènedioate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- 15 (28)  monoester de [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide pentanedioïque;
- (29)  pentanedioate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;

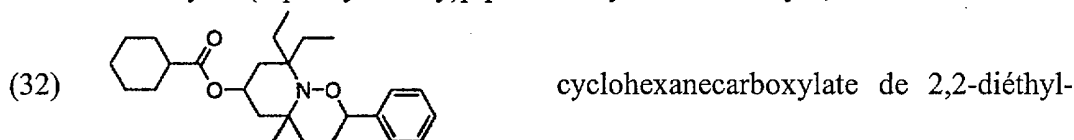
diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;



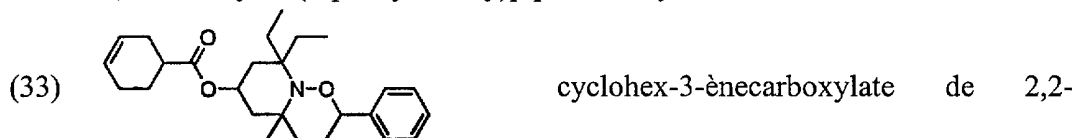
1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide hexanedioïque;



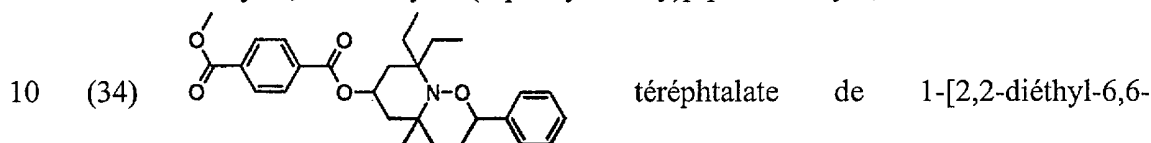
5 diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;



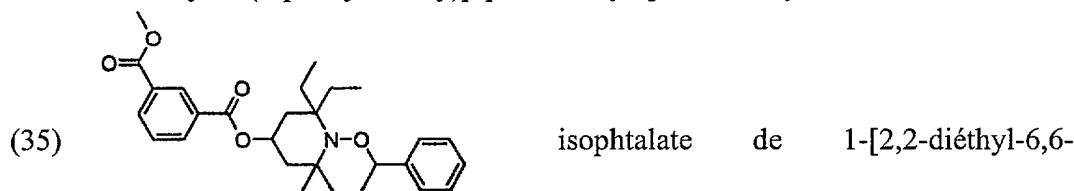
6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



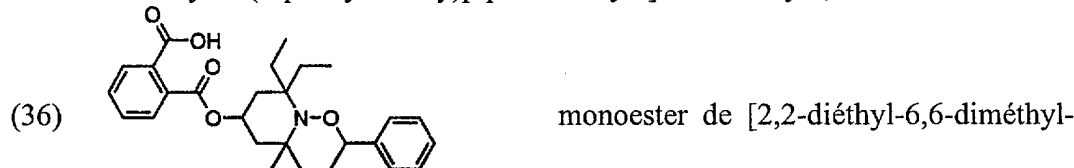
diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;



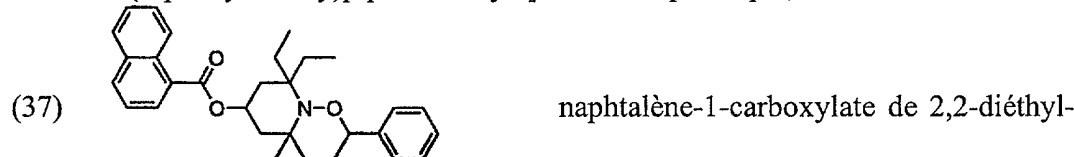
diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] et 4-méthyle;

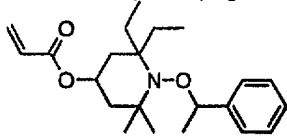
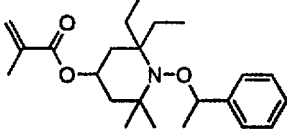
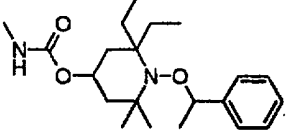
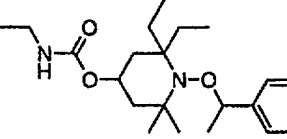
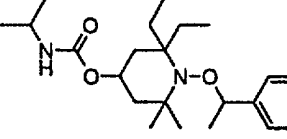
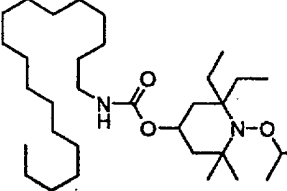
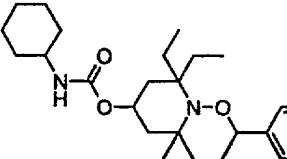
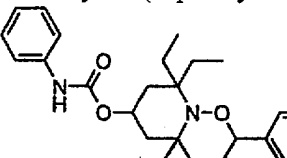


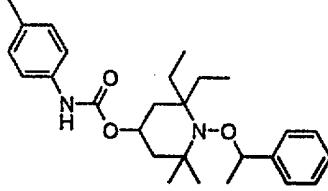
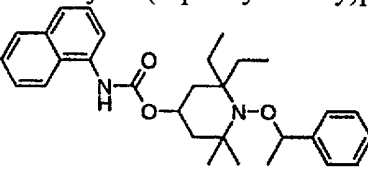
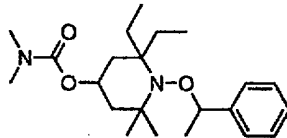
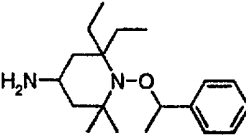
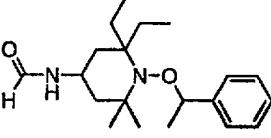
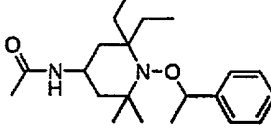
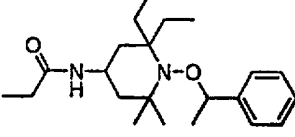
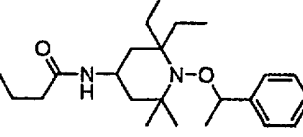
diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] et 3-méthyle;

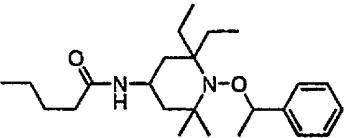
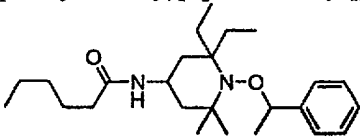
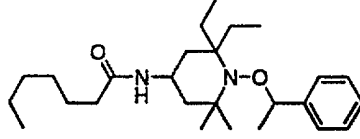
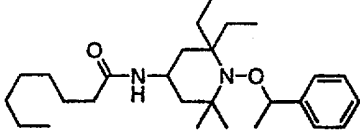
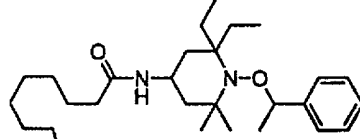
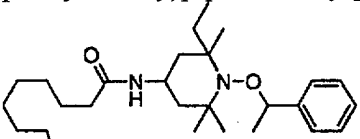
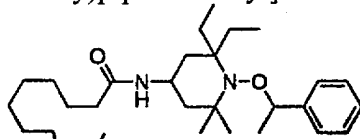
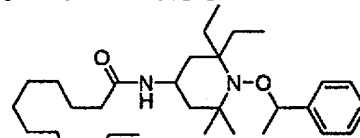


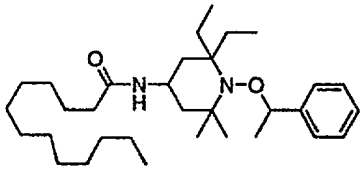
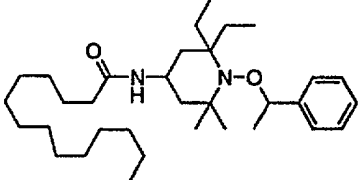
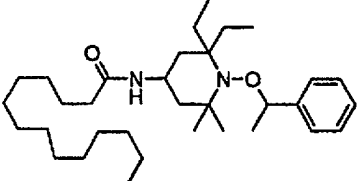
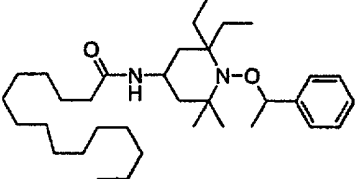
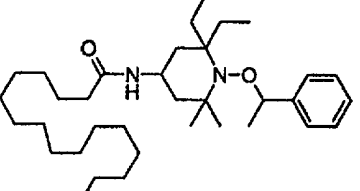
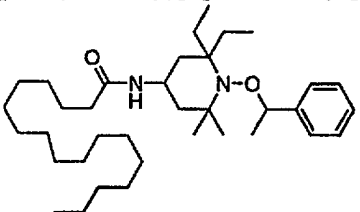
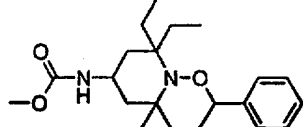
15 1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide phtalique;

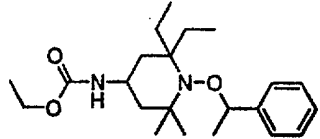
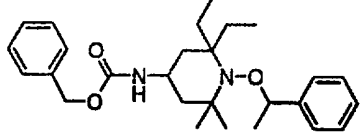
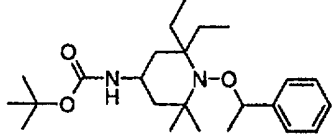
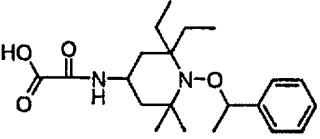
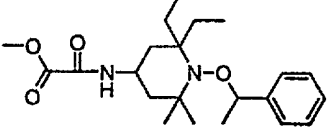
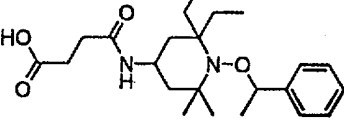
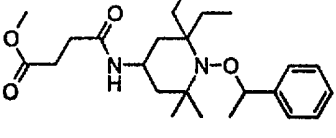
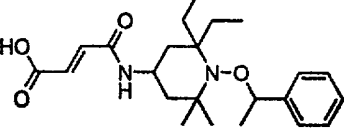


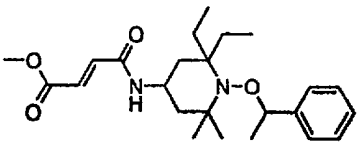
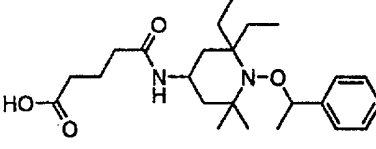
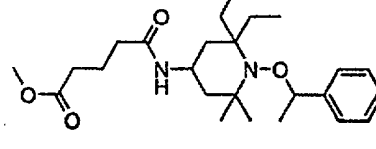
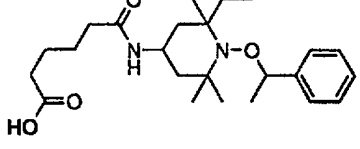
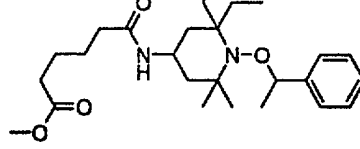
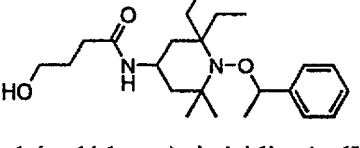
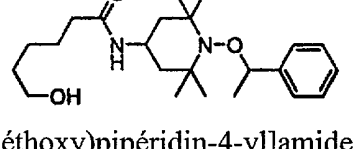
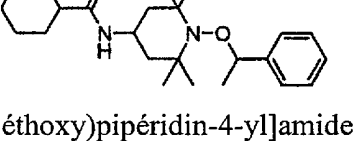
- 6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (38)  acrylate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (39)  2-méthylacrylate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 5 diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (40)  méthylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (41)  éthylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (42)  isopropylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (43)  octadécylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (44)  cyclohexylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 15 diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (45)  phénylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

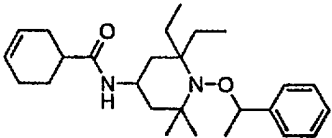
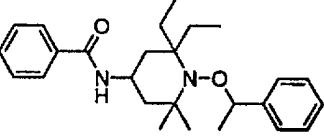
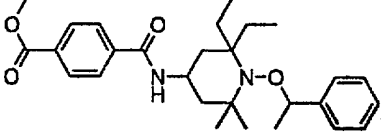
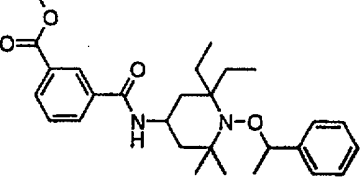
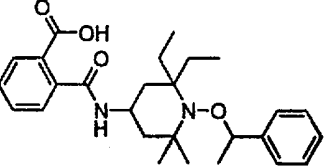
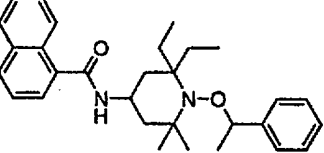
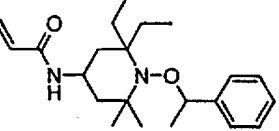
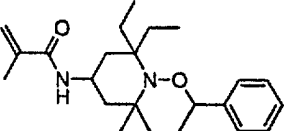
- (46)  p-tolylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-
diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (47)  naphthalène-1-ylcarbamate de 2,2-diéthyl-
6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 5 (48)  diméthylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-
diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (49)  2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-ylamine;
- (50)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]formamide;
- 10 (51)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acétamide;
- (52)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-propionamide;
- 15 (53)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]butyramide;

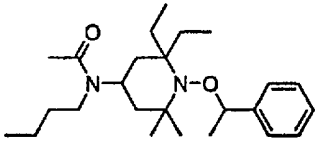
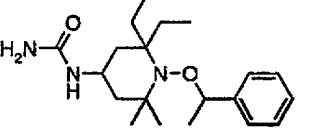
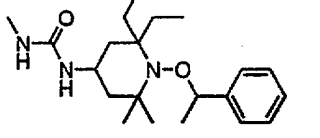
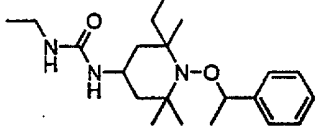
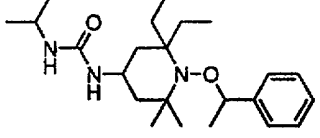
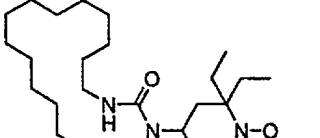
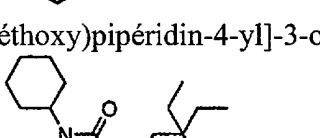
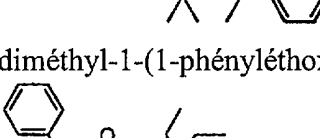
- (54)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentanamide;
- (55)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]hexanamide;
- 5 (56)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]heptanamide;
- (57)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]octanamide;
- 10 (58)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]nonanamide;
- (59)  N-[2-éthyl-2,6,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]décánamide;
- (60)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]undécánamide;
- 15 (61)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]dodécánamide;

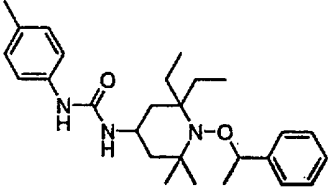
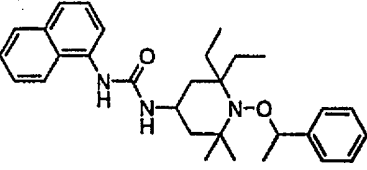
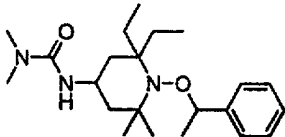
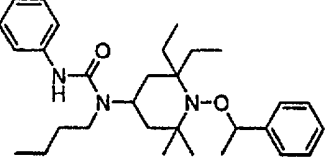
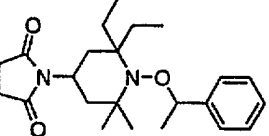
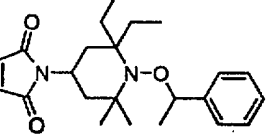
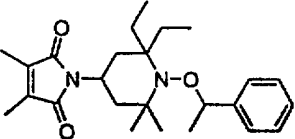
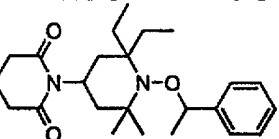
- (62)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]tridécaneamide;
- (63)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]tétradécaneamide;
- 5 (64)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentadécaneamide;
- (65)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentadécaneamide;
- (66)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]hexadécaneamide;
- 10 (67)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]heptadécaneamide;
- (68)  [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de méthyle;

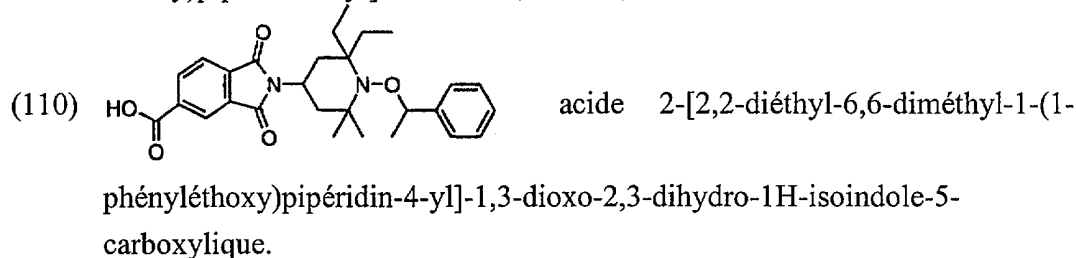
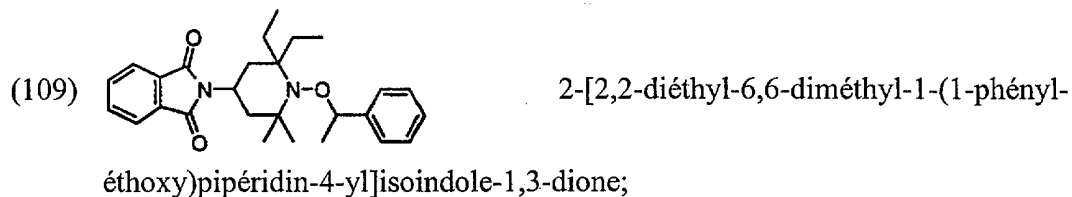
- (69)  [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate d'éthyle;
- (70)  [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de benzyle;
- 5 (71)  [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de tert-butyle;
- (72)  acide N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]oxamique;
- 10 (73)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]oxamate de méthyle;
- (74)  acide N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]succinique;
- (75)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]succinamate de méthyle;
- 15 (76)  acide 3-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]acrylique;

- (77)  3-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]acrylate de méthyle;
- (78)  acide 4-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]butyrique;
- 5 (79)  4-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]butyrate de méthyle;
- (80)  acide 5-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]pentanoïque;
- (81)  5-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]pentanoate de méthyle;
- 10 (82)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]-4-hydroxybutyramide;
- (83)  [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide 6-hydroxyhexanoïque;
- 15 (84)  [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide cyclohexanecarboxylique;

- (85)  [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide cyclohex-3-èncarboxylique;
- (86)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]benzamide;
- 5 (87)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]téréphtalamate de méthyle;
- (88)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]isophtalamate de méthyle;
- (89)  acide N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]phtalamique;
- 10 (90)  [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide naphthalène-1-carboxylique;
- (91)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acrylamide;
- 15 (92)  N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-2-méthylacrylamide;

- (93)  N-butyl-N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acétamide
- (94)  [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-yl]urée;
- 5 (95)  1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-yl]-3-méthylurée;
- (96)  1-éthyl-3-[2-éthyl-2,6,6-triméthyl-1-(1-
phényléthoxy)pipéridin-4-yl]urée;
- (97)  1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-yl]-3-isopropylurée;
- 10 (98)  1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-yl]-3-octadécylurée;
- (99)  1-cyclohexyl-3-[2,2-diéthyl-6,6-
diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]urée;
- 15 (100)  1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-
éthoxy)pipéridin-4-yl]-3-phénylurée;

- (101)  1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]-3-p-tolylurée;
- (102)  1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]-3-naphtalène-1-ylurée;
- 5
- (103)  3-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]-1,1-diméthylurée;
- (104)  1-butyl-1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]-3-phénylurée;
- 10
- (105)  1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]pyrrolidine-2,5-dione;
- (106)  1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]pyrrole-2,5-dione;
- (107)  1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényl-éthoxy)pipéridin-4-yl]-3,4-diméthylpyrrole-2,5-dione;
- 15
- (108)  2',2'-diéthyl-6',6'-diméthyl-1'-(1-phényl-éthoxy)-[1,4']bipipéridinyl-2,6-dione;



5

Les composés préférés sont les suivants:

- (1) le formiate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (2) l'acétate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (3) le propionate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 (4) le butyrate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (5) le pentanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (6) l'hexanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 15 (7) l'heptanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (8) l'octanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (9) le nonanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (10) le décanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 20 (11) l'undécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (12) le dodécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 25 (13) le tridécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (14) le tétradécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (15) le pentadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 30 (16) l'hexadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-

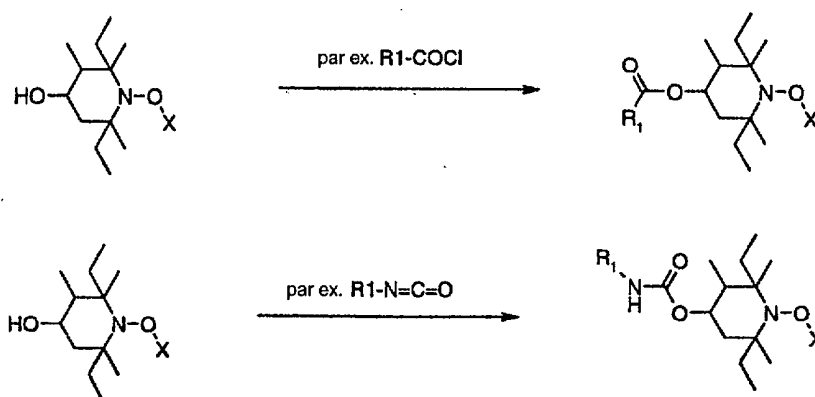
- 4-yle;
- (17) l'heptadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (18) l'octadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 5 (19) le formiate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (20) l'acétate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (21) le propionate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (22) le butyrate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 (23) le pentanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (24) l'hexanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (25) l'heptanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (26) l'octanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (27) le nonanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 15 (28) le décanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (29) l'undécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle,
- (30) le dodécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (31) le tridécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 20 (32) le tétradécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (33) le pentadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 25 (34) l'hexadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (35) l'heptadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (36) l'octadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle.
- 30

On peut préparer les composés selon les formules Ia et IIa par des procédés classiques.

On prépare les intermédiaires 4-OH de la manière décrite dans le document de brevet GB 2 335 190.

- 35 Lorsque Y est un groupe $-O-C(O)-R_1$ ou $-O-C(O)-NH-R_1$, on fait réagir les intermédiaires 4-OH avec les dérivés d'acides carboxyliques ou les isocyanates

désirés selon le schéma général décrit ci-dessous:

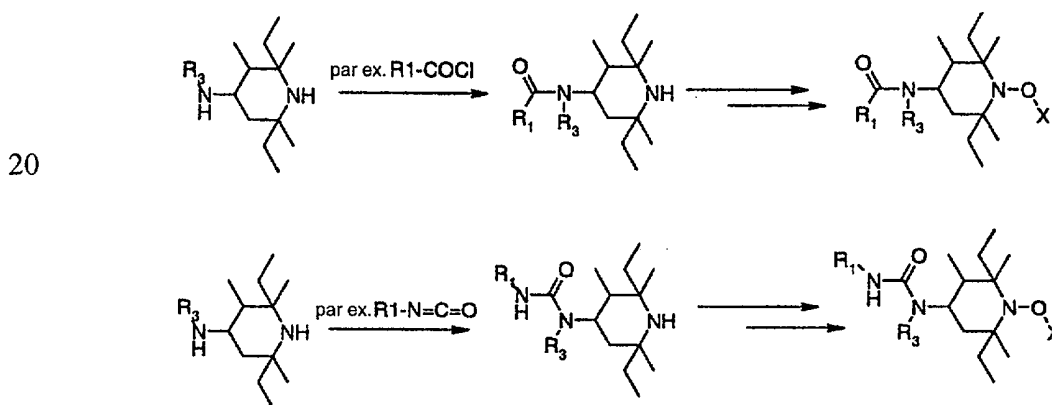


On prépare les intermédiaires 4-amino-1-oxyle par exemple par amination dans des conditions réductrices du composé 4-oxo correspondant qui est lui-même préparé de la manière décrite dans le document de brevet GB 2 335 190.

10 Lorsque Y est un groupe $-\text{NR}_3-\text{C}(\text{O})-\text{R}_1$ ou $-\text{NR}_3-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}_1$, on fait réagir les composés 4-amino ou 4-alkylamino avec des dérivés d'acides carboxyliques (chlorures, anhydrides ou esters d'acides carboxyliques) ou des isocyanates. On peut aussi partir des pipéridines correspondantes et oxyder les intermédiaires en les N-oxydes correspondants. Ce procédé est décrit par exemple

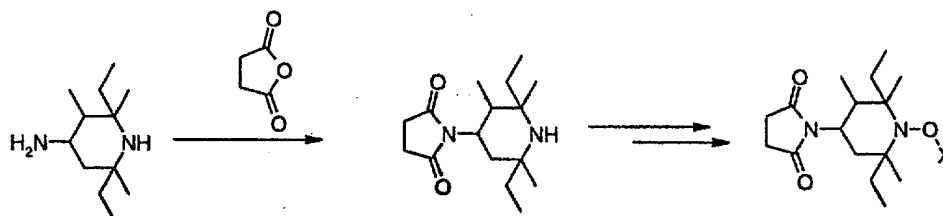
15 dans le document de brevet US 4 191 683. On transforme ensuite les nitroxydes en les alcoxylamines correspondantes de la manière décrite dans le document de brevet GB 2 335 190.

On décrit cela schématiquement ci-dessous:



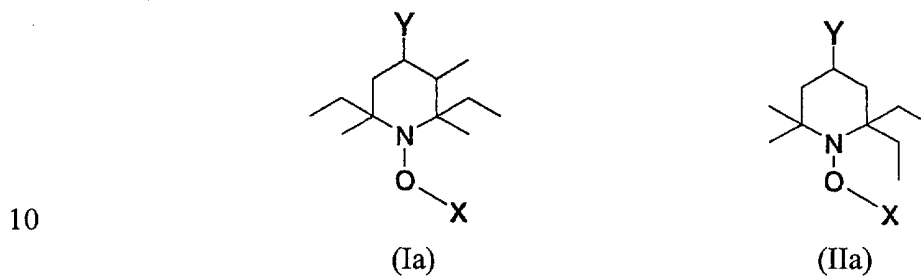
25 Lorsque Y est $\text{R}_1-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_2$, la préparation s'effectue selon le document de brevet US 4 191 683 à partir des 4-(alkyl)aminopipéridines

correspondantes.

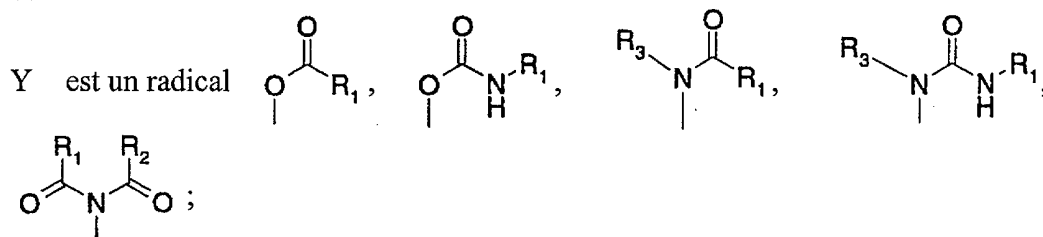


5 Un autre objet de l'invention est une composition polymérisable comprenant

- a) au moins un monomère ou oligomère à insaturation éthylénique, et
b) un composé de formule Ia ou IIa



où



- 15 R_1 est un atome d'hydrogène ou un reste $-\text{COOH}$; $-\text{COO}$ (alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$); $-\text{COO}$ -phényle; $-\text{COO}$ -benzyle; alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$; alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_4$; alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_4$ substitué par OH, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}$ (alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$); alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène; cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle
- 20 ou naphthyle non substitué; ou cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle substitué par alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, $-\text{COOH}$ ou $-\text{COO}$ -(alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$);
- R_2 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, ou R_1 et R_2 forment ensemble, avec l'atome d'azote, un cycle de 5 chaînons qui peut avoir une liaison insaturée ou être condensé avec un cycle benzène;
- 25 R_3 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; et
- X est choisi dans le groupe constitué par les restes 3-cycloalcényle en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$,

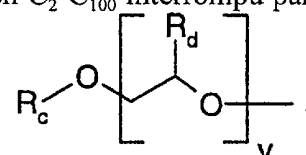
-CH₂-phényle, CH₃CH-phényle, (CH₃)₂C-phényle, (cycloalkyle en C₅-C₆)₂CCN, (CH₃)₂CCN, -CH₂CH=CH₂, CH₃CH-CH=CH₂, (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-phényle, (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-(alcoxy en C₁-C₄), (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-(alkyle en C₁-C₄), (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-N-di(alkyle en C₁-C₄), (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-NH(alkyle en C₁-C₄), (alkyle en C₁-C₄)-CR₂₀-C(O)-NH₂, où R₂₀ est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄; à condition que le benzoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle soit exclu.

Les définitions des substituants et des formules préférées ont déjà été indiquées. Elles s'appliquent aussi à la composition, y compris les préférences.

De façon caractéristique, le monomère ou oligomère à insaturation éthylénique est choisi dans le groupe constitué par l'éthylène, le propylène, le n-butylène, l'isobutylène, le styrène, un styrène substitué, des diènes conjugués, l'acroléine, l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le vinylimidazole, l'anhydride maléique, des anhydrides d'acides (alkyl)acryliques, des sels d'acides (alkyl)acryliques, des esters d'acides (alkyl)acryliques, le (méth)acrylonitrile, des (alkyl)acrylamides, des halogénures de vinyle ou des halogénures de vinylidène.

Des monomères à insaturation éthylénique préférés sont l'éthylène, le propylène, le n-butylène, l'isobutylène, l'isoprène, le 1,3-butadiène, des α-alcènes en C₅-C₁₈, le styrène, l'α-méthylstyrène, le p-méthylstyrène ou un composé de formule CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b, dans laquelle R_a est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄, R_b est un groupe NH₂, O⁺(Me), glycidyle, alcoxy en C₁-C₁₈ non substitué, alcoxy en C₂-C₁₀₀ interrompu par au moins un atome N et/ou O, ou alcoxy en C₁-C₁₈ substitué par hydroxy, alkylamino en C₁-C₁₈ non substitué, di(alkyl en C₁-C₁₈)amino, alkylamino en C₁-C₁₈ substitué par hydroxy ou di(alkyl en C₁-C₁₈)amino substitué par hydroxy, -O-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ ou -O-CH₂-CH₂-N⁺H(CH₃)₂ An⁻; An⁻ est un anion d'un acide monovalent organique ou inorganique; Me est un atome de métal monovalent ou l'ion ammonium; Z est l'oxygène ou le soufre.

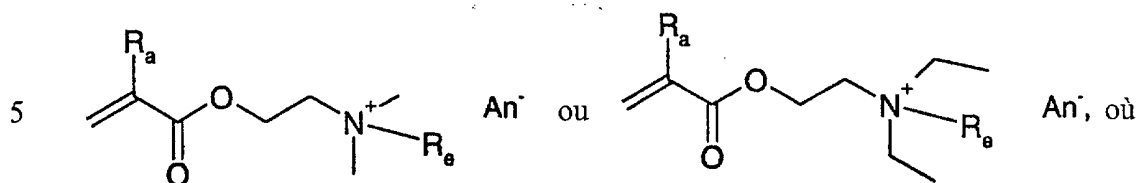
Des exemples de R_b en tant que groupe alcoxy en C₂-C₁₀₀ interrompu par au moins un atome d'oxygène sont les groupes de formule



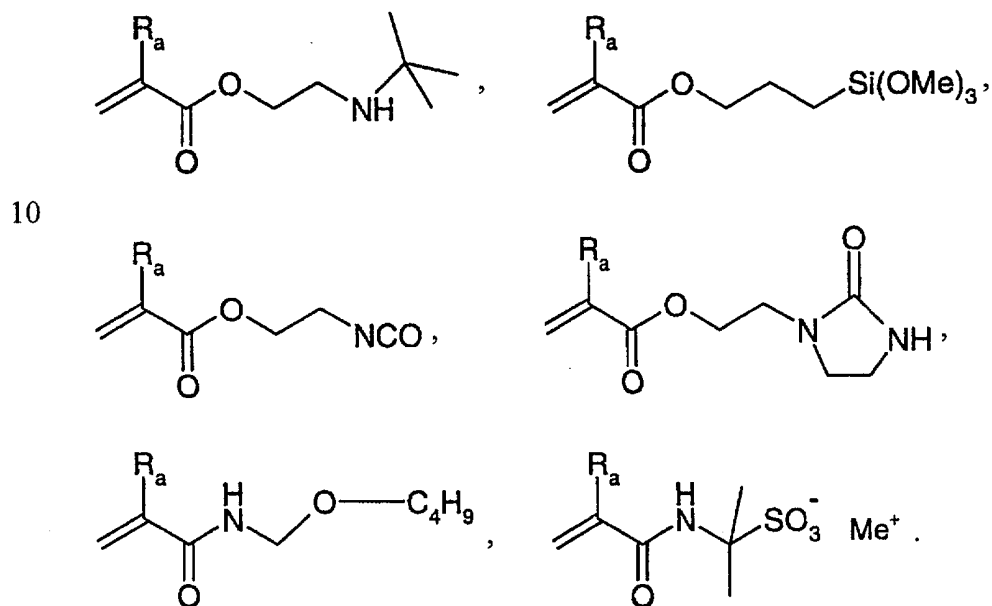
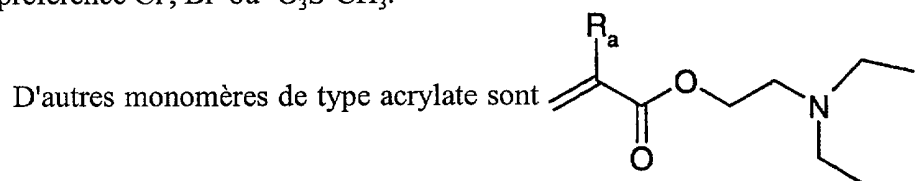
dans laquelle R_c est un reste alkyle en C₁-C₂₅, phényle ou phényle substitué par alkyle en C₁-C₄, R_d est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et v est un nombre de 1 à 50. Ces monomères sont dérivés par exemple d'agents tensioactifs non ioniques par acrylation des alcools ou phénols alcoylés correspondants. Les unités répétitives

peuvent dériver de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou de leurs mélanges.

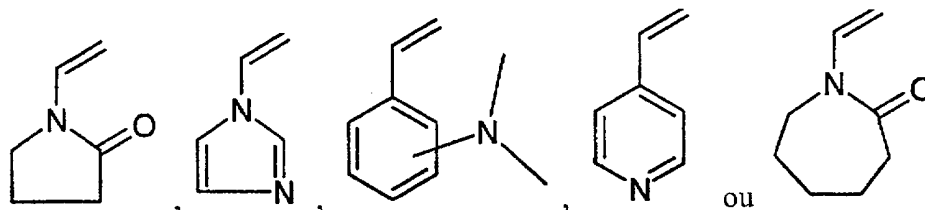
D'autres exemples de monomères appropriés de type acrylate ou méthacrylate sont donnés ci-dessous.



An^- et R_a ont la signification définie ci-dessus, et R_c est un reste méthyle ou benzyle. An^- est de préférence Cl^- , Br^- ou $^-O_3S-CH_3$.



15 Des exemples de monomères appropriés autres que des acrylates sont



De préférence, R_a est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R_b est

un groupe NH_2 , glycidyle, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$ non substitué ou substitué par hydroxy, alkylamino en $\text{C}_1\text{-C}_4$ non substitué, di(alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, (alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_4$)amino substitué par hydroxy ou di(alkyl en $\text{C}_1\text{-C}_4$)amino substitué par hydroxy; et Z est l'oxygène.

5 Des monomères à insaturation éthylénique particulièrement préférés sont le styrène, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de tert-butyle, l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le
10 méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de glycidyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide ou le diméthylaminopropyl-méthacrylamide.

Le composé amorceur est de préférence présent en une quantité de 0,01 % en mol à 30 % en mol, de façon plus préférable en une quantité de 0,1 % en
15 mol à 20 % en mole, et au mieux en une quantité de 0,1 % en mol à 10 % en mol, par rapport au monomère ou au mélange de monomères.

Lorsque l'on utilise des mélanges de monomères, on calcule le % en mol sur la masse molaire moyenne du mélange.

Un autre objet de la présente invention est un procédé de préparation d'un
20 oligomère, d'un co-oligomère, d'un polymère ou d'un copolymère (à blocs ou statistique) par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère ou oligomère à insaturation éthylénique, qui comprend la (co)polymérisation du monomère ou des monomères/oligomères en présence d'un amorceur de formule Ia ou IIa dans des conditions réactionnelles capables d'effectuer la scission de la liaison O-C pour
25 former deux radicaux libres, le radical $\cdot\text{X}$ étant capable d'amorcer la polymérisation.

La scission de la liaison O-C s'effectue de préférence par traitement aux ultrasons, chauffage ou exposition à un rayonnement électromagnétique, allant des rayons γ aux micro-ondes.

La scission de la liaison O-C s'effectue de façon plus préférable par
30 chauffage et se produit à une température comprise entre 50°C et 160°C .

Le procédé peut s'effectuer en présence d'un solvant organique ou en présence d'eau ou dans des mélanges de solvants organiques et d'eau. Des cosolvants supplémentaires ou des agents tensioactifs, comme des glycols ou des sels d'ammonium d'acides gras, peuvent être présents. D'autres cosolvants appropriés sont
35 décrits dans ce qui suit.

Les procédés préférés utilisent le moins de solvant possible. On préfère

utiliser dans le mélange réactionnel plus de 30 % en masse de monomère et d'amorceur, de façon particulièrement préférable plus de 50 % et au mieux plus de 80 %.

Lorsque l'on utilise des solvants organiques, des solvants ou des
5 mélanges de solvants appropriés sont de façon typique des alcanes purs (hexane, heptane, octane, isooctane), des hydrocarbures (benzène, toluène, xylène), des hydrocarbures halogénés (chlorobenzène), des alcanols (méthanol, éthanol, éthylèneglycol, éther monométhylque de l'éthylèneglycol), des esters (acétate d'éthyle, acétate de propyle, de butyle ou d'hexyle) et des éthers (éther éthylique,
10 éther butylique, éther diméthylque de l'éthylèneglycol) ou leurs mélanges.

On peut ajouter aux réactions de polymérisation aqueuses un cosolvant miscible à l'eau ou hydrophile pour s'assurer que le mélange réactionnel reste sous forme d'une seule phase homogène pendant toute la conversion du monomère. On peut utiliser n'importe quel cosolvant soluble dans l'eau ou miscible à l'eau dans la
15 mesure où le milieu de solvant aqueux donne efficacement un système de solvant qui évite la précipitation ou la séparation de phases des réactifs ou des produits polymères avant la fin de toutes les réactions de polymérisation. Des exemples de cosolvants utiles dans la présente invention peuvent être choisis dans le groupe constitué par des alcools aliphatiques, des glycols, des éthers, des éthers de glycols,
20 des pyrrolidines, des N-alkylpyrrolidinones, des N-alkylpyrrolidones, des polyéthylèneglycols, des polypropylèneglycols, des amides, des acides carboxyliques, et leurs sels, des esters, des sulfures organiques, des sulfoxydes, des sulfones, des dérivés d'alcools, des dérivés d'hydroxyéthers comme le Butylcarbitol ou le Cellosolve, des aminoalcools, des cétones et analogues, ainsi que leurs dérivés
25 et leurs mélanges. Des exemples spécifiques comprennent le méthanol, l'éthanol, le propanol, le dioxane, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le diéthylèneglycol, le glycérol, le dipropylèneglycol, le tétrahydrofurane, et d'autres substances solubles dans l'eau ou miscibles à l'eau, et leurs mélanges. Lorsque l'on choisit des mélanges d'eau et de liquides organiques solubles dans l'eau ou miscibles à l'eau comme
30 milieux de réaction aqueux, le rapport en masse de l'eau au cosolvant est de façon typique compris entre environ 100:0 et environ 10:90.

Le procédé est particulièrement utile pour la préparation de copolymères à blocs.

Des copolymères à blocs sont, par exemple, des copolymères à blocs de
35 polystyrène et de polyacrylate (par exemple poly(styrène-co-acrylate) ou poly(styrène-co-acrylate-co-styrène)). Ils sont utiles comme adhésifs, comme agents

de compatibilité pour des mélanges de polymères ou comme agents pour augmenter la ténacité de polymères. Les copolymères biblocs poly(méthacrylate de méthyle-co-acrylate) ou les copolymères triblocs poly(acrylate de méthyle-co-acrylate-co-méthacrylate) sont utiles comme agents dispersants pour des systèmes de revêtement, comme additifs de revêtements (par exemple comme agents rhéologiques, agents de compatibilité, diluants réactifs) ou comme constituants de résines dans des revêtements (par exemple des peintures à haute teneur en matière solide). Des composés à blocs de styrène, de (méth)acrylates et/ou d'acrylonitrile sont utiles pour des matières plastiques, des élastomères et des adhésifs.

De plus, des copolymères à blocs de cette invention, dans lesquels les blocs sont alternativement formés de monomères polaires et de monomères non polaires, sont utiles dans de nombreuses applications comme agents tensioactifs amphiphiles ou comme dispersants pour la préparation de mélanges de polymères très uniformes. Les (co)polymères de la présente invention peuvent avoir une masse molaire moyenne en nombre de 1 000 à 400 000 g/mol, de préférence de 2 000 à 250 000 g/mol et, de façon plus préférable, de 2 000 à 200 000 g/mol. Lorsqu'ils sont produits en masse, ils peuvent avoir une masse molaire moyenne en nombre allant jusqu'à 500 000 (avec les mêmes masses minimales que celles indiquées ci-dessus). La masse molaire moyenne en nombre peut être déterminée par chromatographie d'exclusion, chromatographie par perméation de gel (CPG), spectrométrie de masse avec désorption-ionisation au laser assistée par matrice (MALDI-MS), ou, si l'amorceur porte un groupe facile à distinguer du ou des monomères, par spectroscopie RMN ou d'autres méthodes classiques.

Les polymères et les copolymères de la présente invention ont de préférence une polydispersité de 1,0 à 2, de façon plus préférable de 1,1 à 1,9 et au mieux de 1,1 à 1,8.

La présente invention comprend donc aussi la synthèse de nouveaux copolymères à blocs, multiblocs, en étoile, à gradient, statistiques, hyperramifiés et dendritiques, ainsi que des copolymères greffés.

Les polymères préparés par la présente invention sont utiles pour les applications suivantes: les adhésifs, les inhibiteurs de corrosion, les agents améliorant la viscosité, les lubrifiants, les agents modifiant la rhéologie, les épaississants, les agents réticulants, le traitement du papier, le traitement de l'eau, les matériaux électroniques, les peintures, les revêtements, la photographie, les encres, les matériaux de visualisation, les superabsorbants, les cosmétiques, les produits pour les cheveux, les conservateurs, les produits biocides ou les agents pour modifier

l'asphalte, le cuir, les textiles, les céramiques et le bois.

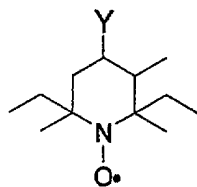
Comme la présente polymérisation est une polymérisation "vivante", on peut la démarrer et l'arrêter pratiquement à volonté. De plus, le produit polymère conserve le groupe fonctionnel alcoxylamine, permettant de continuer la polymérisation dans une matière vivante. Ainsi, dans un mode de réalisation de cette invention, une fois que le premier monomère est consommé dans la première étape de polymérisation, on peut ajouter un deuxième monomère pour former un deuxième bloc sur la chaîne de polymère croissante dans une deuxième étape de polymérisation. Il est donc possible d'effectuer des polymérisations supplémentaires avec des monomères identiques ou différents pour préparer des copolymères multiblocs. De plus, comme il s'agit d'une polymérisation radicalaire, on peut préparer des blocs dans un ordre essentiellement quelconque. On n'est pas nécessairement limité à la préparation de copolymères à blocs dans laquelle les étapes de polymérisation successives doivent aller de l'intermédiaire polymère le moins stable à l'intermédiaire polymère le plus stable, comme dans le cas d'une polymérisation ionique. On peut donc préparer un copolymère multiblocs en préparant d'abord un bloc de polyacrylonitrile ou de poly(méth)acrylate, puis en y attachant un bloc de styrène ou de butadiène, et ainsi de suite.

En outre, on n'a pas besoin de groupe de liaison pour relier les différents blocs du présent copolymère à blocs. On peut simplement ajouter des monomères successifs pour former des blocs successifs.

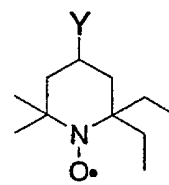
De nombreux polymères et copolymères de conception spécifique sont accessibles par la présente invention, comme des (co)polymères en étoile et greffés tels que décrits, entre autres, par C.J. Hawker dans *Angew. Chemie*, 1995, **107**, pages 1623-1627, des dendrimères tels que décrits par K. Matyaszewski et coll. dans *Macromolecules* 1996, **29**, n° 12, pages 4167-4171, des (co)polymères greffés comme ceux décrits par C.J. Hawker dans *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 155-166 (1997), des copolymères statistiques comme ceux décrits par C.J. Hawker dans *Macromolecules* 1996, **29**, 2686-2688, ou des copolymères biblocs ou triblocs comme ceux décrits par N.A. Listigovers dans *Macromolecules* 1996, **29**, 8992-8993.

Un autre objet de la présente invention est constitué par un polymère ou un oligomère auquel est lié au moins un groupe amorceur -X et au moins un groupe oxyamine de formule Ia ou IIa.

Un autre objet encore de la présente invention est constitué par des nitroxydes de formule IIIa et IVa

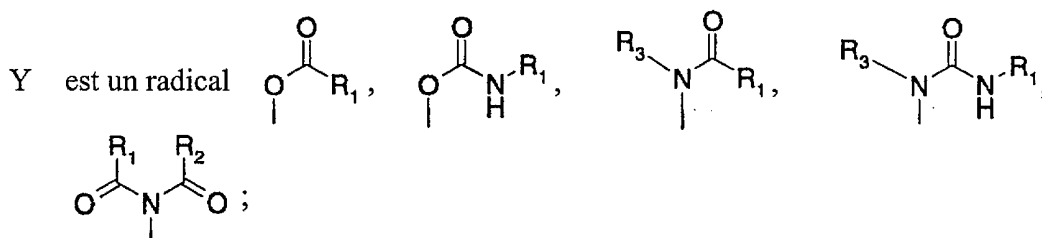


(IIIa)



(IVa)

où



- 10 R_1 est un atome d'hydrogène ou un reste $-\text{COOH}$; $-\text{COO}$ (alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$); $-\text{COO}$ -phényle; $-\text{COO}$ -benzyle; alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$; alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_4$; alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_4$ substitué par OH , $-\text{COOH}$, $-\text{COO}$ (alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$); alkyle en $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène; cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle non substitué; ou cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle substitué par alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, $-\text{COOH}$ ou $-\text{COO}$ -(alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$);
- 15 R_2 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, ou R_1 et R_2 forment ensemble, avec l'atome d'azote, un cycle de 5 chaînons qui peut avoir une liaison insaturée ou être condensé avec un cycle benzène; et
- 20 R_3 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$; à condition que le 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-4-lauroyloxypipéridine-1-oxyle, le 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-4-stéaroyloxypipéridine-1-oxyle, le 2,2-diméthyl-6,6-diéthyl-4-lauroyloxypipéridine-1-oxyle et le 2,2-diméthyl-6,6-diéthyl-4-stéaroyloxypipéridine-1-oxyle soient exclus.

Les définitions des substituants et leurs préférences ont déjà été indiquées. Elles s'appliquent aussi aux composés de formule IIIa et IVa.

25 On préfère particulièrement les composés individuels selon les formules Ia et IIa donnés ci-dessus, pour lesquels les N-oxydes correspondants sont des précurseurs qui sont donc aussi particulièrement intéressants.

Les composés de formule IIIa et IVa sont aussi particulièrement utiles pour des réactions de polymérisation contrôlée en combinaison avec une source de radicaux libres.

30 La présente invention concerne aussi une composition polymérisable comprenant

- a) au moins un monomère ou oligomère à insaturation éthylénique,
- b) un composé de formule IIIa ou IVa et
- c) une source de radicaux libres capables d'amorcer la polymérisation des monomères à insaturation éthylénique.

5 La production de radicaux centrés sur C est décrite, entre autres, dans Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vol. E 19a, pages 60-147. Ces méthodes peuvent s'appliquer de manière générale par analogie.

 La source de radicaux peut être un composé bisazoïque, un peroxyde ou un hydroperoxyde.

10 La source de radicaux est de préférence le 2,2'-azobisisobutyronitrile, le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile), le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile), le 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile), le 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), le dihydrate de 2,2'-azobis(isobutyramide), le 2-phénylazo-2,4-diméthyl-4-méthoxyvaléronitrile, le 2,2'-azobisisobutyrate de diméthyle, le 2-(carbamoylazo)isobutyronitrile, le 2,2'-azobis(2,4,4-triméthylpentane), le 2,2'-azobis(2-méthylpropane),
15 la 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), sous forme de base libre ou de chlorhydrate, le 2,2'-azobis(2-amidinopropane), sous forme de base libre ou de chlorhydrate, le 2,2'-azobis{2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl]propionamide} ou le 2,2'-azobis{2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl]propionamide}.

20 Des peroxydes et des hydroperoxydes préférés sont le peroxyde d'acétylcyclohexanesulfonyle, le peroxydicarbonate de diisopropyle, le pernéodécanoate de t-amyle, le pernéodécanoate de t-butyle, le perpivalate de t-butyle, le perpivalate de t-amyle, le peroxyde de bis(2,4-dichlorobenzoyle), le peroxyde de diisononanoyle, le peroxyde de didécanoyle, le peroxyde de dioctanoyle,
25 le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de bis(2-méthylbenzoyle), le peroxyde de l'acide disuccinique, le peroxyde de diacétyle, le peroxyde de dibenzoyle, le per-2-éthylhexanoate de t-butyle, le peroxyde de bis(4-chlorobenzoyle), le perisobutyrate de t-butyle, le permaléate de t-butyle, le 1,1-bis(t-butylperoxy)-3,5,5-triméthylcyclohexane, le 1,1-bis(t-butylperoxy)cyclohexane, le peroxyisopropylcarbonate de t-butyle, le perisononanoate de t-butyle, le 2,5-dibenzoate de 2,5-diméthylhexane, le peracétate de t-butyle, le perbenzoate de t-amyle, le perbenzoate de t-butyle, le 2,2-bis(t-butylperoxy)butane, le 2,2-bis(t-butylperoxy)propane, le peroxyde de dicumyle, le 2,5-di-t-butylperoxyde de 2,5-diméthylhexane, le 3-t-butylperoxy-3-phénylphtalide, le peroxyde de di-t-amyle, l' α,α' -bis(t-butylperoxyisopropyl)benzène, le 3,5-bis(t-butylperoxy)-3,6-diméthyl-1,2-dioxolane, le peroxyde de di-t-butyle, le 2,5-di-t-butylperoxyde de 2,5-diméthylhexyne, le 3,3,6,6,9,9-hexaméthyl-1,2,4,5-

tétraoxacyclononane, l'hydroperoxyde de p-menthane, l'hydroperoxyde de pinane, le mono- α -hydroperoxyde de diisopropylbenzène, l'hydroperoxyde de cumène ou l'hydroperoxyde de t-butyle.

Ces composés se trouvent dans le commerce.

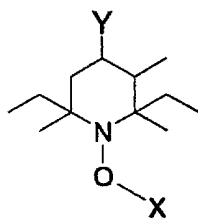
5 Si on utilise plus d'une source de radicaux, on peut obtenir un mélange de schémas de substitution.

La source de radicaux est présente de préférence en une quantité de 0,01 % en mol à 30 % en mol, de façon davantage préférée en une quantité de 0,1 % en mol à 20 % en mol et au mieux en une quantité de 0,5 % en mol à 10 % en mol, par rapport au monomère ou au mélange de monomères.

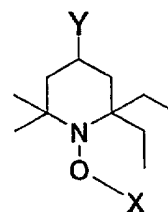
10 Le rapport molaire de la source de radicaux au composé de formule II peut être de 1:10 à 10:1, de préférence de 1:5 à 5:1 et de façon plus préférable de 1:2 à 2:1.

Un autre objet encore de la présente invention est constitué par un
15 procédé de préparation d'un oligomère, d'un co-oligomère, d'un polymère ou d'un copolymère (à blocs ou statistique) par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère/oligomère à insaturation éthylénique, dans lequel on soumet la composition ci-dessus à l'action de la chaleur ou d'un rayonnement actinique.

20 D'autres objets de l'invention sont constitués par l'utilisation d'un composé de formule Ia ou IIa



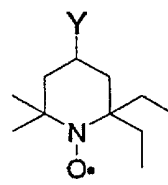
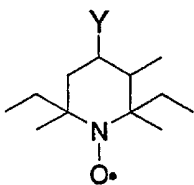
(Ia)



(IIa)

25

pour la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique, et l'utilisation d'un composé de formule IIIa ou IVa



(IIIa)

(IVa)

avec une source de radicaux libres pour la polymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique.

- 5 Les définitions et les préférences pour les différents substituants ont déjà été indiquées en rapport avec les composés amorceurs. Elles s'appliquent aussi aux autres objets de l'invention, y compris les préférences et les composés individuels.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention.

10 Exemple A1

Acétate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle
(formule Ia, composé 2)

- A une solution de 6,36 g (2 mmol) de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ol (préparé de la manière décrite dans le document de
15 brevet GB 2 335 190, exemple 7, composé 102) et de 2,02 g (2 mmol) de triéthylamine dans 50 ml de toluène, on ajoute 1,57 g (2 mmol) de chlorure d'acétyle à une température de 0-5°C, et on agite le mélange réactionnel pendant 2 heures à 20°C. On extrait ensuite plusieurs fois le mélange réactionnel avec de l'eau. On sèche la phase organique sur du Na₂SO₄ et, après avoir éliminé le solvant, on obtient 6,9 g
20 (96 %) d'acétate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle sous forme d'un liquide jaunâtre.

Analyse élémentaire: calculé pour C₂₂H₃₅NO₃: C 73,0 %; H 9,76 %; N 3,87 %; trouvé: C 72,87 %; H 9,64 %; N 3,85 %.

Exemple A2

- 25 *Acrylate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle*
(formule Ia, composé 39)

- De manière analogue à l'exemple 1, on a fait réagir 6,36 g (2 mmol) de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ol avec 1,81 g (2 mmol) de chlorure d'acryloyle et 2,02 g (2 mmol) de triéthylamine dans du toluène pour
30 obtenir 6,5 g (87 %) d'acrylate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle sous forme d'un liquide jaunâtre.

Analyse élémentaire: calculé pour C₂₃H₃₅NO₃: C 73,95 %; H 9,44 %; N 3,75 %; trouvé: C 74,43 %; H 9,44 %; N 3,91 %.

Exemple A3

- 35 *Dodécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle*
(formule Ia, composé 12)

De manière analogue à l'exemple 1, on a fait réagir 6,36 g (2 mmol) de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ol avec 4,38 g (2 mmol) de chlorure de lauroyle et 2,02 g (2 mmol) de triéthylamine dans du toluène pour obtenir 9,4 g (94 %) de dodécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle sous forme d'un liquide jaunâtre.

Analyse élémentaire: calculé pour $C_{32}H_{53}NO_3$: C 76,59 %; H 11,05 %; N 2,79 %; trouvé: C 76,17 %; H 11,75 %; N 2,69 %.

Exemple A4

10 *Dodécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle (formule IIa, composé 12)*

De manière analogue à l'exemple 1, on a fait réagir 6,1 g (2 mmol) de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ol (préparé de la manière décrite dans le document de brevet GB 2 335 190, composé 110) avec 4,38 g (2 mmol) de chlorure de lauroyle et 2,02 g (2 mmol) de triéthylamine dans du toluène pour obtenir 8,9 g (91 %) de dodécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle sous forme d'un liquide jaunâtre.

Analyse élémentaire: calculé pour $C_{31}H_{53}NO_3$: C 76,33 %; H 10,95 %; N 2,87 %; trouvé: C 75,57 %; H 10,92 %; N 2,90 %.

Exemple A5

20 *N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]benzamide (formule Ia, composé 87)*

A) *N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-1-oxyl-4-yl]benzamide*

A une solution de 30,2 g (0,1 mol) de N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-4-yl]benzamide (préparé selon le document de brevet US 4 191 683) dans 100 ml d'acétate d'éthyle, on ajoute goutte à goutte 38 g (0,2 mol) d'acide peracétique à 40 % dans de l'acide acétique, en refroidissant avec de la glace. On agite le mélange pendant 12 heures à la température ambiante. On lave la solution rouge avec de l'eau, puis avec une solution à 5 % de NaOH et de nouveau avec de l'eau, on la sèche sur du $MgSO_4$ et on la concentre sous vide. On obtient 31,2 g (98 %) de N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-1-oxyl-4-yl]benzamide sous forme d'un solide amorphe.

35 B) Dans un réacteur pour photoréactions, on introduit 150 ml d'éthylbenzène, 6,35 g (0,02 mol) de N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-1-oxyl-4-yl]benzamide et 12,7 g (0,087 mol) de peroxyde de t-butyle. On purge la solution rouge avec de l'azote, puis on l'expose à une lampe à mercure sous atmosphère d'azote à une température de 20-25°C (verre Pyrex). Au bout de 8 heures, la solution

s'est décolorée. On concentre le mélange réactionnel sous vide. On purifie le résidu par chromatographie sur du gel de silice avec de l'hexane-acétate d'éthyle (9:1) et on le cristallise dans de l'hexane-toluène. On obtient 2,53 g (30 %) d'un solide incolore, point de fusion: 112-147°C.

- 5 RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): 8,0-7,13 (m, 10 H de Ar), 6,0-5,85 (m, NH), 4,8-4,65 (m, 1H), 4,65-4,40 (m, 1H), 2,40-0,5 (m, 25H).

Exemple A6

1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-éthylurée
(formule Ia, composé 97)

- 10 A) 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-1-oxyl-4-yl]-3-éthylurée

A une solution de 19,8 g (0,1 mol) de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-4-ylamine (préparée selon le document de brevet US 4 191 683) dans 30 ml de toluène, on ajoute goutte à goutte 7,1 g (0,1 mol) d'isocyanate d'éthyle. On agite le mélange pendant 5 heures à la température ambiante, puis on le concentre sous vide. On dissout le résidu dans 60 ml d'acétate d'éthyle, on ajoute lentement de l'acide peracétique à 40 % en refroidissant avec de l'eau glacée. On continue à agiter le mélange pendant 15 heures à la température ambiante. On lave la solution rouge avec de l'eau, puis avec une solution à 5 % de NaOH et de nouveau avec de l'eau, on la sèche sur du MgSO_4 et on la concentre sous vide. On obtient 25,65 g (90 %) de 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-1-oxyl-4-yl]-3-éthylurée sous forme d'un solide résineux.

B) On fait réagir 1,08 g (0,038 mol) de 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-1-oxyl-4-yl]-3-éthylurée de manière analogue à l'exemple 5 avec de l'éthylbenzène et du peroxyde de di-t-butyle. Après une purification par chromatographie sur gel de silice avec de l'hexane-acétate d'éthyle (3:2), on obtient 0,7 g (47 %) de 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-éthylurée sous forme d'un solide incolore.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7,4-5,2 (m, 5H), 4,8-4,6 (m, 1H), 4,5-3,9 (m, 3H), 3,3-3,1 (m, 2H), 2,3-0,4 (m, 18H).

30 Exemple A7

2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]isoindole-1,3-dione
(formule Ia, composé 110)

A) 2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-1-oxyl-4-yl]isoindole-1,3-dione

A une solution de 16,4 g (0,05 mol) de 2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-4-yl]isoindole-1,3-dione (préparée selon le document de brevet US 4 191 683) dans 50 ml de 1,2-dichlorobenzène, on ajoute goutte à goutte 20,6 g (0,1

mol) d'acide peracétique à 40 % dans de l'acide acétique en refroidissant avec de la glace. On agite le mélange pendant 66 heures à la température ambiante. On lave la solution rouge avec de l'eau, puis avec une solution à 5 % de NaOH et de nouveau avec de l'eau, on la sèche sur du $MgSO_4$ et on la concentre sous vide. On obtient
5 16,28 g (95 %) de 2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-1-oxyl-4-yl]isoindole-1,3-dione sous forme d'un solide amorphe.

B) On fait réagir 1,54 g (0,0044 mol) de 2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-1-oxyl-4-yl]isoindole-1,3-dione de manière analogue à l'exemple
10 5 avec de l'éthylbenzène et du peroxyde de di-t-butyle. Après une purification par chromatographie sur gel de silice avec de l'hexane-acétate d'éthyle (14:1), on obtient 1,63 g (84 %) de 2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthylpipéridin-4-yl]isoindole-1,3-dione sous forme d'un solide amorphe incolore.

RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 7,8-7,1 (m, 9H), 4,9-4,5 (m, 1H), 3,3-0,5 (m, 26H).

B) Polymérisations à l'aide de composés de formule Ia ou IIa comme
15 amorceurs/régulateurs

Remarques générales:

On distille les solvants et les monomères sur une colonne Vigreux sous atmosphère d'argon ou sous vide peu de temps avant de les utiliser.

Pour éliminer l'oxygène, on fait passer de l'argon dans tous les mélanges
20 réactionnels de polymérisation avant la polymérisation et on les met sous vide en appliquant un cycle de congélation-décongélation. On polymérise ensuite les mélanges réactionnels sous atmosphère d'argon.

Au démarrage de la réaction de polymérisation, tous les produits de départ sont dissous de manière homogène.

25 On détermine le degré de conversion en séparant les monomères n'ayant pas réagi du polymère à 80°C et sous 0,0002 torr pendant 30 minutes, en pesant le polymère restant et en soustrayant la masse d'amorceur.

CPG: On l'effectue à l'aide de l'appareil RHEOS 4000 de FLUX INSTRUMENTS. On utilise du tétrahydrofurane (THF) comme solvant et on le
30 pompe à 1 ml/mn. On dispose deux colonnes de chromatographie en série: type "Pigel 5 μm mixed-C" de POLYMER INSTRUMENTS, Shropshire, Royaume-Uni. Les mesures sont effectuées à 40°C. Les colonnes sont étalonnées avec des polystyrènes de faible polydispersité ayant une M_n de 200 à 2 000 000 daltons. La détection s'effectue à l'aide d'un détecteur RI-Detector ERC-7515A de ERCATECH
35 AG à 30°C.

Exemple B1

Polymérisation d'acrylate de n-butyle à l'aide de 1,5 % en mol de composé 2 de formule Ia (exemple A1) à 145°C

Dans un ballon de 50 ml à 3 tubulures, équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on mélange 338 mg (0,94 mmol) de composé 2 et 8 g (62,4 mmol) d'acrylate de n-butyle, et on dégaze le mélange. On chauffe la solution claire obtenue à 145°C sous argon et on effectue la polymérisation pendant 5 heures. On refroidit ensuite le mélange réactionnel à 70°C. On élimine le monomère restant par évaporation sous vide poussé. 6,64 g (83 %) du monomère initial ont réagi. On obtient un liquide visqueux incolore limpide.

Mn = 6 700; Mw = 8 700; PD = 1,3.

Exemple B2

Polymérisation d'acrylate de n-butyle à l'aide de 1,5 % en mol de composé 2 de formule Ia (exemple A1) à 130°C

Dans un ballon de 50 ml à 3 tubulures, équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on mélange 338 mg (0,94 mmol) de composé 2 et 8 g (62,4 mmol) d'acrylate de n-butyle, et on dégaze le mélange. On chauffe la solution claire obtenue à 130°C sous argon et on effectue la polymérisation pendant 5 heures. On refroidit ensuite le mélange réactionnel à 70°C. On élimine le monomère restant par évaporation sous vide poussé. 4,16 g (52 %) du monomère initial ont réagi. On obtient un liquide visqueux incolore limpide.

Mn = 4 300; Mw = 5 200; PD = 1,2.

Exemple B3

Polymérisation d'acrylate de n-butyle à l'aide de 1,2 % en mol de composé 2 de formule Ia (exemple A1) à 145°C

Dans un ballon de 50 ml à 3 tubulures, équipé d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on mélange 338 mg (0,94 mmol) de composé 2 et 10 g (78 mmol) d'acrylate de n-butyle, et on dégaze le mélange. On chauffe la solution claire obtenue à 145°C sous argon et on effectue la polymérisation pendant 5 heures. On refroidit ensuite le mélange réactionnel à 70°C. On élimine le monomère restant par évaporation sous vide poussé. 8 g (80 %) du monomère initial ont réagi. On obtient un liquide visqueux incolore limpide.

Mn = 8 500; Mw = 11 000; PD = 1,3.

Exemple B4

Copolymérisation de poly(acrylate de n-butyle) avec de l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle (DMAEA)

Dans un ballon de 50 ml à 3 tubulures, équipé d'un thermomètre, d'un

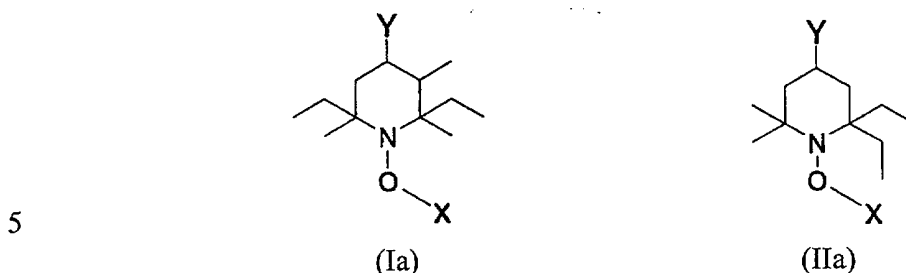
réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on mélange 6 g de poly(acrylate de n-butyle) de l'exemple B3 et 6 g (42 mmol) d'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle et on dégaze le mélange. On chauffe la solution claire obtenue à 145°C sous argon et on effectue la polymérisation pendant 3,5 heures. On élimine le monomère restant par évaporation sous vide poussé. 2,4 g (40 %) du monomère initial ont réagi. On obtient un liquide visqueux orangé limpide.

Composition (RMN): 65 % en masse d'acrylate de butyle/35 % en masse d'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle

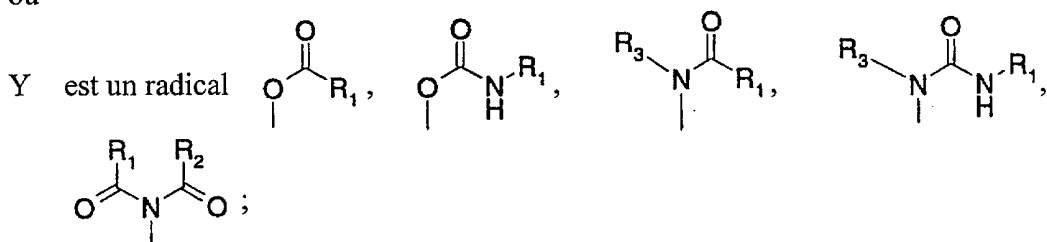
Mn = 13 000; Mw = 22 150; PD = 1,7.

REVENDEICATIONS

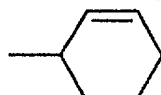
1. Composé de formule Ia ou IIa



où

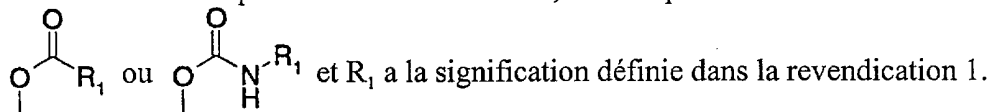


- 10 R_1 est un atome d'hydrogène ou un reste $-\text{COOH}$; $-\text{COO}(\text{alkyle en } C_1-C_4)$; $-\text{COO}$ -phényle; $-\text{COO}$ -benzyle; alcoxy en C_1-C_8 ; alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_4 ; alkyle en C_1-C_{18} ou alcényle en C_2-C_4 substitué par OH, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(\text{alkyle en } C_1-C_4)$; alkyle en C_2-C_{18} pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène; cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle non substitué; ou cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle substitué par alkyle en C_1-C_4 , $-\text{COOH}$ ou $-\text{COO}$ -(alkyle en C_1-C_4);
- 15 R_2 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{18} , ou R_1 et R_2 forment ensemble, avec l'atome d'azote, un cycle de 5 chaînons qui peut avoir une liaison insaturée ou être condensé avec un cycle benzène;
- 20 R_3 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{18} ; et
- X est choisi dans le groupe constitué par les restes 3-cycloalcényle en C_5-C_{12} , $-\text{CH}_2$ -phényle, CH_3CH -phényle, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -phényle, $(\text{cycloalkyle en } C_5-C_6)_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{alkyle en } C_1-C_4)-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -phényle, $(\text{alkyle en } C_1-C_4)-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -(alcoxy en C_1-C_4), $(\text{alkyle en } C_1-C_4)-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -(alkyle en C_1-C_4), $(\text{alkyle en } C_1-C_4)-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -N-di(alkyle en C_1-C_4), $(\text{alkyle en } C_1-C_4)-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -NH(alkyle en C_1-C_4), $(\text{alkyle en } C_1-C_4)-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -NH₂, où R_{20} est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 ; à condition que le benzoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle soit exclu.
- 25

2. Composé selon la revendication 1, dans lequel X est un reste
 (3-cyclohexényle), $-\text{CH}_2$ -phényle, CH_3CH -phényle ou $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -phényle.

5 3. Composé selon la revendication 2, dans lequel X est un reste CH_3CH -phényle.

4. Composé de formule Ia ou IIa, dans lequel Y est un radical de formule



5. Composé choisi dans le groupe constitué par

- (1) le formiate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 (2) l'acétate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (3) le propionate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (4) le butyrate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (5) le pentanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 15 (6) l'hexanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (7) l'heptanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (8) l'octanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (9) le nonanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 20 (10) le décanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (11) l'undécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 25 (12) le dodécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (13) le tridécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (14) le tétradécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 30 (15) le pentadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (16) l'hexadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

- (17) l'heptadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (18) l'octadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 5 (19) le carbonate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (20) le carbonate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et d'éthyle;
- (21) le carbonate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de benzyle;
- 10 (22) le carbonate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de tert-butyle;
- (23) l'oxalate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- 15 (24) le monoester de [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide succinique;
- (25) le succinate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (26) le monoester de [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide but-2-enedioïque;
- 20 (27) le but-2-enedioate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (28) le monoester de [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide pentanedioïque;
- 25 (29) le pentanedioate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (30) le monoester de [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide hexanedioïque;
- (31) l'hexanedioate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- 30 (32) le cyclohexanecarboxylate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (33) le cyclohex-3-ènedicarboxylate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 35 (34) le benzoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (35) le téréphthalate de 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-

- 4-yle] et 4-méthyle;
- (36) l'isophthalate de 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] et 3-méthyle;
- (37) le phtalate de mono[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle];
- 5 (38) le naphthalène-1-carboxylate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (39) l'acrylate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (40) le 2-méthylacrylate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-
- 10 pipéridin-4-yle;
- (41) le méthylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- (42) l'éthylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 15 (43) l'isopropylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- (44) l'octadécylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- (45) le cyclohexylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-
- 20 pipéridin-4-yle;
- (46) le phénylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- (47) le p-tolylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- 25 (48) le naphthalène-1-ylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (49) le diméthylcarbamate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- (50) la 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ylamine;
- 30 (51) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]formamide;
- (52) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acétamide;
- (53) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]propionamide;
- (54) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]butyramide;
- 35 (55) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentanamide;
- (56) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]hexanamide;

- (57) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]heptanamide;
- (58) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]octanamide;
- (59) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]nonanamide;
- (60) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]décane-
- 5 (61) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]undécane-
- amide;
- (62) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]dodécane-
- amide;
- (63) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]tridécane-
- 10 amide;
- (64) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]tétradécane-
- amide;
- (65) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentadécane-
- amide;
- 15 (66) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]hexadécane-
- amide;
- (67) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]heptadécane-
- amide;
- (68) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]octadécane-
- 20 amide;
- (69) le [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de
- méthyle;
- (70) le [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate
- d'éthyle;
- 25 (71) le [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de
- benzyle;
- (72) le [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de
- tert-butyle;
- (73) l'acide N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-
- 30 oxamique;
- (74) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]oxamate
- de méthyle;
- (75) l'acide N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]suc-
- cinamique;
- 35 (76) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]succinate
- de méthyle;

- (77) l'acide 3-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]acrylique;
- (78) le 3-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]-acrylate de méthyle;
- 5 (79) l'acide 4-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]butyrique;
- (80) le 4-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]-butyrate de méthyle;
- (81) l'acide 5-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]pentanoïque;
- 10 (82) le 5-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ylcarbamoyl]-pentanoate de méthyle;
- (83) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-4-hydroxybutyramide;
- 15 (84) le [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide 6-hydroxyhexanoïque;
- (85) le [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide cyclohexanecarboxylique;
- (86) le [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide cyclohex-3-èncarboxylique;
- 20 (87) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]benzamide;
- (88) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]téréphthalamate de méthyle;
- (89) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]isophthalamate de méthyle;
- 25 (90) l'acide N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-phtalamique;
- (91) le [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide naphthalène-1-carboxylique;
- 30 (92) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acrylamide;
- (93) le N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-2-méthylacrylamide;
- (94) le N-butyl-N-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-acétamide;
- 35 (95) la [2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]urée;
- (96) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-méthylurée;

- (97) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-éthylurée;
- (98) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-isopropylurée;
- (99) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-octadécylurée;
- 5 (100) la 1-cyclohexyl-3-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-urée;
- (101) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-phénylurée;
- 10 (102) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-p-tolylurée;
- (103) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-naphtalène-1-ylurée;
- (104) la 3-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-1,1-diméthylurée;
- 15 (105) la 1-butyl-1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-phénylurée;
- (106) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pyrrolidine-2,5-dione;
- 20 (107) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pyrrole-2,5-dione;
- (108) la 1-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3,4-diméthylpyrrole-2,5-dione;
- (109) la 2',6'-diéthyl-2',3',6'-triméthyl-1'-(1-phényléthoxy)-[1,4']bipipéridinyl-2,6-dione;
- 25 (110) la 2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]isoindole-1,3-dione;
- (111) l'acide 2-[2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-isoindole-5-carboxylique.
- 30 6. Composé choisi dans le groupe constitué par
- (1) le formiate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (2) l'acétate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (3) le propionate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (4) le butyrate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 35 (5) le pentanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (6) l'hexanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

- (7) l'heptanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (8) l'octanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (9) le nonanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (10) le décanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 5 (11) l'undécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle,
- (12) le dodécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (13) le tridécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 (14) le tétradécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (15) le pentadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (16) l'hexadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 15 (17) l'heptadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (18) l'octadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 20 (19) le carbonate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (20) le carbonate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et d'éthyle;
- (21) le carbonate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de benzyle;
- 25 (22) le carbonate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de tert-butyle;
- (23) l'oxalate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- 30 (24) le monoester de [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide succinique;
- (25) le succinate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- (26) le monoester de [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide but-2-enedioïque;
- 35 (27) le but-2-enedioate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-

- 4-yle et de méthyle;
- (28) le monoester de [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide pentanedioïque;
- (29) le pentanedioate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- 5 (30) le monoester de [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide hexanedioïque;
- (31) l'hexanedioate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle et de méthyle;
- 10 (32) le cyclohexanecarboxylate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- (33) le cyclohex-3-èncarboxylate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (34) le téréphtalate de 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] et 4-méthyle;
- 15 (35) l'isophtalate de 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] et 3-méthyle;
- (36) le monoester de [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle] de l'acide phtalique;
- 20 (37) le naphthalène-1-carboxylate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- (38) l'acrylate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (39) le 2-méthylacrylate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 25 (40) le méthylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (41) l'éthylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (42) l'isopropylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- 30 (43) l'octadécylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- (44) le cyclohexylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle;
- 35 (45) le phénylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

- (46) le p-tolylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (47) le naphthalène-1-ylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 5 (48) le diméthylcarbamate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (49) la 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-ylamine;
- (50) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]formamide;
- (51) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acétamide;
- 10 (52) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-propionamide;
- (53) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]butyramide;
- (54) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentanamide;
- (55) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]hexanamide;
- (56) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]heptanamide;
- 15 (57) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]octanamide;
- (58) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]nonanamide;
- (59) le N-[2-éthyl-2,6,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]décanamide;
- (60) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]undécaneamide;
- 20 (61) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]dodécaneamide;
- (62) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]tridécaneamide;
- (63) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]tétradécaneamide;
- (64) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentadécaneamide;
- 25 (65) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pentadécaneamide;
- (66) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]hexadécaneamide;
- 30 (67) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]heptadécaneamide;
- (68) le [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de méthyle;
- (69) le [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate d'éthyle;
- 35 (70) le [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de

- benzyle;
- (71) le [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamate de tert-butyle;
- 5 (72) l'acide N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]oxamique;
- (73) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]oxamate de méthyle;
- (74) l'acide N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]succinamique;
- 10 (75) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]succinamate de méthyle;
- (76) l'acide 3-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamoyl]acrylique;
- (77) le 3-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamoyl]-acrylate de méthyle;
- 15 (78) l'acide 4-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamoyl]butyrique;
- (79) le 4-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamoyl]-butyrate de méthyle;
- 20 (80) l'acide 5-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamoyl]pentanoïque;
- (81) le 5-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]carbamoyl]-pentanoate de méthyle;
- (82) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-4-hydroxybutyramide;
- 25 (83) le [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide 6-hydroxyhexanoïque;
- (84) le [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide cyclohexanecarboxylique;
- 30 (85) le [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide cyclohex-3-èncarboxylique;
- (86) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]benzamide;
- (87) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]téréphthalamate de méthyle;
- 35 (88) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]isophtalamate de méthyle;

- (89) l'acide N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]phthalamique;
- (90) le [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]amide de l'acide naphthalène-1-carboxylique;
- 5 (91) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]acrylamide;
- (92) le N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-2-méthylacrylamide;
- (93) le N-butyl-N-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-acétamide
- 10 (94) la [2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]urée;
- (95) la 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-méthylurée;
- (96) la 1-éthyl-3-[2-éthyl-2,6,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]urée;
- (97) la 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-isopropylurée;
- 15 (98) la 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-octadécylurée;
- (99) la 1-cyclohexyl-3-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]urée;
- 20 (100) la 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-phénylurée;
- (101) la 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-p-tolylurée;
- (102) la 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-naphtalène-1-ylurée;
- 25 (103) la 3-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-1,1-diméthylurée;
- (104) la 1-butyl-1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3-phénylurée;
- 30 (105) la 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-pyrrolidine-2,5-dione;
- (106) la 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]pyrrole-2,5-dione;
- (107) la 1-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-3,4-diméthylpyrrole-2,5-dione;
- 35 (108) la 2',2'-diéthyl-6',6'-diméthyl-1'-(1-phényléthoxy)-[1,4']bipipéridinyl-2,6-

dione;

(109) la 2-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]isoindole-1,3-dione;

5 (110) l'acide 2-[2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yl]-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-isoindole-5-carboxylique.

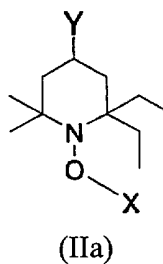
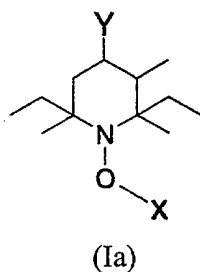
7. Composé selon la revendication 5 ou 6, choisi parmi

- (1) le formiate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (2) l'acétate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (3) le propionate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 10 (4) le butyrate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (5) le pentanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (6) l'hexanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 15 (7) l'heptanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (8) l'octanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (9) le nonanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (10) le décanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 20 (11) l'undécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (12) le dodécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 25 (13) le tridécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (14) le tétradécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (15) le pentadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 30 (16) l'hexadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- (17) l'heptadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
- 35 (18) l'octadécanoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;

- (19) le formiate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (20) l'acétate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (21) le propionate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (22) le butyrate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 5 (23) le pentanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (24) l'hexanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (25) l'heptanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (26) l'octanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (27) le nonanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 10 (28) le décanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (29) l'undécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle,
 (30) le dodécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (31) le tridécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 15 (32) le tétradécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (33) le pentadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 20 (34) l'hexadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 (35) l'heptadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle;
 25 (36) l'octadécanoate de 2,2-diéthyl-6,6-diméthyl-1-(1-phényléthoxy)pipéridin-4-yle.

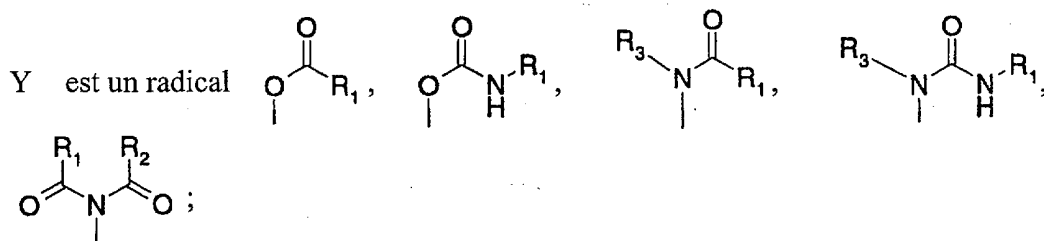
8. Composition polymérisable, comprenant

- a) au moins un monomère ou oligomère à insaturation éthylénique, et
 b) un composé de formule Ia ou IIa



30

où



- 5 R_1 est un atome d'hydrogène ou un reste $-\text{COOH}$; $-\text{COO}$ (alkyle en C_1-C_4); $-\text{COO}$ -phényle; $-\text{COO}$ -benzyle; alcoxy en C_1-C_8 ; alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_4 ; alkyle en C_1-C_{18} ou alcényle en C_2-C_4 substitué par OH, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}$ (alkyle en C_1-C_4); alkyle en C_2-C_{18} pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène; cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle non substitué; ou cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle substitué par alkyle en C_1-C_4 , $-\text{COOH}$ ou $-\text{COO}$ -(alkyle en C_1-C_4);
 10 R_2 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{18} , ou R_1 et R_2 forment ensemble, avec l'atome d'azote, un cycle de 5 chaînons qui peut avoir une liaison insaturée ou être condensé avec un cycle benzène;
 R_3 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{18} ; et
 15 X est choisi dans le groupe constitué par les restes 3-cycloalcényle en C_5-C_{12} , $-\text{CH}_2$ -phényle, CH_3CH -phényle, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -phényle, (cycloalkyle en C_5-C_6) $_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, (alkyle en C_1-C_4)- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -phényle, (alkyle en C_1-C_4)- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -(alcoxy en C_1-C_4), (alkyle en C_1-C_4)- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -(alkyle en C_1-C_4), (alkyle en C_1-C_4)- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -N-di(alkyle en C_1-C_4), (alkyle en C_1-C_4)- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -NH(alkyle en C_1-C_4), (alkyle en C_1-C_4)- $\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ - NH_2 , où R_{20} est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 ; à condition que le benzoate de 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-1-(1-phényléthoxy)-pipéridin-4-yle soit exclu.

25 9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle le monomère ou oligomère à insaturation éthylénique est choisi dans le groupe constitué par l'éthylène, le propylène, le n-butylène, l'isobutylène, le styrène, un styrène substitué, des diènes conjugués, l'acroléine, l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le vinylimidazole, l'anhydride maléique, des anhydrides d'acides (alkyl)acryliques, des sels d'acides (alkyl)acryliques, des esters d'acides (alkyl)acryliques, le (méth)acrylonitrile, des (alkyl)acrylamides, des halogénures de vinyle ou des
 30 halogénures de vinylidène.

10. Composition selon la revendication 8, dans laquelle les monomères à insaturation éthylénique sont l'éthylène, le propylène, le n-butylène, l'isobutylène, l'isoprène, le 1,3-butadiène, des α -alcènes en C_5-C_{18} , le styrène, l' α -méthylstyrène, le

p-méthylstyrène ou un composé de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$, dans laquelle R_a est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 , R_b est un groupe NH_2 , $\text{O}(\text{Me}^+)$, glycidyle, alcoxy en C_1-C_{18} non substitué, alcoxy en $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ interrompu par au moins un atome N et/ou O, ou alcoxy en C_1-C_{18} substitué par hydroxy, alkylamino en C_1-C_{18} non substitué, di(alkyl en C_1-C_{18})amino, alkylamino en C_1-C_{18} substitué par hydroxy ou di(alkyl en C_1-C_{18})amino substitué par hydroxy, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ou $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2 \text{An}^-$; An^- est un anion d'un acide monovalent organique ou inorganique; Me est un atome de métal monovalent ou l'ion ammonium; Z est l'oxygène ou le soufre.

10 11. Composition selon la revendication 8, dans laquelle le composé amorceur est présent en une quantité de 0,01 % en mol à 30 % en mol.

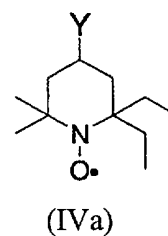
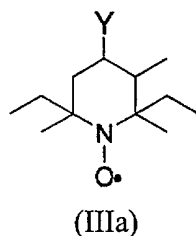
12. Procédé de préparation d'un oligomère, d'un co-oligomère, d'un polymère ou d'un copolymère (à blocs ou statistique) par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère ou oligomère à insaturation éthylénique, qui comprend la
15 (co)polymérisation du monomère ou des monomères/oligomères en présence d'un amorceur de formule Ia ou IIa dans des conditions réactionnelles capables d'effectuer la scission de la liaison O-C pour former deux radicaux libres, le radical $\cdot\text{X}$ étant capable d'amorcer la polymérisation.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel la scission de la liaison
20 O-C s'effectue par chauffage et se produit à une température comprise entre 50°C et 160°C .

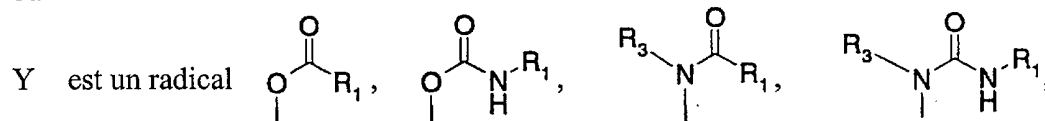
14. Polymère ou oligomère auquel est lié au moins un groupe amorceur -X et au moins un groupe oxyamine de formule Ia ou IIa selon la revendication 1.

15. Composé de formule IIIa ou IVa

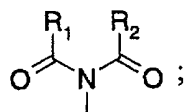
25



où



30



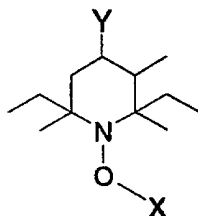
- R_1 est un atome d'hydrogène ou un reste $-\text{COOH}$; $-\text{COO}(\text{alkyle en } C_1-C_4)$; $-\text{COO-phényle}$; $-\text{COO-benzyle}$; alcoxy en C_1-C_8 ; alkyle en C_1-C_{18} ; alcényle en C_2-C_4 ; alkyle en C_1-C_{18} ou alcényle en C_2-C_4 substitué par OH, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}(\text{alkyle en } C_1-C_4)$; alkyle en C_2-C_{18} pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène; cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle non substitué; ou cyclopentyle, cyclohexyle, cyclohexényle, phényle ou naphthyle substitué par alkyle en C_1-C_4 , $-\text{COOH}$ ou $-\text{COO}-(\text{alkyle en } C_1-C_4)$;
- R_2 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{18} , ou R_1 et R_2 forment ensemble, avec l'atome d'azote, un cycle de 5 chaînons qui peut avoir une liaison insaturée ou être condensé avec un cycle benzène; et
- R_3 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{18} ; à condition que le 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-4-lauroyloxypipéridine-1-oxyle, le 2,6-diéthyl-2,3,6-triméthyl-4-stéaroyloxypipéridine-1-oxyle, le 2,2-diméthyl-6,6-diéthyl-4-lauroyloxypipéridine-1-oxyle et le 2,2-diméthyl-6,6-diéthyl-4-stéaroyloxypipéridine-1-oxyle soient exclus.

16. Composition polymérisable comprenant

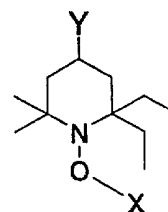
- au moins un monomère ou oligomère à insaturation éthylénique,
- un composé de formule IIIa ou IVa et
- une source de radicaux libres capables d'amorcer la polymérisation des monomères à insaturation éthylénique.

17. Procédé de préparation d'un oligomère, d'un co-oligomère, d'un polymère ou d'un copolymère (à blocs ou statistique) par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère/oligomère à insaturation éthylénique, dans lequel on soumet la composition selon la revendication 16 à l'action de la chaleur ou d'un rayonnement actinique.

18. Utilisation d'un composé de formule Ia ou IIa



(Ia)



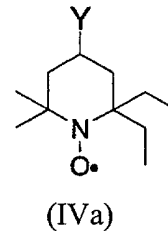
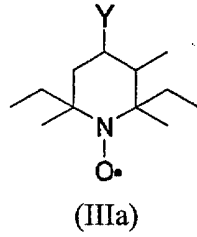
(IIa)

30

selon la revendication 1 pour la polymérisation de monomères à insaturation

éthylénique.

19. Utilisation d'un composé de formule IIIa ou IVa



5

selon la revendication 15, avec une source de radicaux libres, pour la polymérisation d'un monomère à insaturation éthylénique.