

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1011493

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1011493

22 Ingediend: 09.03.99

51 Int.Cl.⁷

C07D211/94, C07D221/20,
C07D401/04, C07D401/14,
C07D471/10, C07D487/22,
C07D491/107, C07D491/113,
C07D498/10, C08F4/00

30 Voorrang:
09.03.98 EP 98810194
11.06.98 EP 98810531

41 Ingeschreven:
10.09.99 I.E. 99/11

47 Dagtekening:
28.10.99

45 Uitgegeven:
03.01.2000 I.E. 2000/01

73 Octrooihouder(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. te Bazel,
Zwitserland (CH).

72 Uitvinder(s):
Andreas Kramer te Düringen (CH)
Peter Nesvadba te Marly (CH)

74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaten en de toepassing daarvan als regelmiddelen voor de polymerisatie.

57 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaten en op een polymeriseerbare samenstelling die a) ten minste een ethenisch onverzadigd polymeer en b) een 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaat omvat. Verdere aspecten van de onderhavige uitvinding zijn een werkwijze voor het polymeriseren van ethenisch onverzadigde monomeren en de toepassing van 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaten voor een **geregelde** polymerisatie. De N-oxyl-tussenderivaten, een samenstelling van de N-oxylderivaten met ethenisch onverzadigde monomeren en een vrije-radikaal-initiator X*, alsook een werkwijze voor de polymerisatie zijn **eveneens** onderwerpen van de onderhavige uitvinding.

NL C 1011493

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaten en de toepassing daarvan als regelmiddelen voor de polymerisatie

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaten en op een polymeriseerbare samenstelling die a) ten minste een ethenisch onverzadigd polymeer en b) een 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaat omvat. Verdere aspecten van de onderhavige uitvinding zijn een werkwijze voor het polymeriseren van ethenisch onverzadigde monomeren en de toepassing van 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaten voor een geregelde polymerisatie. De N-oxyl-tussenderivaten, een samenstelling van de N-oxylderivaten met ethenisch onverzadigde monomeren en een vrije-radikaal-initiator $X^\bullet$, alsook een werkwijze voor de polymerisatie zijn eveneens onderwerpen van de onderhavige uitvinding.

De verbindingen volgens de onderhavige uitvinding verschaffen polymere harsproducten met een lage polydispersiteit. Het polymerisatieproces verloopt met een grotere omzettingsefficiëntie van monomeer in polymeer. In het bijzonder heeft deze uitvinding betrekking op een polymerisatieproces gemedieerd door stabiele vrije radicalen, waarbij homopolymeren, statistische copolymeren, blokcopolymeren, uit meerdere blokken bestaande copolymeren, entcopolymeren en dergelijke met grotere polymerisatiesnelheden en betere omzettingen van monomeer in polymeer worden verschaft.

Polymeren of copolymeren die worden bereid aan de hand van polymerisatieprocessen met vrije radicalen hebben inherent een brede molecuulgewichtsverdeling of polydispersiteit die in het algemeen groter is dan ongeveer vier. Een reden daarvoor is dat de meeste vrije-radikaal-initiatoren halfwaardetijden hebben die betrekkelijk lang zijn, die variëren van **verscheidene** minuten tot vele uren, en de polymeerketens dus niet allemaal tegelijk **worden geïnitieerd** en de initiatoren op ieder moment tijdens het polymerisatieproces **groeïende ketens** met verschillende lengten verschaffen. Een andere reden is dat de **propagerende ketens** in een proces met vrije radicalen met elkaar kunnen reageren volgens processen die bekend staan als combinatie en disproportionering, hetgeen beide **irreversibele ketenbeëindigingreactie**-processen zijn. Aldus worden ketens met **verschillende lengtes** op verschillende momenten tijdens het reactieproces getermineerd, hetgeen **resulteert** in harsen die bestaan uit polymeerketens die zeer sterk in lengte **variëren van zeer klein tot zeer groot** en die dus een

grote polydispersiteit bezitten. Als een polymerisatieproces met vrije radicalen dient te worden toegepast voor het produceren van nauwe molecuulgewichtsverdelingen moeten alle polymeerketens op ongeveer hetzelfde moment worden geïnitieerd en dient terminatie van de groeiende polymeerketens door combinatie- of disproportio-
 5 neringsprocessen te worden vermeden.

Gebruikelijke polymerisatiereactieprocessen met radicalen geven verschillende significante problemen, zoals problemen met het voorspellen of regelen van het molecuulgewicht, de polydispersiteit en de modaliteit van de geproduceerde polymeren. Deze polymerisatieprocessen uit de stand der techniek geven polymeren met
 10 een brede polydispersiteit en in sommige gevallen een lage polymerisatiesnelheid. Verder zijn polymerisatieprocessen met vrije radicalen in de bulk volgens de stand der techniek moeilijk te regelen omdat de polymerisatiereactie sterk exotherm is en een efficiënte verwijdering van warmte in het zeer viskeuze polymeer vrijwel onmogelijk is. De exotherme aard van de polymerisatieprocessen met vrije radicalen
 15 volgens de stand der techniek vormt vaak een ernstige belemmering voor de concentratie van de reagentia of de reactor grootte bij opschaling.

Vanwege de hierboven genoemde niet te regelen polymerisatiereacties is ook gelvorming bij gebruikelijke polymerisatieprocessen met vrije radicalen mogelijk en worden hierdoor brede molecuulgewichtsverdelingen en/of problemen tijdens het
 20 filteren, drogen en hanteren van het harsproduct veroorzaakt.

In US-A-4581429 van Solomon et al., gepubliceerd op 8 april 1986, wordt een polymerisatieproces met vrij radicalen beschreven waarbij de groei van polymeerketens wordt geregeld zodat homopolymeren en copolymeren met korte ketens of oligomere homopolymeren en copolymeren, waaronder blok- en entcopolymeren,
 25 worden gevormd. Bij de werkwijze wordt een initiator gebruikt met de formule (voor een deel) $R'R''N-O-X$, waarbij X een vrije-radikaalspecies is die onverzadigde monomeren kan polymeriseren. De reacties hebben gewoonlijk lage omzettingssnelheden. In het bijzonder genoemde radikaalgroepen $R'R''N-O\bullet$ zijn afgeleid van 1,1,3,3-tetraethylisindoline, 1,1,3,3-tetrapropylisindoline, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine,
 30 2,2,5,5-tetramethylpyrrolidon of di-tert-butylamine. De voorgestelde verbindingen voldoen echter niet aan alle eisen. In het bijzonder de polymerisatie van acrylaten verloopt niet snel genoeg en/of de omzetting van monomeer in polymeer is niet zo groot als gewenst.

Onlangs zijn andere pogingen tot het ontwikkelen van nieuwe regelmiddelen voor de polymerisatie gepubliceerd. In WO 98/4408 en WO 98/30601 worden heterocyclische verbindingen beschreven die geschikt zijn voor geregelde polymerisatieprocessen. In WO 98/13392 worden alkoxyaminen met een open keten beschreven die zijn afgeleid van NO-gas of van nitroso-verbindingen.

In EP-A-735052 wordt een werkwijze beschreven voor het bereiden van thermoplastische polymeren met een nauwe polydispersiteit door middel van een door vrije radicalen geïnitieerde polymerisatie, die het toevoegen van een vrije-radikaal-initiator en een stabiel vrij radikaalmiddel aan de monomeerverbinding omvat.

Deze werkwijze heeft het nadeel dat onmiddellijk na de vorming daarvan niet geregelde recombinaties van de initiatorradikalen kunnen optreden, waardoor dus variërende verhoudingen tussen initiatorradikalen en stabiele vrije radicalen worden geproduceerd. Dientengevolge is er in enkele gevallen geen goede regeling van het polymerisatieproces.

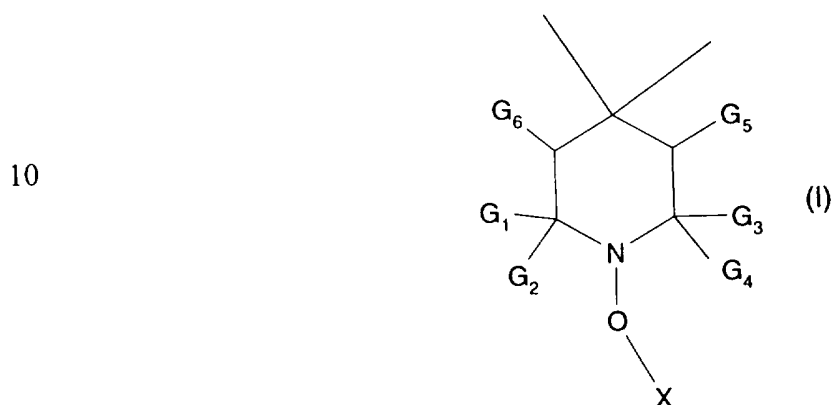
Derhalve bestaat er nog steeds behoefte aan polymerisatieprocessen voor de bereiding van polymeerharsen met een nauwe polydispersiteit en met gedefinieerde molecuulgewichten onder toepassing van de goedkope vrije-radikaal-polymerisatietechnieken. Deze polymerisatieprocessen regelen tevens de fysische eigenschappen van de polymeren, zoals viscositeit, hardheid, gelgehalte, verwerkbaarheid, helderheid, hoge glans, duurzaamheid en dergelijke.

De polymerisatieprocessen en harsproducten volgens de onderhavige uitvinding zijn bruikbaar bij veel toepassingen, waaronder een verscheidenheid van specialistische toepassingen, zoals voor de bereiding van blokcopolymeren die bruikbaar zijn als compatibilisermiddelen voor polymeermengsels, of dispergeermiddelen voor bekledingssystemen of voor de bereiding van harsen met een nauw molecuulgewicht of oligomeren voor toepassing in bekledingstechnologieën en thermoplastische foelies of als tonerharsen en vloeibare onderdompel-ontwikkel-inktharsen of inkt-additieven die worden gebruikt bij elektrofotografische beeldvormingsprocessen.

Verrassenderwijs is thans gevonden dat het mogelijk is de hiervoor genoemde tekortkomingen volgens de stand der techniek te overwinnen door het verschaffen van een polymeriseerbare samenstelling die specifieke initiatorverbindingen bevat. De polymerisatie van de samenstelling resulteert in een polymeer of copolymeer met een nauwe polydispersiteit en een hoge omzetting van monomeer in polymeer, zelfs bij

betrekkelijk lage temperaturen en bij korte reactietijden, waardoor het polymerisatieproces bijzonder geschikt is voor industriële toepassingen. De verkregen copolymeren hebben een grote zuiverheid en zijn in veel gevallen kleurloos en hoeven derhalve niet verder te worden gezuiverd.

- 5 Een doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaat dat een structuurelement met de formule (I)

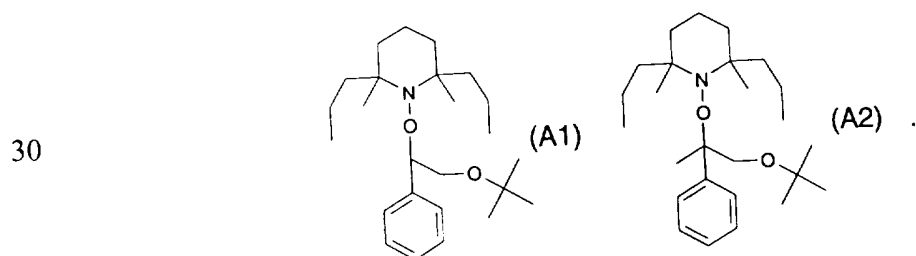


bevat, waarbij

- 20 G_1, G_2, G_3, G_4 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_6 alkyl zijn, met dien verstande, dat ten minste een groep geen methyl is of G_1 en G_2 of G_3 en G_4 , of G_1 en G_2 en G_3 en G_4 samen een C_5 - C_{12} cycloalkylgroep vormen;

G_5, G_6 onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{18} alkyl, fenyl, naftyl of een groep $COOC_1$ - C_{18} alkyl zijn en

- 25 X een groep vertegenwoordigt met ten minste een koolstofatoom en zodanig is, dat het vrije radikaal $X\bullet$ dat is afgeleid van X in staat is tot het initiëren van de polymerisatie van etheisch onverzadigde monomeren, met dien verstande, dat verbindingen A1 en A2 worden uitgesloten

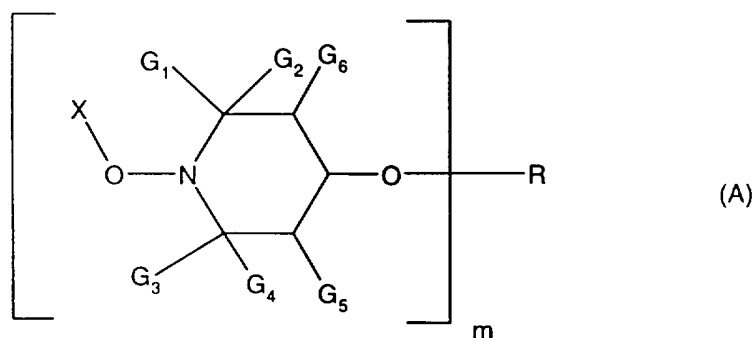


De alkylresten in de verschillende substituenten kunnen lineair of vertakt zijn. Voorbeelden van alkyl dat 1 tot 18 koolstofatomen bevat zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, 2-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, 2-pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, tert-octyl, nonyl, decyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, tetradecyl, hexadecyl en octadecyl.

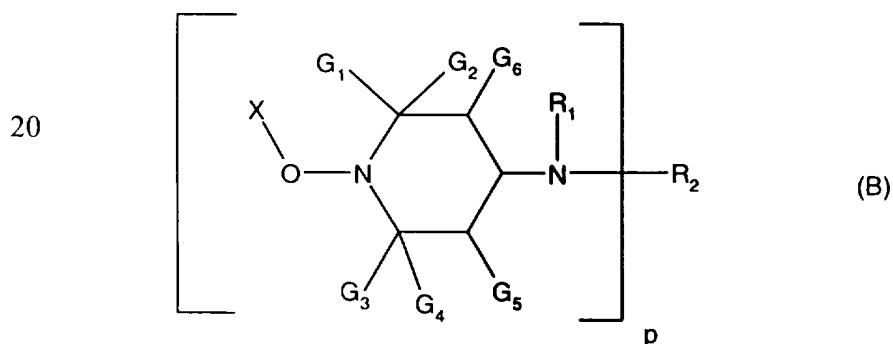
C_5 - C_{12} cycloalkyl is gewoonlijk cyclopentyl, methylcyclopentyl, dimethylcyclopentyl, cyclohexyl, methylcyclohexyl.

Verbindingen of mengsels van verbindingen die de voorkeur hebben zijn die met de formules A tot en met S.

10



15

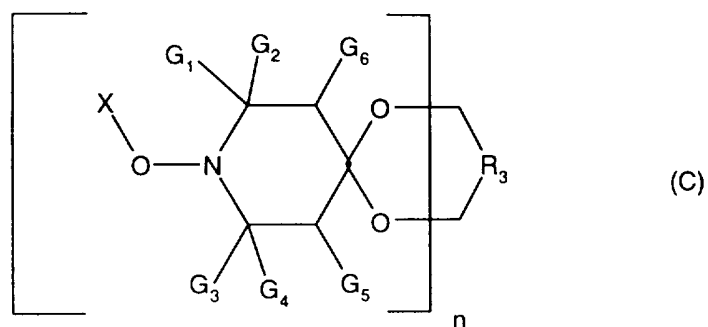


20

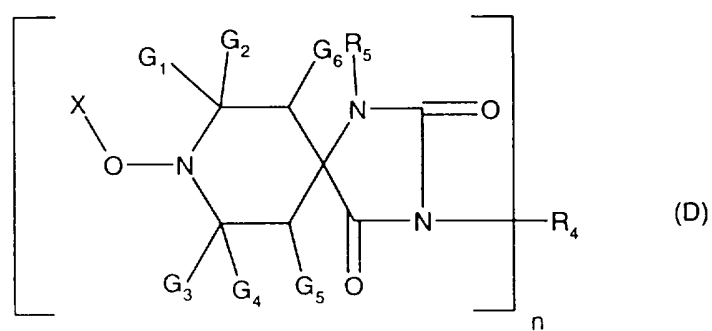
25

6

5

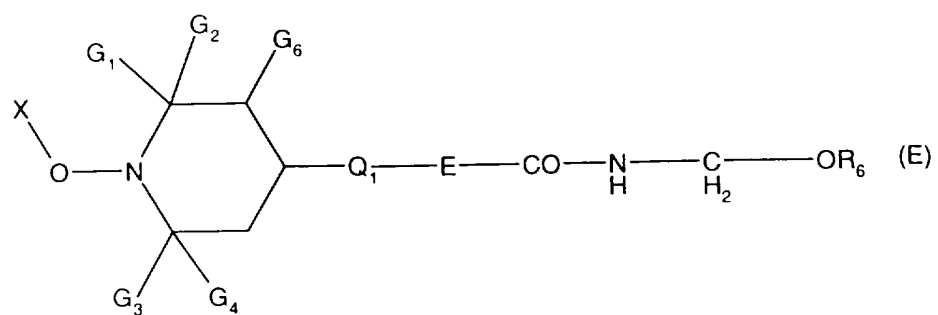


10

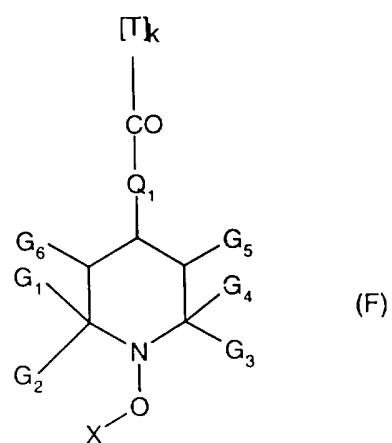


15

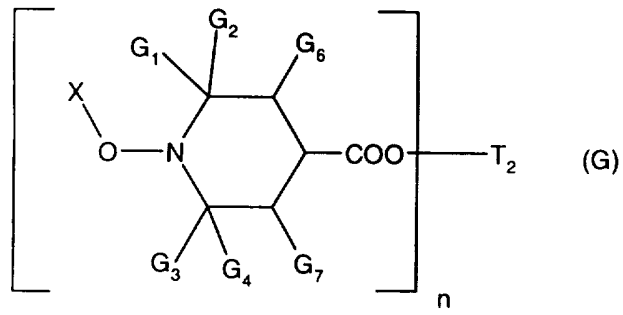
20



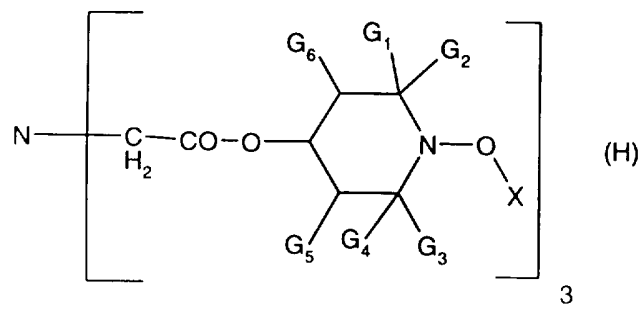
25



5

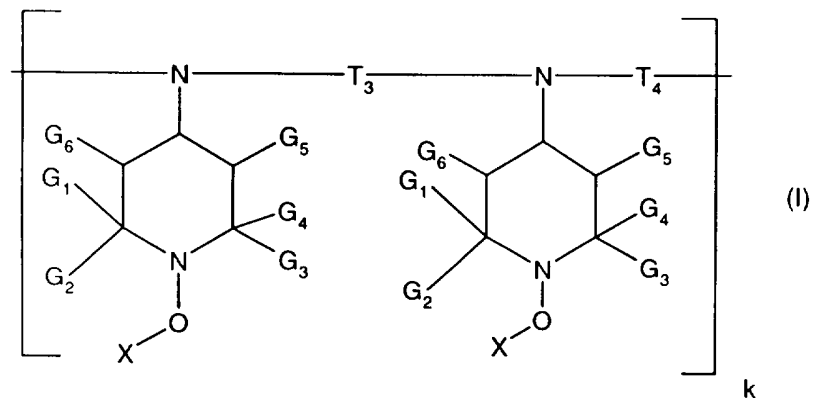


10



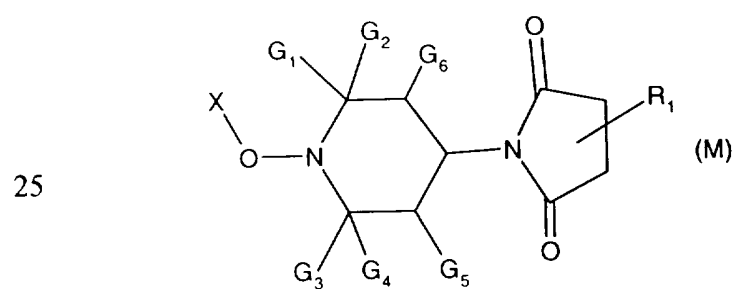
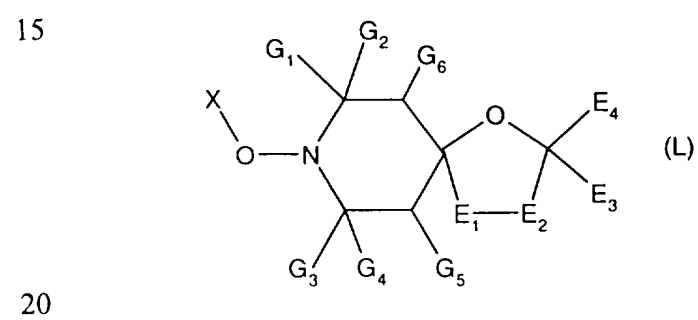
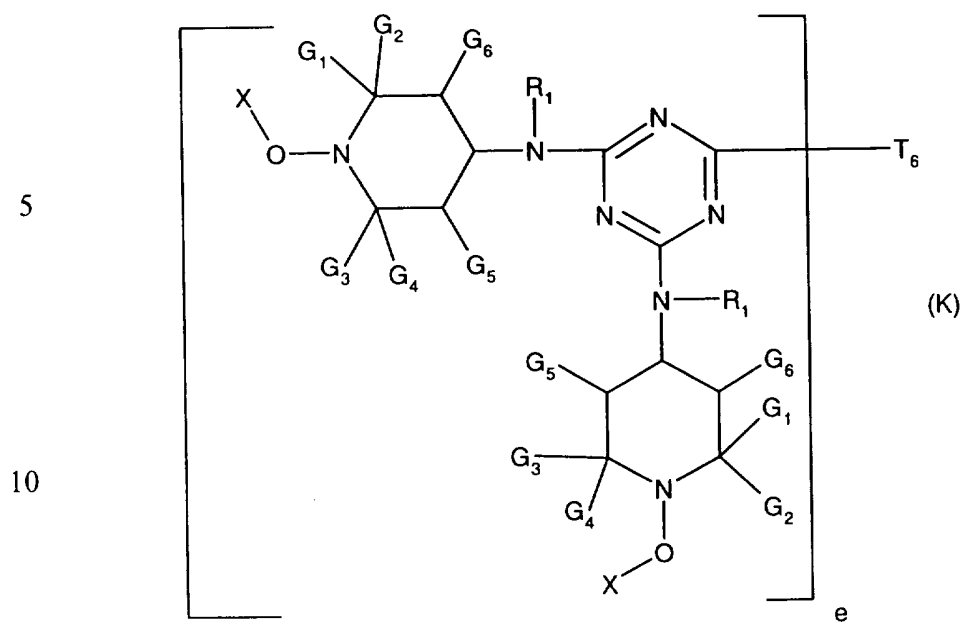
15

20

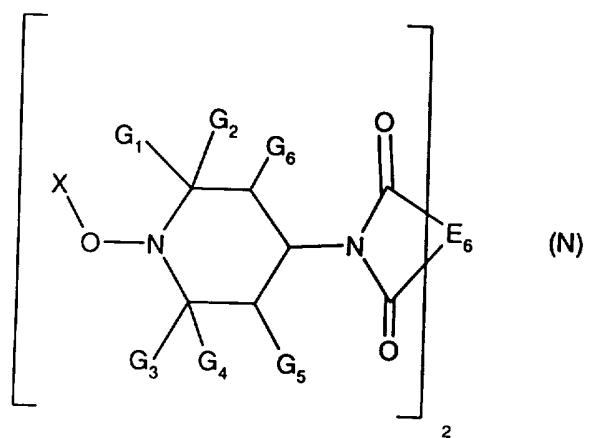


25

30

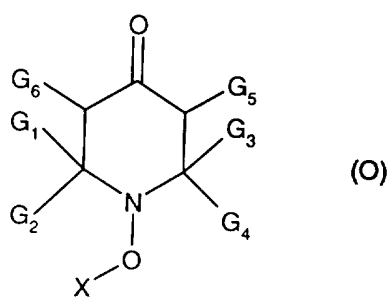


5

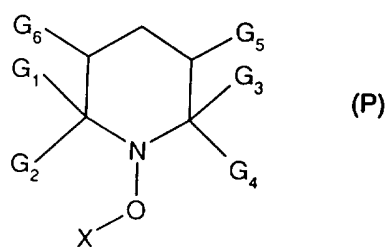


10

15



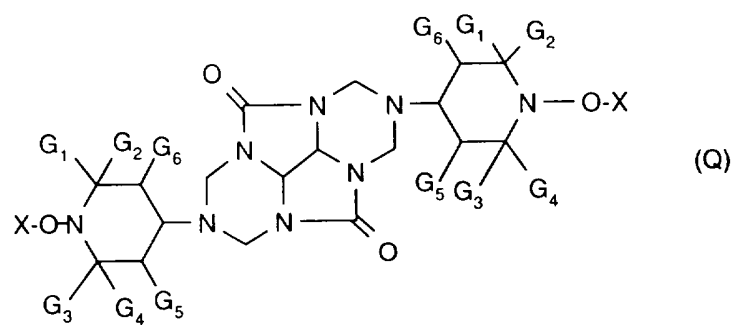
20



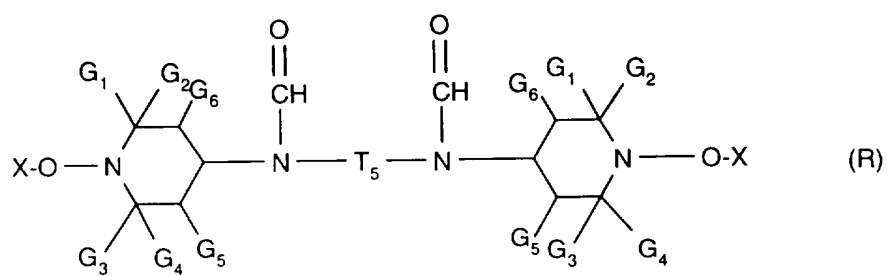
25

30

5



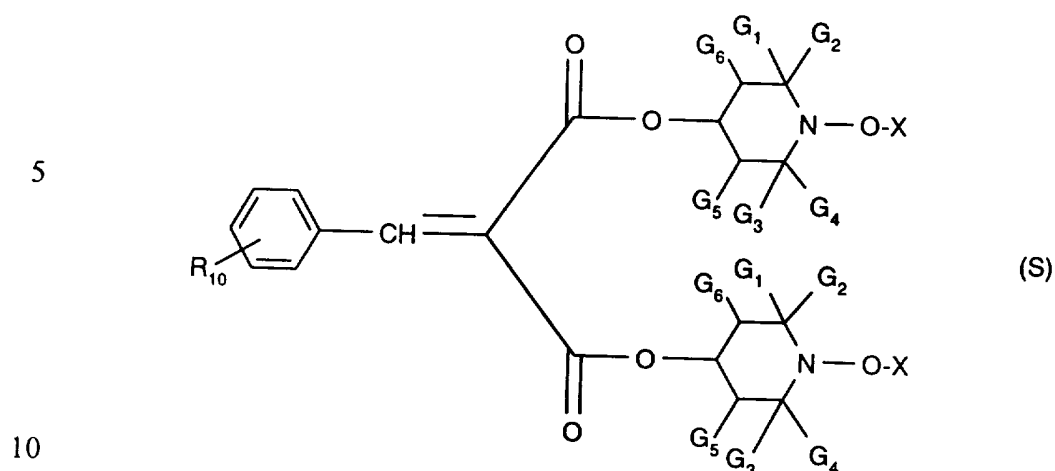
10



15

20

25



waarbij

- 15 G_1 , G_2 , G_3 en G_4 onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen zijn, of G_1 en G_2 samen en G_3 en G_4 samen, of G_1 en G_2 samen of G_3 en G_4 samen penta-methyleen zijn;

G_5 en G_6 onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_4 alkyl zijn;

- R, als m 1 is, waterstof, C_1 - C_{18} alkyl dat niet onderbroken is of C_2 - C_{18} alkyl is dat
 20 onderbroken is door een of meer zuurstofatomen, cyaanethyl, benzoyl, glycidyl, een eenwaardige rest van een alifatisch carbonzuur met 2 tot 18 koolstofatomen, van een cycloalifatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen, of een α,β -onverzadigd carbonzuur met 3 tot 5 koolstofatomen of van een aromatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen, waarbij ieder carbonzuur in de alifatische, cycloalifatische of
 25 aromatische rest gesubstitueerd kan zijn met 1 tot 3 $-\text{COOZ}_{12}$ -groepen, waarbij Z_{12} H, C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_{12} alkenyl, C_5 - C_7 cycloalkyl, fenyl of benzyl is; of

R een eenwaardige rest van een carbamidezuur of fosfor bevattend zuur of een een-waardige silylrest is;

- R, als m 2 is, C_2 - C_{12} alkyleen, C_4 - C_{12} alkenyleen, xyleen, een tweewaardige rest van
 30 een alifatisch dicarbonzuur met 2 tot 36 koolstofatomen, of een cycloalifatisch of aromatisch dicarbonzuur met 8-14 koolstofatomen of van een alifatisch, cycloalifa-tisch of aromatisch dicarbamidezuur met 8-14 koolstofatomen is, waarbij ieder dicar-bonzuur in de alifatische, cycloalifatische of aromatische rest gesubstitueerd kan zijn

met een of twee $-\text{COOZ}_{12}$ -groepen; of

R een tweewaardige rest van een fosfor bevattend zuur of een tweewaardige silylrest is;

R, als m 3 is, een driewaardige rest van een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch tricarbonzuur, dat in de alifatische, cycloalifatische of aromatische rest gesubstitueerd kan zijn met $-\text{COOZ}_{12}$, van een aromatisch tricarbamidezuur of van een fosfor bevattend zuur is, of een driewaardige silylrest is,

R, als m 4 is, een vierwaardige rest is van een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch tetracarbonzuur;

10 p 1, 2 of 3 is;

R_1 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_8$ aralkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ alkanoyl, $\text{C}_3\text{-C}_5$ alkenoyl of benzoyl is;

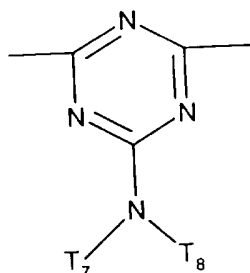
als p 1 is,

R_2 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ cycloalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_8$ alkenyl dat niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een cyaan-, carbonyl- of carbamidegroep, of glycidyl, een groep met de formule $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ of met de formule $-\text{CO}-\text{Z}-$ of $-\text{CONH}-\text{Z}$ is, waarbij Z waterstof, methyl of fenyl is; of

als p 2 is,

R_2 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ alkyleen, $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ aryleen, xylyleen, een groep $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ is, waarbij B $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ alkyleen, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ aryleen of $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ cycloalkyleen is; of, vooropgesteld dat R_1 geen alkanoyl, alkenoyl of benzoyl is, R_2 ook een tweewaardige acylrest van een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur kan zijn, of de groep $-\text{CO}-$ kan zijn; of R_1 en R_2 samen, als p 1 is, de cyclische acylrest van een alifatisch of aromatisch 1,2- of 1,3-dicarbonzuur kunnen zijn; of

R_2 een groep



is,

waarbij T_7 en T_8 onafhankelijk van elkaar waterstof of alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen zijn, of T_7 en T_8 samen alkyleen met 4 tot 6 koolstofatomen of 3-oxapentamethyleen zijn;

5 als p 3 is,

R_2 2,4,6-triazinyl is;

als n 1 is,

R_3 C_2 - C_8 alkyleen of hydroxyalkyleen of C_4 - C_{22} acyloxyalkyleen is; of

als n 2 is,

10 R_3 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ is;

als n 1 is,

R_4 waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_5 alkenyl, C_7 - C_9 aralkyl, C_5 - C_7 cycloalkyl, C_2 - C_4 hydroxyalkyl, C_2 - C_6 alkoxyalkyl, C_6 - C_{10} aryl, glycidyl, een groep met de formule $-(CH_2)_m-COO-Q$ of met de formule $-(CH_2)_m-O-CO-Q$ is, waarbij m 1 of 2 is en

15 Q C_1 - C_4 alkyl of fenyl is; of

als n 2 is,

R_4 C_2 - C_{12} alkyleen, C_6 - C_{12} aryleen, een groep $-CH_2CH(OH)CH_2-O-D-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, waarbij D C_2 - C_{10} alkyleen, C_6 - C_{15} aryleen of C_6 - C_{12} cycloalkyleen is, of een groep

20 $-CH_2CH(OZ_1)CH_2-(OCH_2CH(OZ_1)CH_2)_2-$, waarbij Z_1 waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, allyl, benzyl, C_2 - C_{12} alkanoyl of benzoyl is, is;

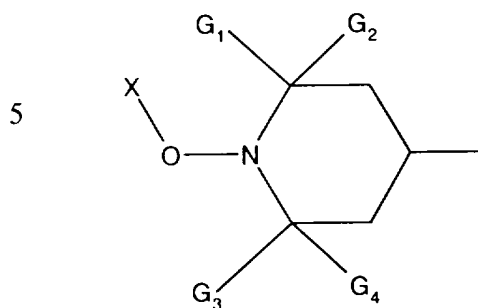
R_5 waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, allyl, benzyl, glycidyl of C_2 - C_6 alkoxyalkyl is;

Q_1 $-N(R_7)-$ of $-O-$ is;

E C_1 - C_3 alkyleen, de groep $-CH_2CH(R_8)-O-$, waarbij R_8 waterstof, methyl of fenyl

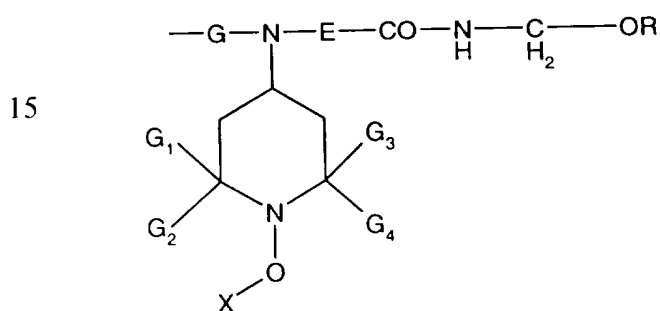
25 is, de groep $-(CH_2)_3-NH-$ of een directe binding is;

R_7 C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_7 cycloalkyl, C_7 - C_{12} aralkyl, cyaanethyl, C_6 - C_{10} aryl, de groep $-CH_2CH(R_8)-OH$; of een groep met de formule



10

of een groep met de formule



20

is,

waarbij G C₂-C₆ alkyleen of C₆-C₁₂ aryleen is en R is zoals hierboven is gedefinieerd;
of

R₇ een groep -E-CO-NH-CH₂-OR₆ is;

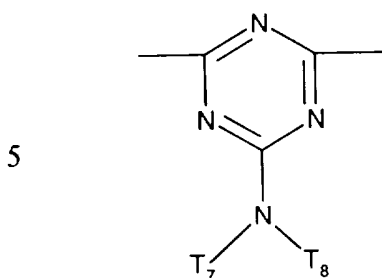
25 R₆ waterstof of C₁-C₁₈ alkyl is;

formule (F) duidt op een zich herhalende structuureenheid van een oligomeer waarbij T etheen of 1,2-propeen is, of een zich herhalende structuureenheid is die is afgeleid van een α-alkaencopolymer met een alkylacrylaat of -methacrylaat;
k 2 tot 100 is;

30 R₁₀ waterstof, C₁-C₁₂ alkyl of C₁-C₁₂ alkoxy is;

T₂ dezelfde betekenis heeft als R₄;

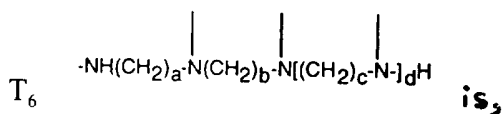
T₃ en T₄ onafhankelijk van elkaar alkyleen met 2 tot 12 koolstofatomen zijn, of T₄ een groep



10 is,

T_5 C_2 - C_{22} alkyleen, C_5 - C_7 cycloalkyleen, C_1 - C_4 alkyleendi(C_5 - C_7 cycloalkyleen), fenyleen of fenyleendi(C_1 - C_4 alkyleen) is;

15



waarbij a, b en c onafhankelijk van elkaar 2 of 3 zijn en d 0 of 1 is;
e 3 of 4 is;

T_7 en T_8 onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_{18} alkyl zijn of T_7 en T_8 samen

20 C_4 - C_6 alkyleen of 3-oxapentamethyleen zijn;

E_1 en E_2 , die verschillend zijn, ieder $-\text{CO}-$ of $-\text{N}(\text{E}_5)-$ zijn, waarbij E_5 waterstof, C_1 - C_{12} alkyl of C_4 - C_{22} alkoxy-carbonylalkyl is;

E_3 waterstof, alkyl met 1 tot 30 koolstofatomen, fenyl, naftyl, waarbij fenyl of naftyl gesubstitueerd kunnen zijn met chloor of met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, of

25 fenylalkyl met 7 tot 12 koolstofatomen, of waarbij fenylalkyl is gesubstitueerd met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, is;

E_4 waterstof, alkyl met 1 tot 30 koolstofatomen, fenyl, naftyl of fenylalkyl met 7 tot 12 koolstofatomen is; of

E_3 en E_4 samen polymethyleen met 4 tot 17 koolstofatomen zijn, waarbij polymethyleen gesubstitueerd kan zijn met maximaal vier alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen; en

30 E_6 een alifatische of aromatische vierwaardige rest is.

C_3 - C_{12} alkenyl is bijvoorbeeld propenyl, butenyl, pentenyl, hexenyl, heptenyl,

octenyl, dodecenyl, inclusief de isomeren daarvan.

C_7 - C_9 aralkyl is bijvoorbeeld benzyl, fenylpropyl, α,α -dimethylbenzyl of α -methylbenzyl.

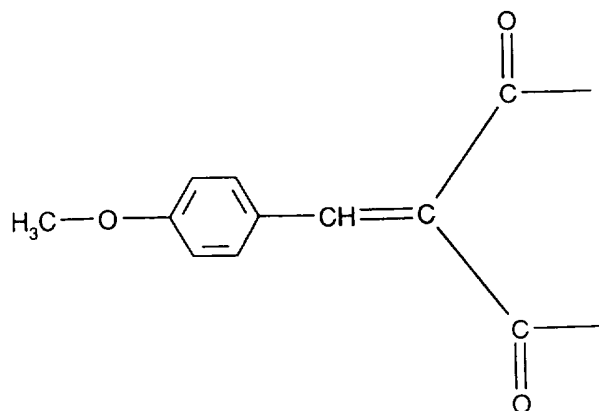
C_2 - C_{18} alkyl dat is onderbroken door ten minste een O-atoom is bijvoorbeeld
 5 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$, $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ of
 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$. De groep is bij voorkeur afgeleid van polyethyleenglycol. Een algemene beschrijving is $-((CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$, waarbij a een getal is van 1 tot 6 en b een getal is van 2 tot 10.

Als R een eenwaardige rest van een carbonzuur is, is deze bijvoorbeeld een
 10 acetyl-, caproyl-, stearoyl-, acryloyl-, methacryloyl-, benzoyl- of β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionylrest.

Als R een eenwaardige silylrest is, is deze bijvoorbeeld een rest met de formule $-(C_jH_{2j})-Si(Z')_2Z''$, waarbij j een geheel getal is in het traject van 2 tot 5 en Z' en Z'' onafhankelijk van elkaar C_1 - C_4 alkyl of C_1 - C_4 alkoxy zijn.

15 Als R een tweewaardige rest van een dicarbonzuur is, is deze bijvoorbeeld een malonyl-, succinyl-, glutaryl-, adipoyl-, suberoyl-, sebacoyl-, maleoyl-, itaconyl-, ftaloyl-, dibutylmalonyl-, dibenzylmalonyl-, butyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonyl- of bicyclohepteendicarbonylrest of een groep met de formule

20



25

30 Als R een driewaardige rest van een tricarbonzuur is, is deze bijvoorbeeld een trimellitoyl-, citryl- of nitrilotriacetylrest.

Als R een vierwaardige rest van een tetracarbonzuur is, is deze bijvoorbeeld de vierwaardige rest van butaan-1,2,3,4-tetracarbonzuur of van pyromellietzuur.

Als R een tweewaardige rest van een dicarbamidezuur is, is deze bijvoorbeeld de hexamethyleendicarbamoyl- of 2,4-toluyleendicarbamoylrest.

C_1 - C_{18} alkanoyl is bijvoorbeeld formyl, propionyl, butyryl, octanoyl, dodecanoyl maar bij voorkeur acetyl en C_3 - C_5 alkenoyl is in het bijzonder acryloyl.

- 5 C_2 - C_{12} alkyleenresten zijn bijvoorbeeld ethyleen, propyleen, 2,2-dimethylpropyleen, tetramethyleen, hexamethyleen, octamethyleen, decamethyleen of dodecamethyleen.

C_6 - C_{15} aryleensubstituenten zijn bijvoorbeeld o-, m- of p-fenyleen, 1,4-naf-tyleen of 4,4'-difenyleen.

- 10 C_6 - C_{12} cycloalkyleen is in het bijzonder cyclohexyleen.

Met hydroxyl, cyaan, alkoxycarbonyl of carbamide gesubstitueerd C_1 - C_4 alkyl kan bijvoorbeeld 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, 2-cyaanethyl, methoxycarbonylmethyl, 2-ethoxycarbonylethyl, 2-aminocarbonylpropyl of 2-(dimethylaminocarbonyl)ethyl zijn.

- 15 C_2 - C_6 alkoxyalkylsubstituenten zijn bijvoorbeeld methoxymethyl, ethoxymethyl, propoxymethyl, tert-butoxymethyl, ethoxyethyl, ethoxypropyl, n-butoxyethyl, tert-butoxyethyl, isopropoxyethyl of propoxypropyl.

G_6 is bij voorkeur waterstof en G_5 is bij voorkeur waterstof of C_1 - C_4 alkyl.

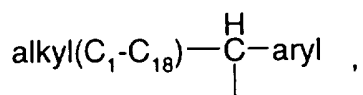
- 20 Bij voorkeur zijn G_1 , G_2 , G_3 en G_4 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_4 alkyl, met dien verstande, dat ten minste een groep geen methyl is.

Met meer voorkeur zijn G_1 en G_3 methyl en zijn G_2 en G_4 ethyl of propyl.

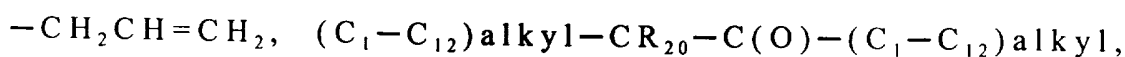
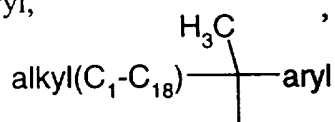
In een andere groep van verbindingen die de voorkeur heeft zijn G_1 en G_2 methyl en zijn G_3 en G_4 ethyl of propyl.

25

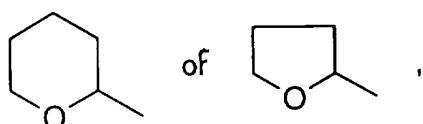
Bij voorkeur wordt X gekozen uit de groep van $-\text{CH}_2$ -aryl,



- 30 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{aryl}$, $(C_5-C_6 \text{ cycloalkyl})_2\text{CCN}$, $(C_1-C_{12} \text{ alkyl})_2\text{CCN}$



$(C_1-C_{12})\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_6-C_{10})\text{aryl}$, $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_{12})\text{-alkoxy}$, $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)\text{-fenoxy}$, $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-N\text{-di}(C_1-C_{12})\text{alkyl}$, $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-CR_{20}-CO-NH(C_1-C_{12})\text{alkyl}$, $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-CR_{20}-CO-NH_2$, $-CH_2CH=CH-CH_3$, $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$,
 5 $-CH_2-CH=CH\text{-fenyl}$, $-CH_2-C\equiv CH$,



10

waarbij

R_{20} waterstof of C_1-C_{12} alkyl is;

de arylgroepen fenyl of naftyl zijn die niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1-C_{12} alkyl, halogeen, C_1-C_{12} alkoxy, C_1-C_{12} alkylcarbonyl, glycidyl, OH,

15 $-COOH$ of $-COOC_1-C_{12}$ alkyl.

Meer voorkeur hebben verbindingen waarbij X wordt gekozen uit de groep van $-CH_2\text{-fenyl}$, $CH_3CH\text{-fenyl}$, $(CH_3)_2C\text{-fenyl}$, $(C_5-C_6\text{ cycloalkyl})_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH=CH_2$, $(C_1-C_8\text{ alkyl})CR_{20}-C(O)\text{-fenyl}$, $(C_1-C_8)\text{-alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)\text{alkoxy}$, $(C_1-C_8)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)\text{alkyl}$,
 20 $(C_1-C_8)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-N\text{-di}(C_1-C_8)\text{alkyl}$, $(C_1-C_8)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_8)\text{alkyl}$, $(C_1-C_8)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-NH_2$, waarbij R_{20} waterstof of $(C_1-C_8)\text{alkyl}$ is.

Bijzondere voorkeur hebben verbindingen waarbij X wordt gekozen uit de groep van $-CH_2\text{-fenyl}$, $CH_3CH\text{-fenyl}$, $(CH_3)_2C\text{-fenyl}$, $(C_5-C_6\text{ cycloalkyl})_2CCN$,
 25 $(CH_3)_2CCN$, $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH=CH_2$, $(C_1-C_4\text{ alkyl})CR_{20}-C(O)\text{-fenyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)\text{alkoxy}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)\text{alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-N\text{-di}(C_1-C_4)\text{alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_4)\text{alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-NH_2$, waarbij R_{20} waterstof of $(C_1-C_4)\text{alkyl}$ is.

30

In een groep van verbindingen die de voorkeur heeft bevat X geen alkylether-groep met een open keten.

Voorkeursverbindingen zijn die met de formule A, B, O of P, met bijzondere voorkeur met de formule A, B of O en met meer voorkeur met de formule A of B,

waarbij de substituenten de hierboven gedefinieerde betekenissen hebben.

Een groep van verbindingen die de voorkeur heeft is die met de formule A, B of O, waarbij

m 1 is,

- 5 R waterstof of C_1-C_{18} alkyl is dat niet onderbroken is of dat onderbroken is door een of meer zuurstofatomen, cyaanethyl, benzoyl, glycidyl, een eenwaardige rest van een alifatisch carbonzuur met 2 tot 18 koolstofatomen, van een cycloalifatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen, van een α,β -onverzadigd carbonzuur met 3 tot 5 koolstofatomen of van een aromatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen;

- 10 p 1 is;

R_1 C_1-C_{12} alkyl, C_5-C_7 cycloalkyl, C_7-C_8 aralkyl, C_2-C_{18} alkanoyl, C_3-C_5 alkenoyl of benzoyl is;

R_2 C_1-C_{18} alkyl, C_5-C_7 cycloalkyl, C_2-C_8 alkenyl dat niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een cyaan-, carbonyl- of carbamidegroep, of glycidyl, een groep met de

- 15 formule $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ of met de formule $-\text{CO}-\text{Z}$ of $-\text{CONH}-\text{Z}$ is, waarbij Z waterstof, methyl of fenyl is.

Van de groep van verbindingen met de formule A, B of O hebben die meer voorkeur, waarbij

- 20 R waterstof, C_1-C_{18} alkyl, cyaanethyl, benzoyl, glycidyl, een eenwaardige rest van een alifatisch carbonzuur is;

R_1 C_1-C_{12} alkyl, C_7-C_8 aralkyl, C_2-C_{18} alkanoyl, C_3-C_5 alkenoyl of benzoyl is;

R_2 C_1-C_{18} alkyl, glycidyl, een groep met de formule $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ of de formule $-\text{CO}-\text{Z}$ is, waarbij Z waterstof, methyl of fenyl is.

- 25 Een verdere voorkeur voor deze subgroep is dat G_6 waterstof is en G_5 waterstof of C_1-C_4 alkyl is, G_1 en G_3 methyl zijn en G_2 en G_4 ethyl of propyl zijn of G_1 en G_2 methyl zijn en G_3 en G_4 ethyl of propyl zijn.

- 30 Ter aanvulling van de verbindingen met de formule A, B of O wordt een groep X die de voorkeur heeft gekozen uit de groep van $-\text{CH}_2$ -fenyl, CH_3CH -fenyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -fenyl, $(C_5-C_6 \text{ cycloalkyl})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $(C_1-C_4 \text{ alkyl})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{fenyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(C_1-C_4)\text{alkoxy}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(C_1-C_4)\text{alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{di}(C_1-C_4)\text{alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(C_1-C_4)\text{alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$, waarbij

R_{20} waterstof of (C_1-C_4) alkyl is.

De meeste voorkeur hebben de verbindingen met de formule (A), waarbij G_5 en G_6 waterstof of methyl zijn, G_1 en G_3 methyl zijn en G_2 en G_4 ethyl zijn of G_1 en G_2 methyl zijn en G_3 en G_4 ethyl zijn;

- 5 m 1 is; R waterstof, C_1-C_{18} alkyl of een groep $-C(O)-(C_2-C_{18})$ alkyl is; en
 X $-\text{CH}_2$ -fenyl, CH_3CH -fenyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -fenyl, $(C_5-C_6 \text{ cycloalkyl})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $(C_1-C_4 \text{ alkyl})\text{CR}_{20}-C(O)$ -fenyl,
 $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-C(O)-(C_1-C_4)\text{alkoxy}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-C(O)-(C_1-C_4)\text{alkyl}$,
 $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-C(O)-\text{N-di}(C_1-C_4)\text{alkyl}$,
 10 $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-C(O)-\text{NH}(C_1-C_4)\text{alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-C(O)-\text{NH}_2$ is,
 waarbij

R_{20} waterstof of (C_1-C_4) alkyl is.

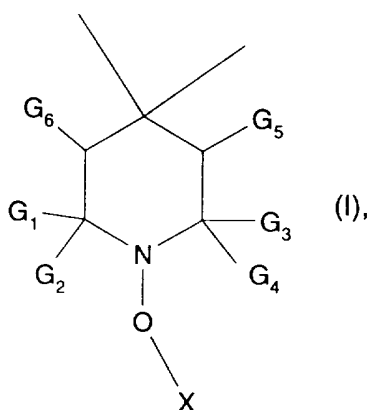
Als R C_1-C_{18} alkyl is heeft propyl bijzondere voorkeur.

- Als R $-C(O)-(C_2-C_{18})$ alkyl is hebben $-C(O)-C_{11}\text{H}_{23}$ en $-C(O)-C_{17}\text{H}_{35}$ bij-
 15 zondere voorkeur.

Een verder onderwerp van de uitvinding is een polymeriseerbare samenstelling, omvattende

- a) ten minste een ethenisch onverzadigd monomeer of oligomeer en
 b) een 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaat dat een structuurelement met de formule

20 (I)



25

30

bevat, waarbij

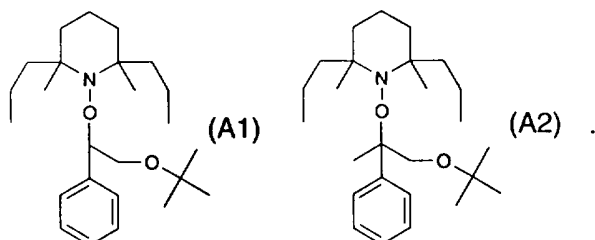
G_1 , G_2 , G_3 , G_4 onafhankelijk van elkaar C_1-C_6 alkyl zijn, met dien verstande, dat ten

minste een groep geen methyl is of G_1 en G_2 of G_3 en G_4 , of G_1 en G_2 en G_3 en G_4 samen een C_5 - C_{12} cycloalkylgroep vormen;

G_5 , G_6 onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{18} alkyl, fenyl, naftyl of een groep $COOC_1$ - C_{18} alkyl zijn en

- 5 X een groep vertegenwoordigt met ten minste een koolstofatoom en zodanig is, dat het vrije radikaal $X^\bullet$ dat is afgeleid van X in staat is tot het initiëren van de polymerisatie van etheensch onverzadigde monomeren, met dien verstande, dat verbindingen A1 en A2 worden uitgesloten

10



15

Definities voor de substituenten en de formules die de voorkeur hebben zijn reeds gegeven. Ze gelden tevens voor de samenstelling inclusief de voorkeuren.

- Gewoonlijk wordt het etheensch onverzadigde monomeer of oligomeer gekozen
 20 uit de groep van etheen, propheen, n-buteen, isobuteen, styreen, gesubstitueerd styreen, geconjugeerde dienen, acroleïne, vinylacetaat, vinylpyrrolidon, vinylimidazool, maleïnezuuranhydride, (alkyl)acrylzuuranhydriden, (alkyl)acrylzuurzouten, (alkyl)acryl-esters, (meth)acrylonitrillen, (alkyl)acrylamiden, vinylhalogeniden of vinylideenhalogeniden.

- 25 Ethenisch onverzadigde monomeren die de voorkeur hebben zijn etheen, propheen, n-buteen, isobuteen, isopreen, 1,3-butadien, α - C_5 - C_{18} alkeen, styreen, α -methylstyreen, p-methylstyreen of een verbinding met de formule $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$, waarbij R_a waterstof of C_1 - C_4 alkyl is, R_b NH_2 , $O^-(Me^+)$, glycidyl, ongesubstitueerd C_1 - C_{18} alkoxy, C_2 - C_{100} alkoxy dat is onderbroken door ten
 30 minste een N- en/of O-atoom, of met hydroxy gesubstitueerd C_1 - C_{18} alkoxy, ongesubstitueerd C_1 - C_{18} alkylamino, di(C_1 - C_{18} alkyl)amino, met hydroxy gesubstitueerd C_1 - C_{18} alkylamino of met hydroxy gesubstitueerd di(C_1 - C_{18} alkyl)amino, $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ of $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2An^-$ is;

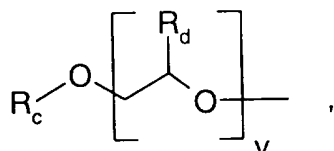
An⁻ een anion is van een eenwaardig organisch of anorganisch zuur;

Me een eenwaardig metaalatoom of het ammonium-ion is,

Z zuurstof of zwavel is.

Voorbeelden van R_a als C₂-C₁₀₀ alkoxy dat is onderbroken door ten minste een

5 O-atoom hebben de formule

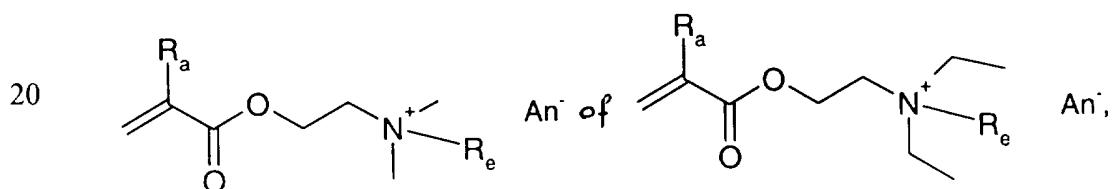


10

waarbij R_c C₁-C₂₅ alkyl, fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met C₁-C₁₈ alkyl is, R_d waterstof of methyl is en v een getal is van 1 tot 50. Deze monomeren zijn bijvoorbeeld door acylering van de desbetreffende gealkoxyeerde alcoholen of fenolen uit

15 kunnen zijn afgeleid van ethyleenoxide, propyleenoxide of mengsels daarvan.

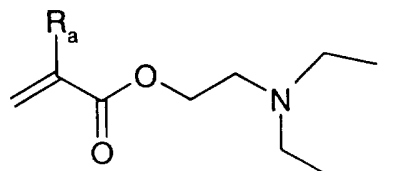
Verdere voorbeelden van geschikte acrylaat- of methacrylaatmonomeren worden hieronder gegeven.



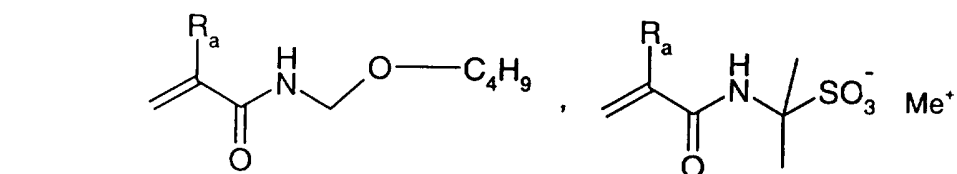
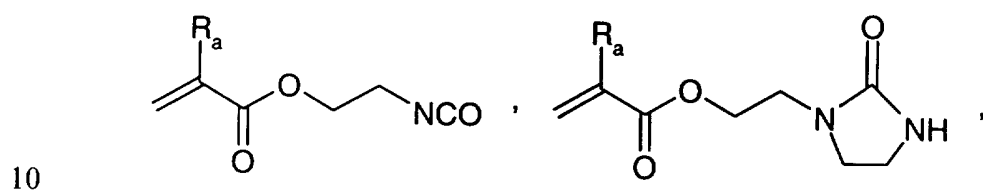
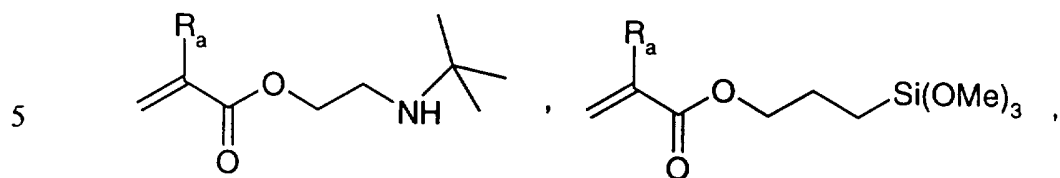
waarbij An⁻ en R_a de hierboven gegeven betekenissen hebben en R_e methyl of benzyl

25 is. An⁻ is bij voorkeur Cl⁻, Br⁻ of ⁻O₃S-CH₃.

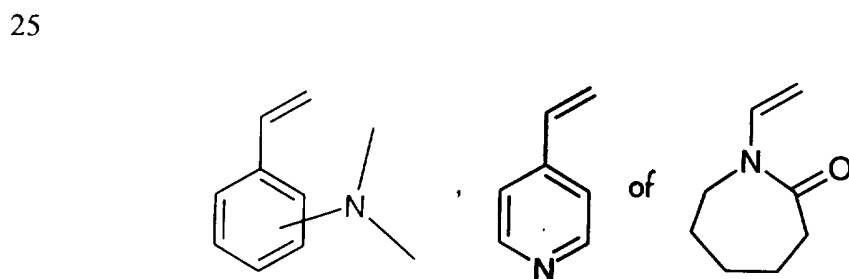
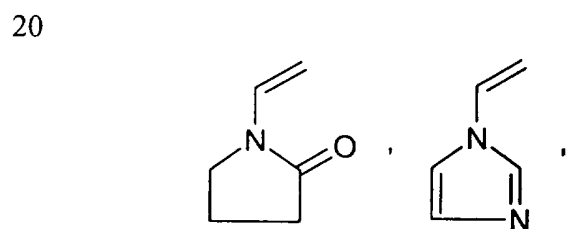
Andere acrylaatmonomeren zijn



30



Voorbeelden van geschikte monomeren anders dan acrylaten zijn



Bij voorkeur is R_a waterstof of methyl, is R_b NH_2 , glycidyl, ongesubstitueerd

of met hydroxy gesubstitueerd C_1 - C_4 alkoxy, ongesubstitueerd C_1 - C_4 alkylamino, di(C_1 - C_4 alkyl)amino, met hydroxy gesubstitueerd C_1 - C_4 alkylamino of met hydroxy gesubstitueerd di(C_1 - C_4 alkyl)amino; en is Z zuurstof.

5 Ethenisch onverzadigde monomeren die bijzondere voorkeur hebben zijn styreen, methylacrylaat, ethylacrylaat, butylacrylaat, isobutylacrylaat, tert-butylacrylaat, hydroxyethylacrylaat, hydroxypropylacrylaat, dimethylaminoethylacrylaat, glycidylacrylaten, methyl(meth)acrylaat, ethyl(meth)acrylaat, butyl(meth)acrylaat, hydroxyethyl(meth)acrylaat, hydroxypropyl(meth)acrylaat, dimethylamino-
10 ethyl(meth)acrylaat, glycidyl(meth)acrylaten, acrylonitril, acrylamide, methacrylamide of dimethylaminopropylmethacrylamide.

Bij voorkeur is de initiatorverbinding in een hoeveelheid van 0,01 mol% tot 30 mol%, met meer voorkeur in een hoeveelheid van 0,1 mol% tot 20 mol% en met de meeste voorkeur in een hoeveelheid van 0,5 mol% tot 10 mol%, gebaseerd op het
15 monomeer of monomeermengsel, aanwezig.

Als monomeermengsels worden toegepast, wordt het molpercentage berekend ten opzichte van het gemiddelde molecuulgewicht van het mengsel.

Een ander onderwerp van de onderhavige uitvinding is een werkwijze voor het bereiden van een oligomeer, een co-oligomeer, een polymeer of een copolymeer
20 (blok of statistisch) door polymerisatie met vrije radicalen van ten minste een ethenisch onverzadigd monomeer of oligomeer, die het (co)polymeriseren van het monomeer of monomeren/oligomeren bij aanwezigheid van een initiatorverbinding, die een structurelement met de formule (I) bevat, onder reactie-omstandigheden waarbij de O—C-binding kan worden gesplitst zodat twee vrije radicalen worden gevormd,
25 waarbij het radikaal $\bullet X$ de polymerisatie kan initiëren, omvat.

Bij voorkeur wordt de splitsing van de O—C-binding tot stand gebracht door een ultrasoonbehandeling, verhitten of blootstelling aan elektromagnetische straling, die varieert van γ -straling tot microgolven.

Met meer voorkeur wordt de splitsing van de O—C-binding tot stand gebracht
30 door verhitten en vindt dit plaats bij een temperatuur tussen 50°C en 160°C.

De werkwijze kan worden uitgevoerd bij aanwezigheid van een organisch oplosmiddel of bij aanwezigheid van water of in mengsels van organische oplosmiddelen en water. Er kunnen extra co-oplosmiddelen of oppervlakte-actieve stoffen,

zoals glycolen of ammoniumzouten van vetzuren, aanwezig zijn. Andere geschikte co-oplosmiddelen worden hierna beschreven.

Bij de werkwijzen die de voorkeur hebben worden zo weinig mogelijk oplosmiddelen gebruikt. Het heeft de voorkeur dat in het reactiemengsel meer dan 30
 5 gew.% monomeer en initiator, met bijzonder voorkeur meer dan 50% monomeer en initiator en met de meeste voorkeur meer dan 80% monomeer en initiator wordt toegepast.

Als organische oplosmiddelen worden toegepast zijn geschikte oplosmiddelen of mengsels van oplosmiddelen gewoonlijk zuivere alkanen (hexaan, heptaan, octaan,
 10 iso-octaan), koolwaterstoffen (benzeen, toluen, xyleen), gehalogeneerde koolwaterstoffen (chloorbenzeen), alkanolen (methanol, ethanol, ethyleenglycol, ethyleenglycolmonomethylether), esters (ethylacetaat, propyl-, butyl- of hexylacetaat) en ethers (diethylether, dibutylether, ethyleenglycol-dimethylether) of mengsels daarvan.

De waterige polymerisatiereacties kunnen worden aangevuld met een met
 15 water mengbaar of hydrofiel co-oplosmiddel, teneinde te waarborgen dat het reactiemengsel een homogene enkele fase blijft tijdens de omzetting van het monomeer. Ieder in water oplosbaar of met water mengbaar co-oplosmiddel kan worden toegepast, zolang het waterige oplosmiddelmedium effectief is bij het verschaffen van een oplosmiddelsysteem dat precipitatie of fasenscheiding van de reagentia of poly-
 20 meerproducten voorkomt totdat alle polymerisatiereacties zijn voltooid. Voorbeelden van co-oplosmiddelen die bruikbaar zijn bij de onderhavige uitvinding kunnen worden gekozen uit de groep van alifatische alcoholen, glycolen, ethers, glycolethers, pyrrolidinen, N-alkylpyrrolidinonen, N-alkylpyrrolidonen, polyethyleenglycolen, polypropyleenglycolen, amiden, **carbonsuren** en zouten daarvan, esters, organosulfiden, sulfoxiden, sulfonen, **alcoholderivaten**, hydroxyetherderivaten zoals butylcarbitol
 25 of cellosolve, aminoalcoholen, **ketonen** en dergelijke, alsook derivaten daarvan en mengsels daarvan. Specifieke voorbeelden omvatten methanol, ethanol, propanol, dioxaan, ethyleenglycol, propyleenglycol, diethyleenglycol, glycerol, dipropyleenglycol, tetrahydrofuran en andere in water oplosbare of met water mengbare materia-
 30 len en mengsels daarvan. Als mengsels van water en in water oplosbare of met water mengbare organische vloeistoffen worden gekozen als waterige reactiemedia ligt de gewichtsverhouding van water tot co-oplosmiddel gewoonlijk in het traject van ongeveer 100:0 tot ongeveer 10:90.

De werkwijze is in het bijzonder geschikt voor de bereiding van blokcopolymeren.

Blokcopolymeren zijn bijvoorbeeld blokcopolymeren van polystyreen en polyacrylaat (b.v. poly(styreen-co-acrylaat) of poly(styreen-co-acrylaat-co-styreen)). Ze
5 zijn bruikbaar als hechtmiddelen of als compatibiliseermiddelen voor polymeermengsels of als versterkingsmiddelen voor polymeren. Poly(methylmethacrylaat-co-acrylaat)diblokcopolymeren of poly(methylacrylaat-co-acrylaat-co-methacrylaat)-triblokcopolymeren zijn bruikbaar als dispergeermiddelen voor bekledingssystemen, als bekledingstoevoegsels (b.v. rheologische middelen, compatibiliseermiddelen,
10 reactieve verdunningsmiddelen) of als harscomponent in bekledingen (b.v. verf met een hoog vaste-stofgehalte). Blokcopolymeren van styreen, (meth)acrylaten en/of acrylonitril zijn bruikbaar voor kunststoffen, elastomeren en hechtmiddelen.

Verder zijn de blokcopolymeren volgens deze uitvinding, waarin polaire monomeerblokken en niet-polaire monomeerblokken elkaar afwisselen, bij veel toepassing
15 bruikbaar als amfifiele oppervlakte-actieve stoffen of dispergeermiddelen voor het bereiden van zeer uniforme polymeermengsels.

De (co)polymeren volgens de onderhavige uitvinding kunnen een aantalgemiddeld molecuulgewicht van 1000 tot 400.000 g/mol, bij voorkeur 2000 tot 250.000 g/mol en met meer voorkeur 2000 tot 200.000 g/mol hebben. Bij productie in de bulk
20 kan het aantalgemiddelde molecuulgewicht tot 500.000 bedragen (met dezelfde minimumgewichten zoals hierboven zijn vermeld). Het aantalgemiddelde molecuulgewicht kan worden bepaald door uitsluitingschromatografie (SEC), gel-permeatie-chromatografie (GPC), door de matrix ondersteunde laser-desorptie/ionisatie-massaspectrometrie (MALDI-MS) of, als de initiator een groep bevat die gemakkelijk kan worden
25 onderscheiden van het monomeer of de monomeren, door NMR-spectroscopie of andere gebruikelijke werkwijzen.

De polymeren of copolymeren volgens de onderhavige uitvinding hebben bij voorkeur een polydispersiteit van 1,0 tot 2, met meer voorkeur van 1,1 tot 1,9 en met de meeste voorkeur van 1,2 tot 1,8.

30 Aldus omvat de onderhavige uitvinding ook de synthese van nieuwe blok-, multiblok-, ster-, gradiënt-, willekeurige-, hypervertakte- en dendritische copolymeren, alsook ent- of copolymeren.

De polymeren die zijn bereid volgens de onderhavige uitvinding zijn bruikbaar

voor de volgende toepassingen:

hechtmiddelen, detergentia, dispergeermiddelen, emulgeermiddelen, oppervlakte-actieve stoffen, ontschuimingsmiddelen, middelen die de hechting bevorderen, corrosieremmers, middelen die de viscositeit verbeteren, smeermiddelen, modificeermiddelen voor de rheologie, verdikkingsmiddelen, verknopingsmiddelen, middelen voor de papierbehandeling, middelen voor de waterbehandeling, elektronische materialen, verf, bekledingen, fotografie, inktmaterialen, beeldvormingsmaterialen, superabsorptiemiddelen, cosmetica, producten voor het haar, conserveermiddelen, biociden of modificeermiddelen voor asfalt, leer, textiel, keramiek en hout.

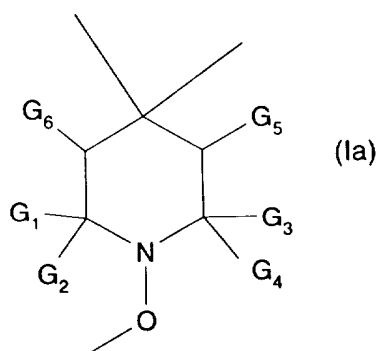
- 10 Omdat de onderhavige polymerisatie een "levende" polymerisatie is kan deze vrijwel naar keuze worden gestart en gestopt. Verder behoudt het polymeerproduct de functionele alkoxyaminegroep, waardoor een voortzetting van de polymerisatie op ene levende wijze mogelijk is. Aldus kan in een uitvoeringsvorm van deze uitvinding, zodra het eerste monomeer is verbruikt in de aanvankelijke polymerisatiestap, een
- 15 tweede monomeer worden toegevoegd, zodat in een tweede polymerisatiestap een tweede blok aan de groeiende polymeerketen wordt gevormd. Derhalve is het mogelijk extra polymerisaties met hetzelfde monomeer of met verschillende monomeren uit te voeren teneinde multiblok-copolymeren te bereiden. Verder kunnen, daar dit een radikaal-polymerisatie is, de blokken in vrijwel iedere volgorde worden bereid.
- 20 Men is niet noodzakelijkerwijs beperkt tot het bereiden van blokcopolymeren waarbij de opeenvolgende polymerisatiestappen van het minst gestabiliseerde polymeer-tussenproduct naar het meest gestabiliseerde polymeer-tussenproduct moeten lopen, zoals het geval is bij ionische polymerisatie. Dus is het mogelijk een multiblok-copolymeer te bereiden waarbij eerst een polyacrylonitril- of een poly(meth)acrylaatblok wordt
- 25 bereid en vervolgens een styreen- of butadieenblok daaraan wordt bevestigd enzovoort.

Verder is er geen verbindende groep vereist voor het verbinden van de verschillende blokken van het onderhavige blokcopolymeer. Men kan eenvoudig opeenvolgende monomeren toevoegen zodat opeenvolgende blokken worden gevormd.

- 30 Een veelheid van specifiek ontworpen polymeren en copolymeren zijn toegankelijk met de onderhavige uitvinding, zoals ster- en ent-(co)polymeren, die onder andere worden beschreven door C.J. Hawker in Angew. Chemie, 1995, 107, bladzijden 1623-1627, dendrimeren, zoals beschreven door K. Matyaszewski et al. in Ma-

- cromolecules 1996, deel 29, nr. 12, bladzijden 4167-4171, ent(co)polymeren, zoals beschreven door C.J. Hawker et al. in Macromol. Chem. Phys. 198, 155-166(1997), willekeurige copolymeren, zoals beschreven door C.J. Hawker in Macromolecules 1996, 29, 2686-2688, of diblok- en triblok-copolymeren, zoals beschreven door N.A. Listigovers in Macromolecules 1996, 29, 8992-8993.

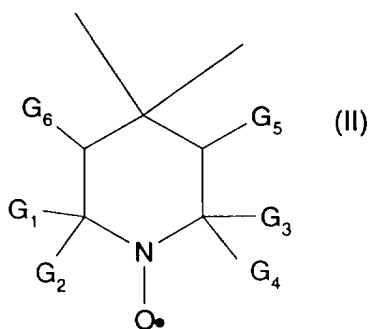
Een verder onderwerp van de onderhavige uitvinding is een polymeer of oligomeer waaraan ten minste een initiatorgroep $-X$ en ten minste een oxyaminegroep met de formule (Ia)



is bevestigd, waarbij G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 en G_6 zijn zoals hierboven gedefinieerd, dat verkrijgbaar is volgens de hierboven beschreven werkwijze.

De verbindingen met de formule (I) kunnen worden bereid uit de overeenkomstige nitroxiden, hetgeen derhalve tussenproducten voor de verbindingen met de formule (I) zijn.

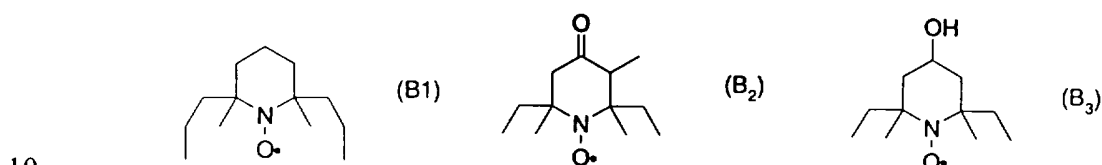
Derhalve is nog een ander onderwerp van de onderhavige uitvinding een 1-oxy-polyalkylpiperidine-derivaat dat een structuurelement met de formule (II)



bevat, waarbij

G_1, G_2, G_3, G_4 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_6 alkyl zijn, met dien verstande, dat ten minste een groep geen methyl is of G_1 en G_2 of G_3 en G_4 , of G_1 en G_2 en G_3 en G_4 samen een C_5 - C_{12} cycloalkylgroep vormen;

- 5 G_5, G_6 onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{18} alkyl, fenyl, naftyl of een groep $COOC_1$ - C_{18} alkyl zijn, met dien verstande, dat verbindingen B1, B2 en B3 worden uitgesloten



Definities voor de substituenten alsook de voorkeuren daarvan zijn reeds gegeven. Deze gelden ook voor de verbindingen met de formule (II). In het bijzonder de desbetreffende formules (A) tot en met (S) en de voorkeursbetekenissen daarvan hebben eveneens de voorkeur voor de respectievelijke N-oxylen.

Ook een onderwerp van de onderhavige uitvinding is een polymeriseerbare samenstelling, omvattende

- a) ten minste een ethenisch onverzadigd monomeer of oligomeer en
 20 b) een verbinding met de formule (II) en c) een radikaal-initiator $X^\bullet$ die de polymerisatie van ethenisch onverzadigde monomeren kan initiëren.

De productie van C-gecentreerde radicalen $X^\bullet$ wordt onder andere beschreven in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, deel E 19a, bladzijden 60-147. Deze werkwijzen kunnen in het algemeen analoog worden toegepast.

- 25 De bron van de radicalen $X^\bullet$ kan een bis-azo-verbinding, een peroxide of een waterstofperoxide zijn.

Bij voorkeur is de bron van de radicalen $X^\bullet$ 2,2'-azobisisobutyronitril, 2,2'-azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-azobis(1-cyclohexaancarbonitril), 2,2'-azobis(isobutyramide)dihydraat, 2-fenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, dimethyl-2,2'-azobisisobutyraat, 2-(carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-azobis(2,4,4-trimethylpentaan), 2,2'-azobis(2-methylpropaan), 2,2'-azobis(N,N'-dimethyleenisobutyramidine), vrije base of hydrochloride, 2,2'-azobis(2-amidinopropaan), vrije base of hydro-

chloride, 2,2'-azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamide} of 2,2'-azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamide}.

Peroxiden en waterstofperoxiden die de voorkeur hebben zijn acetylcyclohexaansulfonylperoxide, diisopropylperoxydicarbonaat, tert-amylperneodecanoat, tert-butylperneodecanoat, tert-butylperpivalaat, tert-amylperpivalaat, bis(2,4-dichloorbenzoyl)peroxide, diisononanoylperoxide, didecanoylperoxide, dioctanoylperoxide, dilauroylperoxide, bis(2-methylbenzoyl)peroxide, dibarnsteenzuurperoxide, diacetylperoxide, dibenzoylperoxide, tert-butylper-2-ethylhexanoat, bis(4-chloorbenzoyl)peroxide, tert-butylperisobutyraat, tert-butylpermaleïnaat, 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexaan, 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexaan, tert-butylperoxyisopropylcarbonaat, tert-butylperisononaoaat, 2,5-dimethylhexaan-2,5-dibenzoaat, tert-butylperacetaat, tert-amylperbenzoaat, tert-butylperbenzoaat, 2,2-bis(tert-butylperoxy)butaan, 2,2-bis(tert-butylperoxy)propan, dicumylperoxide, 2,5-dimethylhexaan-2,5-di-tert-butylperoxide, 3-tert-butylperoxy-3-fenylftalide, di-tert-amylperoxide, α,α' -bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzeen, 3,5-bis(tert-butylperoxy)-3,5-dimethyl-1,2-dioxolaan, di-tert-butylperoxide, 2,5-dimethylhexyn-2,5-di-tert-butylperoxide, 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclononaan, p-methaanwaterstofperoxide, pinaanwaterstofperoxide, diisopropylbenzeen-mono- α -waterstofperoxide, cumeenwaterstofperoxide of tert-butylwaterstofperoxide.

Deze verbindingen zijn in de handel verkrijgbaar.

Als meer dan een radikaalbron wordt toegepast kan men een mengsel van substitutiepatronen krijgen.

De radikaalbron is bij voorkeur aanwezig in een hoeveelheid van 0,01 mol% tot 30 mol%, met meer voorkeur in een hoeveelheid van 0,1 mol% tot 20 mol% en met de meeste voorkeur in een hoeveelheid van 0,5 mol% tot 10 mol%, gebaseerd op het monomeer of monomeermengsel.

De molverhouding van de radikaalbron tot de verbinding met de formule II kan 1:10 tot 10:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1 en met meer voorkeur 1:2 tot 2:1 bedragen.

Nog een ander onderwerp van de onderhavige uitvinding is een werkwijze voor de bereiding van een oligomeer, een co-oligomeer, een polymeer of een copolymeer (blok of willekeurig) door polymerisatie met vrije radicalen van ten minste een ethenisch onverzadigd monomeer/oligomeer, die het onderwerpen van de bovenstaande

de samenstelling aan warmte of actinische straling omvat.

De definities en voorkeuren voor de verschillende substituenten zijn reeds vermeld met betrekking tot de initiatorverbindingen. Ze gelden tevens voor de andere onderwerpen van de uitvinding, inclusief de voorkeuren.

- 5 De initiatoren die een structurelement met de formule I bevatten kunnen worden bereid volgens bekende werkwijzen.

In DE 2621841, US 4131599 en DE 2630798 wordt bijvoorbeeld de bereiding van 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidine en 2,6-dipropyl-3-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidine, hetgeen tussenproducten zijn voor de overeenkomstige 1-oxo-verbindingen, beschreven.

Een andere werkwijze voor de bereiding van 2,2-dimethyl-6,6-dialkyl-4-oxopiperidine wordt beschreven door F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz, Monatshefte für Chemie 88, 464 (1957) of door J. Bobbitt et al. in J. Org. Chem. 58, 4837 (1993).

- 15 De oxidatie van de piperidineverbinding tot 1-oxopiperidine-derivaten is bekend uit de stand der techniek en wordt bijvoorbeeld door L.B. Volodarsky, V.A. Reznikov, V.I. Ovcharenko in Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC Press, Boca Raton 1994, beschreven.

- De nitroxiden worden vervolgens volgens standaardwerkwijzen in respectievelijk de NOR-verbindingen met de formule (I) of de formules (A) tot en met (S) omgezet. Voorbeelden van geschikte reacties worden beschreven in T.J. Connolly, M.V. Baldovi, N. Mohtat, J.C. Scaiano.: Tet. Lett. 37, 4919(1996), I. Li, B.A. Howell et al.: Polym. Prepr. 36, 469 (1996), K. Matyjaszewski.: Macromol. Symp. 111, 47-61 (1996), P. Stipa, L. Greci, P. Carloni, E. Damiani.: Polym. Deg. Stab. 55, 323 (1997), Said Oulad Hammouch, J.M. Catala.: Macromol. Rapid Commun. 17, 149-154 (1996), Walchuk et al.: Polymer Preprints 39, 296 (1998) of Tan Ren, You-Cheng Liu, Qing-Xiang Guo.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 69, 2935 (1996).

- De verbindingen die een structurelement met de formule (I) bevatten zijn bruikbare verbindingen voor de bereiding van oligomeren, co-oligomeren, polymeren of copolymeren. Derhalve is een ander onderwerp van de uitvinding de toepassing daarvan als initiatoren voor de polymerisatie van etheensch onverzadigde monomeren.

De volgende voorbeelden illustreren de uitvinding.

A) Bereiding van de verbindingen

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidine en 2,6-dipropyl-3-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidine worden bereid volgens voorbeeld 1 en 2 van DE 2621841.

5

Voorbeeld I: 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine

Aan een oplossing van 118,2 g (0,6 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidine in 1000 ml ethanol wordt in porties 18,2 g (0,4 mol) natriumboorhydride toegevoegd, terwijl de temperatuur lager dan 30°C wordt gehouden. Daarna wordt de oplossing 2 uur bij 50°C geroerd. Ethanol wordt afgedestilleerd en aan het residu wordt 500 ml water toegevoegd, waarna verscheidene keren met CH₂Cl₂ wordt geëxtraheerd. Het extract wordt gedroogd boven Na₂SO₄ en de oplossing wordt gefiltreerd. na het verwijderen van het oplosmiddel krijgt men 116 g (97%) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine als geelachtige vloeistof.

15

Element-analyse berekend voor C₁₂H₂₅NO: C 72,31%; H 12,64%; N 7,03%.
Gevonden: C 71,44%; H 12,71%; N 6,87%.

Voorbeeld II: 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl

20

Aan een oplossing van 25,7 g (0,13 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine van voorbeeld I in 120 ml tetrahydrofuran wordt druppelsgewijs onder roeren binnen 2 uur bij 0°C een oplossing van 54,5 g (0,22 mol) m-chloorperbenzoëzuur (70%) in 230 ml tetrahydrofuran toegevoegd. De rood tot bruine oplossing wordt een nacht bij kamertemperatuur geroerd en er wordt 500 ml hexaan toegevoegd. De oplossing wordt geneutraliseerd door verscheidene keren met 1 N NaHCO₃ en tenslotte met water te schudden. Het oplosmiddel wordt afgedampt en men krijgt 27,0 g (97%) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl als rode vloeistof.

25

Element-analyse berekend voor C₁₂H₂₄NO₂: C 67,25%; H 11,29%; N 6,54%.
Gevonden: C 67,10%; H 11,42%; N 6,68%.

30

Voorbeeld III: 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl

2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidine wordt analoog aan voorbeeld II bereid door het oxideren van 16 g (0,08 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidine met m-chloorperbenzoëzuur. Men krijgt 10 g 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl als rode vloeistof.

Element-analyse berekend voor $C_{12}H_{22}NO_2$: C 67,89%; H 10,44%; N 6,60%.
Gevonden: C 68,00%; H 10,42%; N 6,61%.

10 Voorbeeld IV: 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxypiperidine-1-oxyl

In een driehalskolf van 200 ml voegt men 25,6 g (0,12 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl, 16 g (0,4 mol) natriumhydroxide, 3,86 g (0,012 mol) tetrabutylammoniumbromide, 16 g water en 30 ml toluen. De heldere emulsie wordt verwarmd op 60°C en binnen 1 uur wordt druppelsgewijs onder roeren 22,1 g (0,18 mol) propylbromide toegevoegd. De temperatuur wordt 12 uur onder roeren aangehouden. Het reactiemengsel wordt afgekoeld op kamertemperatuur, de waterfase wordt afgescheiden en de organische fase wordt met water gewassen totdat deze neutraal is en boven Na_2SO_4 gedroogd. Het organische oplosmiddel wordt afgedampt en het residu wordt gedestilleerd over een korte kolom. Men krijgt 21 g (68%) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxypiperidine-1-oxyl als rode vloeistof.

Element-analyse berekend voor $C_{15}H_{30}NO_2$: C 70,27%; H 11,79%; N 5,46%.
Gevonden: C 70,26%; H 11,90%; N 5,34%.

25 Voorbeeld V: 2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl

De titelverbinding wordt analoog aan voorbeeld II bereid. 5 g (0,021 mol) 2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidine wordt geoxideerd met m-chloorperbenzoëzuur. Men krijgt 5,5 g 2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl als rode vloeistof.

Element-analyse berekend voor $C_{15}H_{30}NO_2$: C 70,27%; H 11,79%; N 5,46%.
Gevonden: C 72,31%; H 11,02%; N 5,07%.

Voorbeeld VI: 1-benzyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidine (nr. 101)

In een reactor die geschikt is voor het uitvoeren van fotoreacties brengt men 150 ml toluen, 4,4 g (0,02 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl en 12,7 g (0,087 mol) tert-butylperoxide. De rode oplossing wordt gespoeld met stikstof en vervolgens bij 20-25°C onder stikstof met een kwikdampellamp bestraald. Na 8 uur is de oplossing kleurloos. Het reactiemengsel wordt geconcentreerd en het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat (9:1)). 4,8 g (77%) 1-benzyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidine wordt als geelachtige vloeistof geïsoleerd.

Element-analyse berekend voor $C_{19}H_{29}NO_2$: C 75,20%; H 9,63%; N 4,61%.
Gevonden: C 75,53%; H 9,60%; N 4,59%.

Voorbeeld VII: 1-(1-fenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine (nr. 102)

De titelverbinding wordt analoog aan voorbeeld VI bereid. Men laat 8,5 g (0,04 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl reageren met tert-butylperoxide in ethylbenzeen. Men krijgt 10,5 g (82%) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine als geelachtige vloeistof.

Element-analyse berekend voor $C_{20}H_{33}NO_2$: C 75,43%; H 10,30%; N 4,35%.
Gevonden: C 75,54%; H 10,36%; N 4,40%.

Voorbeeld VIII: 1-(1-fenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxypiperidine (nr. 103)

De titelverbinding wordt analoog aan voorbeeld VI bereid. Men laat 5,63 g (0,022 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypropylpiperidine-1-oxyl reageren met tert-butylperoxide in ethylbenzeen. Men krijgt 6,1 g (77%) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propyloxypiperidine als geelachtige vloeistof.

Voorbeeld IX: 1-tert-butyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidine (nr. 104)

De titelverbinding wordt analoog aan voorbeeld VI bereid. Men laat 4,77 g (0,022 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopropylpiperidine-1-oxy en 2,13 g (0,015 mol) 2,2'-azobis(2-methylpropaan) in ethylbenzeen reageren. Men krijgt 1,15 g 1-tert-butyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidine als geelachtige vloeistof.

Element-analyse berekend voor $C_{16}H_{31}NO_2$: C 71,33%; H 11,60%; N 5,20%.
Gevonden: C 71,28%; H 11,67%; N 5,45%.

10 Voorbeeld X: 1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidine (nr. 105)

De titelverbinding wordt analoog aan voorbeeld VI bereid. Men laat 5,0 g (0,021 mol) 2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxopiperidine-1-oxyl en tert-butylperoxide in ethylbenzeen reageren. Men krijgt 3,4 g (49%) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidine als geelachtige vloeistof.

Element-analyse berekend voor $C_{23}H_{37}NO_2$: C 76,83%; H 10,37%; N 3,90%.
Gevonden: C 77,51%; H 10,49%; N 3,10%.

20 Voorbeeld XI: 1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-hydroxypiperidine (nr. 106)

De titelverbinding wordt analoog aan voorbeeld I bereid. 3,1 g (0,009 mol) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxypiperidine wordt met natriumboorhydride in ethanol gereduceerd. Men krijgt 2,9 g (93%) 1-(1-fenylethoxy)-2,6-dipropyl-2-ethyl-2,6-dimethyl-4-hydroxypiperidine als geelachtige vloeistof.

Element-analyse berekend voor $C_{23}H_{39}NO_2$: C 76,40%; H 10,87%; N 3,87%.
Gevonden: C 75,89%; H 11,14%; N 3,18%.

30 Voorbeeld XII: 2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidine

33,8 g (0,2 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-oxopiperidine, 14 g (0,28 mol) hydrazine-hydraat en 13 g KOH in 80 ml diethyleenglycol worden 4 uur bij 160°C

geroerd. Vervolgens wordt een extra hoeveelheid van 30 g KOH, opgelost in 30 ml water, toegevoegd. Er wordt 30 ml afgedestilleerd. Aan het residu wordt twee keer 40 ml water toegevoegd en verwijderd door destillatie. De samengevoegde destillaten worden verzadigd met vast K_2CO_3 en geëxtraheerd met methyl-tert-butylether. Uit de
 5 extracten wordt door gefractioneerde destillatie 6 g (19%) 2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidine geïsoleerd. Men krijgt een kleurloze vloeistof met een kookpunt van 78-88°C/15 mbar.

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

10

Voorbeeld XIII: 2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidine-1-oxyl

Aan een oplossing van 5,7 g (0,037 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidine in 20 ml methanol worden 0,07 g natriumwolframaat en 10 ml 30% waterstofperoxide
 15 toegevoegd. Het mengsel wordt 23 uur bij kamertemperatuur geroerd, verdund met een verzadigde NaCl-oplossing en geëxtraheerd met methyl-tert-butylether. De samengevoegde extracten worden boven $MgSO_4$ gedroogd en onder vacuüm geconcentreerd. Het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat 9:1). Men isoleert 4,6 g (73%) zuiver 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-oxyl als
 20 rode olie.

Element-analyse berekend voor $C_{10}H_{20}NO$: C 70,54%; H 11,84%; N 8,23%.
 Gevonden: C 70,18%; H 12,02%; N 8,20%.

Voorbeeld XIV: 1-(dimethylcyanmethyloxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidine (nr.
 25 107)

Een oplossing van 2,8 g (0,016 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidine-1-oxyl en 2,05 g (0,012 mol) azoisobutyronitril (AIBN) in 7 ml benzeen wordt 4 uur onder een atmosfeer van argon onder terugvloeiokoeling gekookt. Vervolgens wordt nog eens
 30 1,5 g (0,009 mol) AIBN toegevoegd en wordt het mengsel een uur onder argon verhit. De kleurloze oplossing wordt onder vacuüm geconcentreerd en onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat 19:1). Men isoleert 1,63 g (42%) 1-(dimethylcyanmethyloxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethylpiperidine als kleurloze

olie, die langzaam kristalliseert tot een vaste stof met een smeltpunt van 41-52°C.

Element-analyse berekend voor $C_{14}H_{26}N_2O$: C 70,54%; H 10,99%; N 11,75%.
 Gevonden: C 70,49%; H 10,71%; N 11,60%.

5 Voorbeeld XV: 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl

Aan een oplossing van 27,2 g (0,16 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-oxopiperidine in 100 ml methanol wordt in porties 3 g (0,08 mol) natriumboorhydride toegevoegd. De temperatuur wordt lager dan 30°C gehouden. Na een nacht roeren worden 10 55 ml (0,64 mol) 35% waterstofperoxide, 0,5 g natriumwolframaat, 40 ml 20% natriumcarbonaat en nog eens 60 ml methanol toegevoegd. Na nog eens 20 uur roeren bij kamertemperatuur wordt het mengsel gefiltreerd, verdund met 100 ml van een verzadigde NaCl-oplossing en daarna 3 keer met hexaan-methyl-tert-butylether (1:1) geëxtraheerd. De samengevoegde extracten worden boven $MgSO_4$ gedroogd en 15 onder vacuüm geconcentreerd. Het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat 1:1). Men isoleert 12,5 g (42%) zuiver 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl als rode olie.

Element-analyse berekend voor $C_{10}H_{20}NO_2$: C 64,48%; H 10,82%; N 7,52%.
 Gevonden: C 63,73%; H 10,87%; N 7,24%.

20

Voorbeeld XVI: 1-(dimethylcyanmethyloxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidine (nr. 108)

Een oplossing van 2,0 g (0,0107 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl en 2,65 g (0,016 mol) azoisobutyronitril (AIBN) in 8 ml benzeen wordt 25 30 minuten onder argon onder terugvloeiëkoeling gekookt. De kleurloze oplossing wordt onder vacuüm geconcentreerd en onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat 2:1). De samengevoegde fracties worden herkristalliseerd uit hexaan. Men isoleert 2,0 g (73%) 1-(dimethylcyanmethyloxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidine met een smeltpunt van 48-60°C. 30

Element-analyse berekend voor $C_{14}H_{26}N_2O_2$: C 66,11%; H 10,30%; N 11,01%.
 Gevonden: C 65,77%; H 10,49%; N 11,04%.

Voorbeeld XVII: 1-(1-fenylethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidine (nr. 109)

3,1 g (0,0166 mol) 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl, 2,2 g
 5 (0,0153 mol) koper(I)bromide en 4,1 g (0,0153 mol) 4,4'-di-tert-butyl-[2,2']-bipyridi-
 nyl worden toegevoegd aan 20 ml benzeen. De oplossing wordt gespoeld met argon
 en verscheidene keren geëvacueerd teneinde de zuurstof uit de oplossing te verwij-
 deren. Met een spuit wordt 2,79 g (0,0151 mol) 1-fenylethylbromide toegevoegd. Het
 mengsel wordt 21 uur bij kamertemperatuur geroerd. De groene suspensie wordt over
 10 Cellit gefiltreerd en het filtraat wordt onder vacuüm uit benzeen verwijderd. Het
 residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat
 4:1). Men krijgt 2,18 g (45%) 1-(1-fenylethoxy)-2,2,6-trimethyl-6-ethyl-4-hydroxy-
 piperidine als kleurloze olie. Herkristallisatie uit hexaan resulteert in kristallen met
 een smeltpunt van 58-69°C.

15 ¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 7,3 (m, 5H, ArH), 4,75 (m, 1H, OCH(CH₃)Ph),
 3,88 (m, 1H, CHOH), 2,1-0,5 (m, 21H, 4xCH₃, 1xC₂H₅, CH₂COCH₂).

Voorbeeld XVIII: 2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidine

20 De titelverbinding wordt analoog aan F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz: Monats-
 hefte für Chemie 88, 464 (1957) uit mesityloxyde, methylisopropylketon en ammo-
 niak bereid. Men krijgt een kleurloze vloeistof.

¹H-NMR (CDCl₃), δ ppm: 2,25 (m, 4H, CH₂COCH₂), 1,64 (m, 1H, CH(CH₃)₂),
 1,24 (s, CH₃), 1,21 (s, CH₃), 1,07 (s, CH₃), 0,91 (dd, 6H, CH(CH₃)₂).

25

Voorbeeld XIX: 2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidine-1-oxyl

2,75 g (0,015 mol) 2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidine, 0,08 g
 natriumwolframaat, 0,2 g natriumcarbonaat, 10 ml 30% waterstofperoxide en 10 ml
 30 methanol worden 22 uur bij kamertemperatuur geroerd. Er wordt 20 ml verzadigde
 NaCl-oplossing toegevoegd en het mengsel wordt 3 keer met hexaan-methyl-tert-
 butylether (1:1) geëxtraheerd. De samengevoegde extracten worden boven MgSO₄
 gedroogd en onder vacuüm geconcentreerd. Het residu wordt onderworpen aan ko-

lomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat 4:1). Men isoleert 1,8 g (60%) zuiver 2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidine als rode olie. Herkristallisatie uit pentaan resulteert in een vaste stof met een smeltpunt van 47-53°C.

Element-analyse berekend voor $C_{11}H_{20}NO_2$: C 66,63%; H 10,17%; N 7,06%.

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

Voorbeeld XX: 1-(dimethylcyaanmethyl)-2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidine (nr. 111)

10 Een oplossing van 1,0 g (0,005 mol) 2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidine-1-oxyl en 1,6 g (0,01 mol) azoisobutyronitril (AIBN) in 5 ml benzeen wordt 30 minuten onder argon onder terugvloei-cooling gekookt. De kleurloze oplossing wordt onder vacuüm geconcentreerd en onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat 9:1). De samengevoegde fracties worden herkristalliseerd uit
15 hexaan. Men krijgt 0,55 g (41%) 1-(dimethylcyaanmethyloxy)-2,2,6-trimethyl-6-isopropyl-4-oxopiperidine met een smeltpunt van 32-44°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ ppm: 2,5 (m, 4H, CH_2COCH_2), 2,15 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,69 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$), 1,37 (s, CH_3), 1,33 (s, CH_3), 1,26 (s, CH_3), 0,91 (dd, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

20

Voorbeeld XXI: 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine

Aan een oplossing van 15,8 g (0,086 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-oxopiperidine in 50 ml methanol wordt in porties 2,2 g (0,06 M) natriumboorhydride toe-
25 gevoegd. De temperatuur wordt lager dan 30°C gehouden. Na een nacht roeren wordt de methanol onder vacuüm verwijderd en wordt het residu verdund met 20 ml 2N NaOH. De oplossing wordt geëxtraheerd met ethylacetaat. De samengevoegde extracten worden gewassen met een verzadigde NaCl-oplossing, boven MgSO_4 gedroogd en onder vacuüm bij 60°C/50 mbar gedroogd tot dat een constant gewicht is bereikt.
30 Men krijgt 15,8 g (99%) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine als een geelachtige olie.

Voorbeeld XXII: 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl

15 15,85 g (0,085 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine, 0,25 g
natriumwolframaat, 1 g natriumcarbonaat, 26 ml 35% waterstofperoxide en 45 ml
methanol worden 28 uur bij kamertemperatuur geroerd. Er wordt 100 ml van een
5 verzadigde NaCl-oplossing toegevoegd en het mengsel wordt 3 keer met hexaan-
methyl-tert-butylether (1:1) geëxtraheerd. De samengevoegde extracten worden boven
MgSO₄ gedroogd en onder vacuüm geconcentreerd. Het residu wordt onderworpen
aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat 2:1). Men isoleert 8,55 g
10 (50%) zuiver 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl als rode olie.

Voorbeeld XXIII: 1-(1-fenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine (nr.
110)

15 2,0 g (0,01 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl, 1,43 g
(0,01 mol) koper(I)bromide en 1,56 g (0,01 mol) 4,4'-di-tert-butyl-[2,2']-bipyridinyl
worden toegevoegd aan 20 ml benzeen. De oplossing wordt gespoeld met argon en
verscheidene keren geëvacueerd teneinde de zuurstof uit de oplossing te verwijderen.
Met een spuit wordt 1,85 g (0,01 mol) 1-fenylethylbromide toegevoegd. Het mengsel
20 wordt 16 uur bij kamertemperatuur geroerd. Onder argon wordt nog eens 0,3 g
(0,002 mol) koper(I) toegevoegd en de oplossing wordt nog eens 23 uur geroerd. De
groene suspensie wordt over Cellit gefiltreerd en het filtraat wordt onder vacuüm uit
benzeen verwijderd. Het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silica-
gel, hexaan-ethylacetaat 3:1). Na herkristallisatie uit hexaan krijgt men 0,8 g 1-(1-
25 fenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine met een smeltpunt van 84-
86°C.

Element-analyse berekend voor C₁₉H₃₁NO₂: C 74,71%; H 10,23%; N 4,59%.
Gevonden: C 74,77%; H 10,39%; N 4,55%.

30 Voorbeeld XXIV: 1-(1-fenylethoxy)-2,3,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-oxopiperidine (nr.
112)

De titelverbinding wordt analoog aan voorbeeld VI bereid. Men laat 4,7 g

(0,022 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxypiperidine-1-oxyl met tert-butylperoxide in ethylbenzeen reageren. Men krijgt 5,0 g (71%) 1-(1-fenylethoxy)-2,3,6-trimethyl-2,6-diethyl-4-oxypiperidine als geelachtige vloeistof.

Element-analyse berekend voor $C_{20}H_{31}NO_2$: C 75,67%; H 9,84%; N 4,41%.

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

Voorbeeld XXV: 1-(1-fenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxypiperidine (nr. 113)

10 A) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxypiperidine-1-oxyl

Aan een geroerde oplossing van 6,05 g (0,03 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl in 20 ml pyridine wordt langzaam onder koelen met ijs 3,8 ml (0,032 mol) benzoylchloride toegevoegd. Daarna wordt het mengsel 3,5 uur bij
15 kamertemperatuur geroerd, vervolgens met 200 ml water verdund en twee keer met 50 ml hexaan geëxtraheerd. De samengevoegde extracten worden gewassen met water, boven $MgSO_4$ gedroogd en onder vacuüm ingedampt, waarbij 9,1 g 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxypiperidine-1-oxyl als een dikke, rode olie wordt verkregen.

20 Element-analyse berekend voor $C_{18}H_{26}NO_3$: C 71,02%; H 8,61%; N 4,60%.
Gevonden: C 70,96%; H 8,76%; N 4,53%.

B) 3,04 g (0,01 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxypiperidine-1-oxyl en 7,37 ml tert-butylperoxide in 200 ml ethylbenzeen worden zoals is beschreven in voor-
25 beeld VI aan fotolyse onderworpen, waarbij 5,5 g 1-(1-fenylethoxy)-2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-benzoyloxypiperidine als een dikke kleurloze olie wordt verkregen.

1H -NMR ($CDCl_3$), δ ppm: 0,5-2,0 (m, 23H), 4,74 (m, 1H), 5,2 (m, 1H), 7,2-7,6 (m, 8H), 8,00-8,03 (d, 2H).

30 Voorbeeld XXVI: 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-lauroyloxypiperidine-1-oxyl

Aan een geroerde oplossing van 21,4 g (0,1 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl in 15 ml triethylamine en 70 ml toluen wordt langzaam

onder koelen met ijs 19,9 g (0,091 mol) lauroylchloride toegevoegd. Daarna wordt het mengsel 6 uur bij kamertemperatuur geroerd, vervolgens met 200 ml water verdund en twee keer met 100 ml tolueen geëxtraheerd. De samengevoegde extracten worden met water gewassen, boven MgSO_4 gedroogd en onder vacuüm ingedampt en
 5 het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat (5:1)). Men isoleert 25,2 g (64%) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-lauroyloxy-piperidine-1-oxyl als rode olie.

Element-analyse berekend voor $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{NO}_3$: C 72,67%; H 11,69%; N 3,53%.
 Gevonden: C 72,39%; H 11,60%; N 3,30%.

10

Voorbeeld XXVII: 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-stearoyloxypiperidine-1-oxyl

Aan een geroerde oplossing van 5 g (0,023 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl in 5 ml triethylamine en 40 ml tolueen wordt langzaam
 15 onder koelen met ijs 7,1 g (0,021 mol) stearylchloride toegevoegd. Daarna wordt het mengsel 6 uur bij kamertemperatuur geroerd, vervolgens met 100 ml water verdund en twee keer met 50 ml tolueen geëxtraheerd. De samengevoegde extracten worden met water gewassen, boven MgSO_4 gedroogd en onder vacuüm ingedampt en het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat
 20 (5:1)). Men isoleert 5,8 g (52%) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-stearoyloxypiperidine-1-oxyl als rode olie.

Element-analyse berekend voor $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{NO}_3$: C 74,94%; H 12,16%; N 2,91%.
 Gevonden: C 74,96%; H 12,00%; N 2,69%.

25 Voorbeeld XXVIII: 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-lauroyloxypiperidine-1-oxyl

Aan een geroerde oplossing van 2,0 g (0,01 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl in 2 ml triethylamine en 25 ml tolueen wordt langzaam
 30 onder koelen met ijs 2,0 g (0,0091 mol) lauroylchloride toegevoegd. Daarna wordt het mengsel 6 uur bij kamertemperatuur geroerd, vervolgens met 50 ml water verdund en twee keer met 25 ml tolueen geëxtraheerd. De samengevoegde extracten worden met water gewassen, boven MgSO_4 gedroogd en onder vacuüm ingedampt en het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethyl-

acetaat (5:1)). Men isoleert 1,8 g (48%) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-lauroyloxypiperidine-1-oxyl als rode olie.

Element-analyse berekend voor $C_{23}H_{44}NO_3$: C 72,20%; H 11,60%; N 3,66%.
Gevonden: C 72,01%; H 11,61%; N 3,48%.

5

Voorbeeld XXIX: 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-stearoyloxypiperidine-1-oxyl

Aan een geroerde oplossing van 5,0 g (0,025 mol) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl in 5 ml triethylamine en 40 ml tolueen wordt langzaam
10 onder koelen met ijs 7,9 g (0,023 mol) stearoylchloride toegevoegd. Daarna wordt het mengsel 6 uur bij kamertemperatuur geroerd, vervolgens met 100 ml water verdund en twee keer met 50 ml tolueen geëxtraheerd. De samengevoegde extracten worden met water gewassen, boven $MgSO_4$ gedroogd en onder vacuüm ingedampt en het residu wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat
15 (5:1)). Men isoleert 6,15 g (52%) 2,2-dimethyl-6,6-diethyl-4-stearoyloxypiperidine-1-oxyl als rode olie.

Element-analyse berekend voor $C_{29}H_{56}NO_3$: C 74,62%; H 12,09%; N 3,00%.
Gevonden: C 74,47%; H 12,03%; N 2,99%.

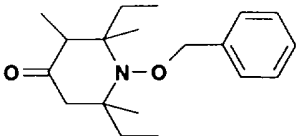
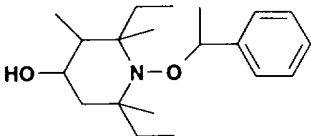
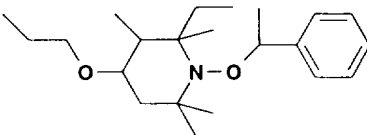
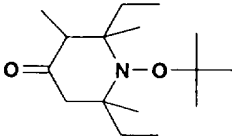
20 Voorbeeld XXX: 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propoxypiperidine-1-oxyl

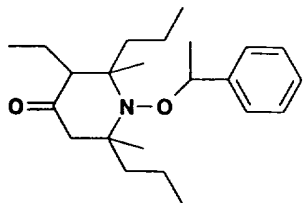
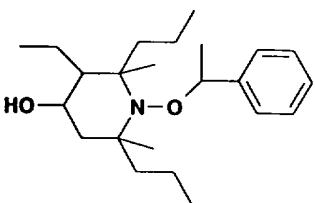
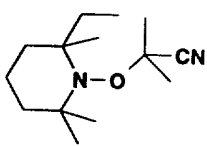
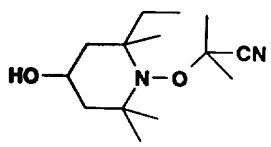
Aan een geroerde oplossing van 128 g (0,6 mol) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxypiperidine-1-oxyl, 80 g NaOH, 80 g water, 19,3 g tetrabutylammoniumbromide en 240 ml tolueen wordt langzaam bij 50°C 111 g (0,9 mol) propylbromide toe-
25 gevoegd. Daarna wordt het mengsel 10 uur bij 50°C geroerd en vervolgens met 200 ml water verdund en wordt de organische fase afgescheiden. De organische fase wordt met water gewassen, boven $MgSO_4$ gedroogd en onder vacuüm ingedampt. Het ruwe product wordt gezuiverd door destillatie. Men isoleert 81 g (54%) 2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-propoxypiperidine-1-oxyl als rode olie.

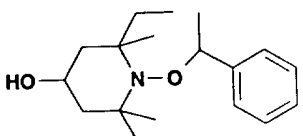
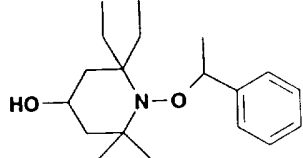
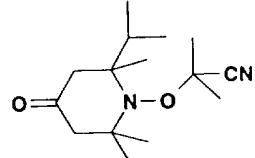
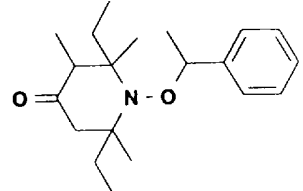
30 Element-analyse berekend voor $C_{15}H_{30}NO_2$: C 70,27%; H 11,79%; N 5,46%.
Gevonden: C 70,26%; H 11,88%; N 5,40%.

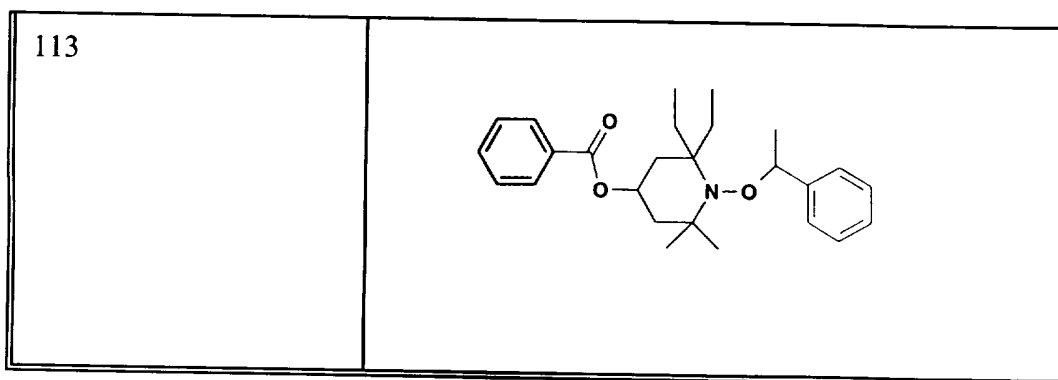
De bereide N—O—X-verbindingen worden opgesomd in tabel A.

Tabel A

Nr.	Verbinding
101	
102	
103	
104	

105	 Chemical structure of a substituted cyclohexanone. The cyclohexane ring has a ketone group (=O) at position 1, an N-oxide group (-N-O-) at position 2, and a phenyl group (-C6H5) at position 3. The ring is also substituted with several alkyl groups: an ethyl group at position 4, a propyl group at position 5, and a methyl group at position 6.
106	 Chemical structure of a substituted cyclohexanol. The cyclohexane ring has a hydroxyl group (-OH) at position 1, an N-oxide group (-N-O-) at position 2, and a phenyl group (-C6H5) at position 3. The ring is also substituted with several alkyl groups: an ethyl group at position 4, a propyl group at position 5, and a methyl group at position 6.
107	 Chemical structure of a substituted cyclohexane. The cyclohexane ring has an N-oxide group (-N-O-) at position 1 and a cyano group (-CN) at position 2. The ring is also substituted with several alkyl groups: an ethyl group at position 3, a propyl group at position 4, and a methyl group at position 5.
108	 Chemical structure of a substituted cyclohexanol. The cyclohexane ring has a hydroxyl group (-OH) at position 1, an N-oxide group (-N-O-) at position 2, and a cyano group (-CN) at position 3. The ring is also substituted with several alkyl groups: an ethyl group at position 4, a propyl group at position 5, and a methyl group at position 6.

109	 <chem>CC(C)(C1C(C)(C)C(C)(C)C(C)(C)C1[N+]([O-])C(C)C2=CC=CC=C2)O</chem>
110	 <chem>CC(C)(C1C(C)(C)C(C)(C)C(C)(C)C1[N+]([O-])C(C)C2=CC=CC=C2)O</chem>
111	 <chem>CC(C)(C1C(C)(C)C(C)(C)C(C)(C)C1[N+]([O-])C(C)CC#N)C(=O)CC</chem>
112	 <chem>CC(C)(C1C(C)(C)C(C)(C)C(C)(C)C1[N+]([O-])C(C)CC2=CC=CC=C2)C(=O)CC</chem>



B) Polymerisaties onder toepassing van verbindingen uit tabel A of de N—O•-precursoren daarvan als initiatoren

5

Algemene opmerkingen:

Oplosmiddelen en monomeren worden vlak voordat ze worden gebruikt onder een atmosfeer van argon of onder vacuüm over een Vigreux-kolom gedestilleerd.

10 Voor het verwijderen van zuurstof worden alle polymerisatiereactiemengsels vóór de polymerisatie met argon gespoeld en onder vacuüm geëvacueerd door toepassing van een vries-dooi-cyclus. Vervolgens worden de reactiemengsels onder een atmosfeer van argon gepolymeriseerd.

Bij het begin van de polymerisatiereactie zijn alle uitgangsmaterialen homogeen opgelost.

15 De omzetting wordt bepaald door monomeren die niet hebben gereageerd in 30 minuten bij 80°C en 0,002 torr uit het polymeer te verwijderen, het resterende polymeer te wegen en het gewicht van de initiator af te trekken.

20 De karakterisering van de polymeren wordt uitgevoerd door MALDI-MS (door matrix ondersteunde laser-desorptie-ionisatie-massaspectrometrie) en/of GPC (gel-permeatie-chromatografie).

MALDI-MS: De metingen worden uitgevoerd met een lineaire TOF (Time Of Flight) MALDI-MS LDI-1700 Linear Scientific Inc., Reno, USA. De matrix is 2,5-dihydroxybenzoëzuur en de golflengte van de laser is 337 nm.

25 GPC: Wordt uitgevoerd met behulp van een RHEOS 4000 van FLUX INSTRUMENTS. Tetrahydrofuran (THF) wordt als oplosmiddel gebruikt en wordt met 1 ml/min. rondgepompt. Twee chromatografiekolommen worden in serie geschakeld: type Plgel 5µm mixed-C van POLYMER INSTRUMENTS, Shropshire, UK.

De metingen worden uitgevoerd bij 40°C. De kolommen worden gecalibreerd met polystyrenen met een lage polydispersiteit en met een M_n van 200 tot 2.000.000 Dalton. De detectie wordt uitgevoerd met behulp van een RI-detector ERC-7515A van ERCATECH AG bij 30°C.

5

B) Polymerisaties met acrylaten

BI-BX Homopolymeren

10 Voorbeeld BI. Polymerisatie van n-butylacrylaat onder toepassing van verbinding 101

In een driehalskolf van 50 ml, die is voorzien van een thermometer, een koeler en een magnetische roerder, worden 710 mg (2,34 mmol) verbinding 101 en 20 g (156 mmol) n-butylacrylaat gemengd en ontgast. De verkregen heldere oplossing wordt onder argon op 145°C verhit en er wordt 5 uur gepolymeriseerd. Daarna wordt
 15 het reactiemengsel afgekoeld op 80°C. Het resterende monomeer wordt verwijderd door verdamping onder hoog vacuüm. 19,3 g (93%) van het aanvankelijke monomeer heeft gereageerd. Men krijgt een heldere, kleurloze, viskeuze vloeistof.
 GPC: $M_n = 12.000$, $M_w = 21.300$, polydispersiteit (PD) = 1,77

20

Voorbeeld BII. Polymerisatie van n-butylacrylaat onder toepassing van verbinding 102

In een driehalskolf van 50 ml, die is voorzien van een thermometer, een koeler
 25 en een magnetische roerder, worden 743 mg (2,34 mmol) verbinding 102 en 20 g (156 mmol) n-butylacrylaat gemengd en ontgast. De verkregen heldere oplossing wordt onder argon op 145°C verhit en er wordt 5 uur gepolymeriseerd. Daarna wordt het reactiemengsel afgekoeld op 80°C. Het resterende monomeer wordt verwijderd door verdamping onder hoog vacuüm. 16,8 g (80%) van het aanvankelijke monomeer
 30 heeft gereageerd. Men krijgt een heldere, kleurloze, viskeuze vloeistof.
 GPC: $M_n = 7500$, $M_w = 8700$, polydispersiteit (PD) = 1,16

Voorbeeld BIII. Polymerisatie van n-butylacrylaat onder toepassing van verbinding 103

In een driehalskolf van 50 ml, die is voorzien van een thermometer, een koeler
 5 en een magnetische roerder, worden 4,51 g (12,5 mmol) verbinding 103 en 16 g (125 mmol) n-butylacrylaat gemengd en ontgast. De verkregen heldere oplossing wordt onder argon op 145°C verhit en er wordt 5 uur gepolymeriseerd. Daarna wordt het reactiemengsel afgekoeld op 80°C. Het resterende monomeer wordt verwijderd door verdamping onder hoog vacuüm. 14,9 g (65%) van het aanvankelijke monomeer heeft
 10 gereageerd. Men krijgt een heldere, oranje, viskeuze vloeistof. Het ruwe product wordt onderworpen aan kolomchromatografie (silicagel, hexaan-ethylacetaat 1:4) en men krijgt 10,4 g van een kleurloze, viskeuze vloeistof.

GPC: $M_n = 1550$, $M_w = 1900$, polydispersiteit (PD) = 1,22

15 Voorbeeld BIV. Polymerisatie van n-butylacrylaat onder toepassing van verbinding 104

In een driehalskolf van 50 ml, die is voorzien van een thermometer, een koeler
 en een magnetische roerder, worden 473 mg (1,76 mmol) verbinding 104 en 15 g
 20 (117 mmol) n-butylacrylaat gemengd en ontgast. De verkregen heldere oplossing wordt onder argon op 145°C verhit en er wordt 5 uur gepolymeriseerd. Daarna wordt het reactiemengsel afgekoeld op 80°C. Het resterende monomeer wordt verwijderd door verdamping onder hoog vacuüm. 1,65 g (11%) van het aanvankelijke monomeer heeft gereageerd. Men krijgt een heldere, enigszins oranje, viskeuze vloeistof.

25 GPC: $M_n = 7500$, $M_w = 8700$, polydispersiteit (PD) = 1,16

Voorbeeld BV. Polymerisatie van n-butylacrylaat onder toepassing van verbinding 106

30 In een driehalskolf van 50 ml, die is voorzien van een thermometer, een koeler en een magnetische roerder, worden 844 mg (2,34 mmol) verbinding 106 en 20 g (156 mmol) n-butylacrylaat gemengd en ontgast. De verkregen heldere oplossing wordt onder argon op 145°C verhit en er wordt 2 uur gepolymeriseerd. Daarna wordt

het reactiemengsel afgekoeld op 80°C. Het resterende monomeer wordt verwijderd door verdamping onder hoog vacuüm. 16,8 g (80%) van het aanvankelijke monomeer heeft gereageerd. Men krijgt een heldere, kleurloze, viskeuze vloeistof.

Na 2 uur heeft 15,2 g (76%) van het aanvankelijke monomeer gereageerd. men
5 krijgt een heldere, kleurloze, viskeuze vloeistof.

GPC: $M_n = 6550$, $M_w = 8100$, polydispersiteit (PD) = 1,24

Voorbeeld BVI. Polymerisatie van n-butylacrylaat onder toepassing van verbinding

110

10

In een driehalskolf van 50 ml, die is voorzien van een thermometer, een koeler en een magnetische roerder, worden 357 mg (1,2 mmol) verbinding 110 en 10 g (78 mmol) n-butylacrylaat gemengd en ontgast. De verkregen heldere oplossing wordt onder argon op 145°C verhit en er wordt 5 uur gepolymeriseerd. Daarna wordt het
15 reactiemengsel afgekoeld op 80°C. Het resterende monomeer wordt verwijderd door verdamping onder hoog vacuüm. 7,6 g (76%) van het aanvankelijke monomeer heeft gereageerd. Men krijgt een heldere, enigszins oranje, viskeuze vloeistof.

GPC: $M_n = 6100$, $M_w = 7500$, polydispersiteit (PD) = 1,2

20 Voorbeeld BVII. Polymerisatie van n-butylacrylaat onder toepassing van verbinding

112

In een driehalskolf van 50 ml, die is voorzien van een thermometer, een koeler en een magnetische roerder, worden 743 mg (2,34 mmol) verbinding 112 en 20 g
25 (156 mmol) n-butylacrylaat gemengd en ontgast. De verkregen heldere oplossing wordt onder argon op 145°C verhit en er wordt 5 uur gepolymeriseerd. Daarna wordt het reactiemengsel afgekoeld op 60°C. Het resterende monomeer wordt verwijderd door verdamping onder hoog vacuüm. 16 g (80%) van het aanvankelijke monomeer heeft gereageerd. Men krijgt een heldere, enigszins oranje, viskeuze vloeistof.

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

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

Voorbeeld BVIII. Polymerisatie van dimethylaminoethylacrylaat onder toepassing van verbinding 102

Een driehalskolf met ronde bodem van 50 ml, die is voorzien van een thermometer, een condenseerinrichting en een magnetische roerder, wordt gevuld met 0,268 g (0,8 mmol) verbinding 102 en 8 g (56 mmol) dimethylaminoethylacrylaat en ontgast. Vervolgens wordt de heldere gele oplossing onder argon op 145°C verhit. Het mengsel wordt 1 uur bij 145°C geroerd en daarna afgekoeld op 60°C en het resterende monomeer wordt onder hoog vacuüm verdampt. Men krijgt 5,6 g (70%) van een bruin viskeus polymeer.

GPC: $M_n = 2300$, $M_w = 3700$, polydispersiteit = 1,6

Voorbeeld BIX. Polymerisatie van dimethylaminoethylacrylaat onder toepassing van verbinding 110

Een driehalskolf met ronde bodem van 50 ml, die is voorzien van een thermometer, een condenseerinrichting en een magnetische roerder, wordt gevuld met 0,256 g (0,8 mmol) verbinding 110 en 8 g (56 mmol) dimethylaminoethylacrylaat en ontgast. Vervolgens wordt de heldere gele oplossing onder argon op 145°C verhit. Het mengsel wordt 1 uur bij 145°C geroerd en daarna afgekoeld op 60°C en het resterende monomeer wordt onder hoog vacuüm verdampt. Men krijgt 5,7 g (72%) van een bruin viskeus polymeer.

GPC: $M_n = 2100$, $M_w = 3300$, polydispersiteit = 1,6

Voorbeeld BX. Polymerisatie van tert-butylacrylaat onder toepassing van verbinding 110

Een driehalskolf met ronde bodem, die is voorzien van een thermometer, een condenseerinrichting en een magnetische roerder, wordt gevuld met 0,178 g (0,6 mmol) verbinding 110 en 5 g (39 mmol) tert-butylacrylaat en ontgast. Vervolgens wordt de heldere oplossing onder argon op 145°C verhit. Het mengsel wordt 3 uur bij 145°C geroerd en daarna afgekoeld op 60°C en het resterende monomeer wordt onder hoog vacuüm verdampt. Men krijgt 1 g (20%) van een bruin viskeus polymeer.

GPC: $M_n = 1800$, $M_w = 2900$, polydispersiteit = 1,6

BXI-BXV Blokcopolymeren

5 Voorbeeld BXI. Copolymerisatie van poly-n-butylacrylaat dat is bereid met verbinding 102 met n-butylacrylaat

Een driehalskolf met ronde bodem, die is voorzien van een thermometer, een condenseerinrichting en een magnetische roerder, wordt gevuld met 12 g (93 mmol) n-butylacrylaat en 12,5 g poly-n-butylacrylaat (bereid met verbinding 102, $M_n=7500$, PD=1,2) en ontgast. Vervolgens wordt de oplossing onder argon op 145°C verhit. Het mengsel wordt 5 uur bij 145°C geroerd en daarna afgekoeld op 60°C en het resterende monomeer wordt onder hoog vacuüm verdampt. Er reageert nog 20% van het extra monomeer en men krijgt een oranje viskeuze vloeistof.

15 GPC: $M_n = 8500$, $M_w = 11.400$, polydispersiteit = 1,4

Voorbeeld BXII. Copolymerisatie van poly-n-butylacrylaat dat is bereid met verbinding 102 met dimethylaminoethylmethacrylaat

20 Een driehalskolf met ronde bodem, die is voorzien van een thermometer, een condenseerinrichting en een magnetische roerder, wordt gevuld met 14,5 g (93 mmol) dimethylaminoethylmethacrylaat en 12,5 g poly-n-butylacrylaat (bereid met verbinding 102, $M_n=7500$, PD=1,2) en ontgast. Vervolgens wordt de oplossing onder argon op 145°C verhit. Het mengsel wordt 5 uur bij 145°C geroerd en daarna afgekoeld op 25 60°C en het resterende monomeer wordt onder hoog vacuüm verdampt. Er reageert nog 10% van het extra monomeer en men krijgt een oranje viskeuze vloeistof.

GPC: $M_n = 8200$, $M_w = 13.200$, polydispersiteit = 1,6

30 Voorbeeld BXIII. Copolymerisatie van poly-n-butylacrylaat dat is bereid met verbinding 110 met n-butylacrylaat

Een driehalskolf met ronde bodem, die is voorzien van een thermometer, een condenseerinrichting en een magnetische roerder, wordt gevuld met 11 g (86 mmol)

n-butylacrylaat en 11,5 g poly-n-butylacrylaat (bereid met verbinding 110, $M_n=5600$, $PD=1,3$) en ontgast. Vervolgens wordt de oplossing onder argon op 145°C verhit. Het mengsel wordt 5 uur bij 145°C geroerd en daarna afgekoeld op 60°C en het resterende monomeer wordt onder hoog vacuüm verdampt. Er reageert nog 10% van het
 5 extra monomeer en men krijgt een oranje viskeuze vloeistof.

GPC: $M_n = 6500$, $M_w = 8500$, polydispersiteit = 1,3

Voorbeeld BXIV. Copolymerisatie van poly-n-butylacrylaat dat is bereid met verbinding 110 met dimethylaminoethylmethacrylaat (50/50)

10

Een driehalskolf met ronde bodem, die is voorzien van een thermometer, een condenseerinrichting en een magnetische roerder, wordt gevuld met 5 g (37 mmol) dimethylaminoethylmethacrylaat en 5 g poly-n-butylacrylaat (bereid met verbinding 110, $M_n=5600$, $PD=1,3$) en ontgast. Vervolgens wordt de oplossing onder argon op
 15 145°C verhit. Het mengsel wordt 3 uur bij 145°C geroerd en daarna afgekoeld op 60°C en het resterende monomeer wordt onder hoog vacuüm verdampt. Er reageert nog 20% van het extra monomeer en men krijgt een oranje viskeuze vloeistof.

GPC: $M_n = 5500$, $M_w = 7400$, polydispersiteit = 1,3

20 Voorbeeld BXV. Copolymerisatie van poly-n-butylacrylaat dat is bereid met verbinding 110 met dimethylaminoethylmethacrylaat (20/80)

Een driehalskolf met ronde bodem, die is voorzien van een thermometer, een condenseerinrichting en een magnetische roerder, wordt gevuld met 18 g (115 mmol)
 25 dimethylaminoethylmethacrylaat en 4 g poly-n-butylacrylaat (bereid met verbinding 110, $M_n=5600$, $PD=1,3$) en ontgast. Vervolgens wordt de oplossing onder argon op 145°C verhit. Het mengsel wordt 3 uur bij 145°C geroerd en daarna afgekoeld op 60°C en het resterende monomeer wordt onder hoog vacuüm verdampt. Er reageert nog 30% van het extra monomeer en men krijgt een oranje viskeuze vloeistof.

30 GPC: $M_n = 10.000$, $M_w = 17.700$, polydispersiteit = 1,8

C) Polymerisaties met styreen

Homopolymerisatie met NOR

5 Voorbeeld CI: Polymerisatie van styreen onder toepassing van verbinding 102

50 ml styreen en 0,087 mol/l verbinding 102 worden 6 uur onder argon op 130°C verhit. Vervolgens wordt het reactiemengsel afgekoeld op 80°C en wordt het resterende monomeer door verdamping onder hoog vacuüm verwijderd. Men krijgt 33 g (66%) van een kleurloos polymeer.

GPC: $M_n = 8000$, $M_w = 9100$, polydispersiteit = 1,14

Voorbeeld CII: Polymerisatie van styreen onder toepassing van verbinding 102

50 ml styreen en 0,0087 mol/l verbinding 102 worden 6 uur onder argon op 130°C verhit. Vervolgens wordt het reactiemengsel afgekoeld op 80°C en wordt het resterende monomeer door verdamping onder hoog vacuüm verwijderd. Men krijgt 37,5 g (75%) van een kleurloos polymeer.

GPC: $M_n = 48.400$, $M_w = 67.200$, polydispersiteit = 1,39

20 Homopolymerisatie met nitroxide + benzoylperoxide (BPO)

Voorbeeld CIII: Polymerisatie van styreen onder toepassing van het nitroxide uit voorbeeld AII + (BPO)

25 50 ml styreen, 0,0087 mol/l nitroxide (uit voorbeeld II) en 0,0069 mol/l BPO worden 6 uur onder argon op 120°C verhit. Vervolgens wordt het reactiemengsel afgekoeld op 80°C en wordt het resterende monomeer door verdamping onder hoog vacuüm verwijderd. Men krijgt 27,5 g (55%) van een kleurloos polymeer.

GPC: $M_n = 48.100$, $M_w = 61.500$, polydispersiteit = 1,28

30

Voorbeeld CIV: Polymerisatie van styreen onder toepassing van het nitroxide uit voorbeeld AII + BPO

- 100 ml styreen, 0,087 mol/l nitroxide (uit voorbeeld II) en 0,069 mol/l BPO
 5 worden 6 uur onder argon op 120°C verhit. Vervolgens wordt het reactiemengsel afgekoeld op 80°C en wordt het resterende monomeer door verdamping onder hoog vacuüm verwijderd. Men krijgt 35 g (35%) van een kleurloos polymeer.

GPC: $M_n = 6200$, $M_w = 7000$, polydispersiteit = 1,13

10 Voorbeeld CV: Polymerisatie van styreen onder toepassing van het nitroxide uit voorbeeld AXXVI + BPO

- 50 ml styreen, 0,087 mol/l nitroxide (uit voorbeeld XXVI) en 0,069 mol/l BPO worden 6 uur onder argon op 130°C verhit. Vervolgens wordt het reactiemeng-
 15 sel afgekoeld op 80°C en wordt het resterende monomeer door verdamping onder hoog vacuüm verwijderd. Men krijgt 39 g (78%) van een kleurloos polymeer.

GPC: $M_n = 9000$, $M_w = 10.600$, polydispersiteit = 1,18

20 Voorbeeld CVI: Polymerisatie van styreen onder toepassing van het nitroxide uit voorbeeld AXXVI + BPO

- 50 ml styreen, 0,0087 mol/l nitroxide (uit voorbeeld XXVI) en 0,0069 mol/l BPO worden 6 uur onder argon op 130°C verhit. Vervolgens wordt het reactiemeng-
 25 sel afgekoeld op 80°C en wordt het resterende monomeer door verdamping onder hoog vacuüm verwijderd. Men krijgt 40 g (80%) van een kleurloos polymeer.

GPC: $M_n = 50.600$, $M_w = 72.000$, polydispersiteit = 1,43

Voorbeeld CVII: Copolymerisatie van styreen/styreen

- 30 5 ml polystyreen uit voorbeeld IV en 5 g styreen worden 6 uur onder argon op 130°C verhit. Vervolgens wordt het reactiemengsel afgekoeld op 80°C en wordt het resterende monomeer door verdamping onder hoog vacuüm verwijderd. Men krijgt een kleurloos polymeer.

GPC: $M_n = 9500$, $M_w = 12.000$, polydispersiteit = 1,27

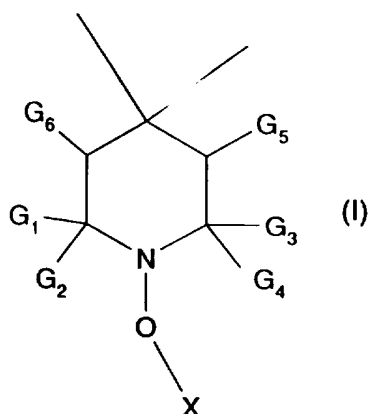
Voorbeeld CVIII: Copolymerisatie van styreen/n-butylacrylaat

- 5 5 ml polystyreen uit voorbeeld CIV en 5 g n-butylacrylaat worden 6 uur onder argon op 130°C verhit. Vervolgens wordt het reactiemengsel afgekoeld op 80°C en wordt het resterende monomeer door verdamping onder hoog vacuüm verwijderd. Men krijgt een kleurloos polymeer.

GPC: $M_n = 8200$, $M_w = 9700$, polydispersiteit = 1,18

Conclusies

1. 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaat dat een structurelement met de formule (I)



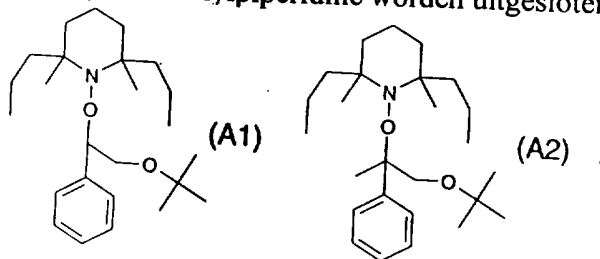
bevat, waarbij

G_1, G_2, G_3, G_4 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_6 alkyl zijn, met dien verstande, dat ten minste een groep geen methyl is of G_1 en G_2 of G_3 en G_4 , of G_1 en G_2 en G_3 en G_4 samen een C_5 - C_{12} cycloalkylgroep vormen;

G_5, G_6 onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{18} alkyl, fenyl, naftyl of een groep $COOC_1$ - C_{18} alkyl zijn en

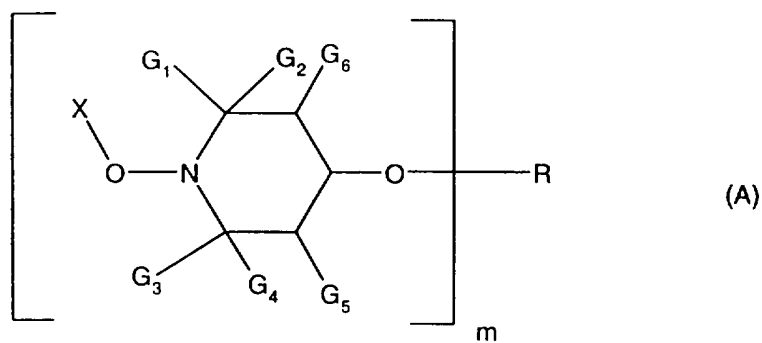
X een groep vertegenwoordigt, zodat het vrije radikaal $X\bullet$ dat is afgeleid van X in staat is tot het initiëren van de polymerisatie van ethenisch onverzadigde monomeren, met dien verstande, dat verbindingen A1 en A2 en de verbinding

1-benzoyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethylpiperidine worden uitgesloten

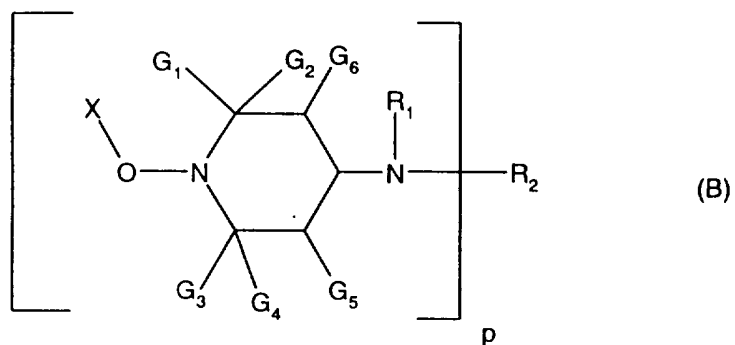


2. Verbinding of mengsel van verbindingen met een der formules A tot en met S volgens conclusie 1

5

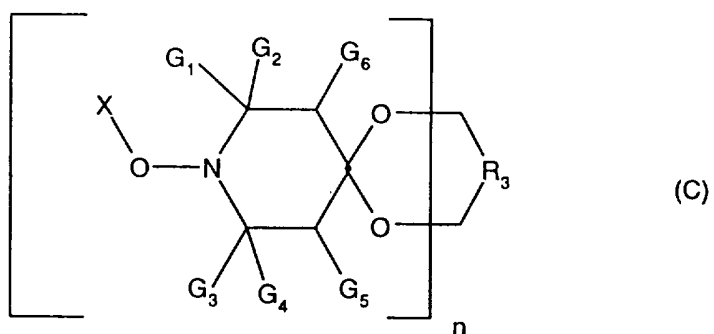


10



15

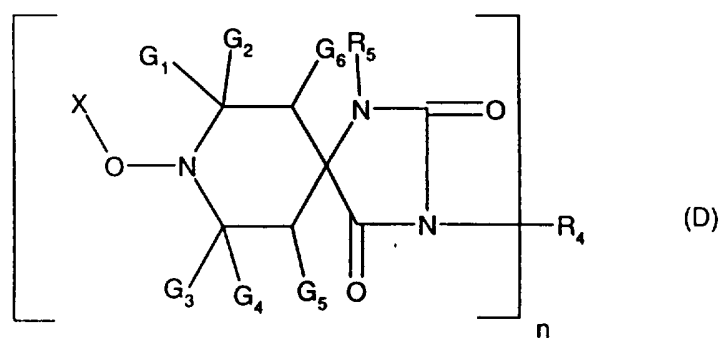
20



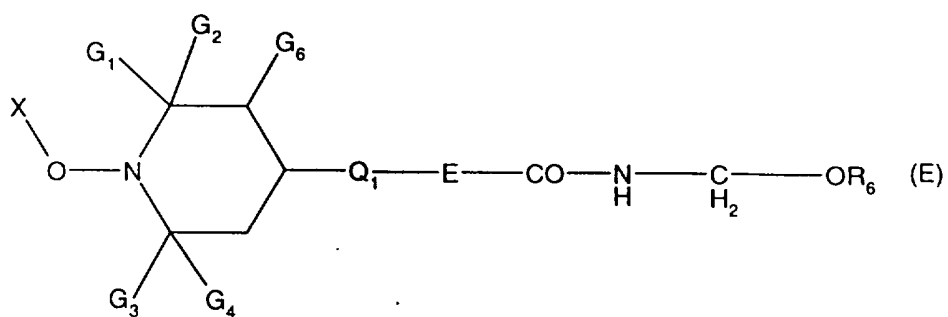
25

30

5

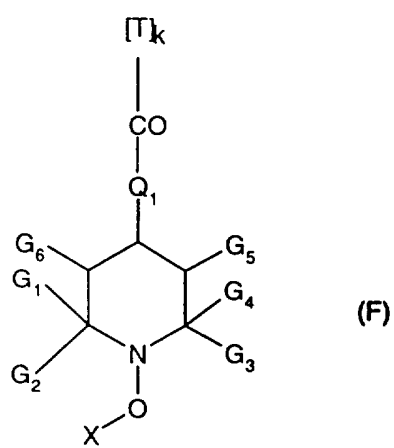


10



15

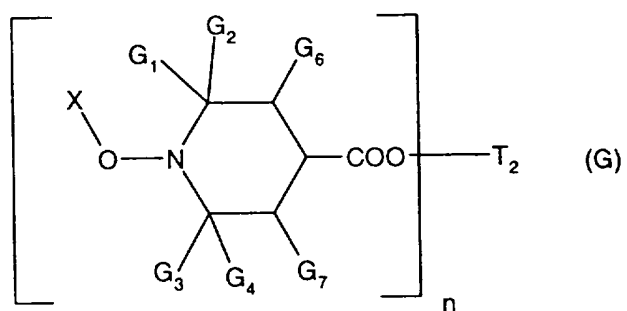
20



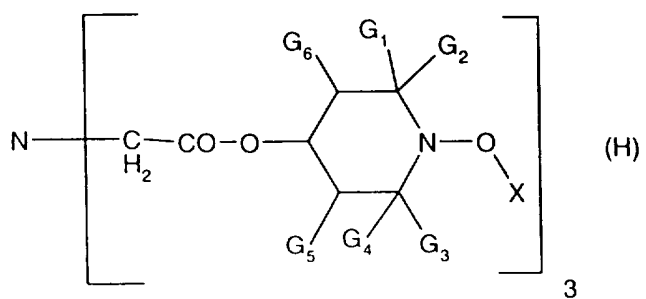
25

30

5

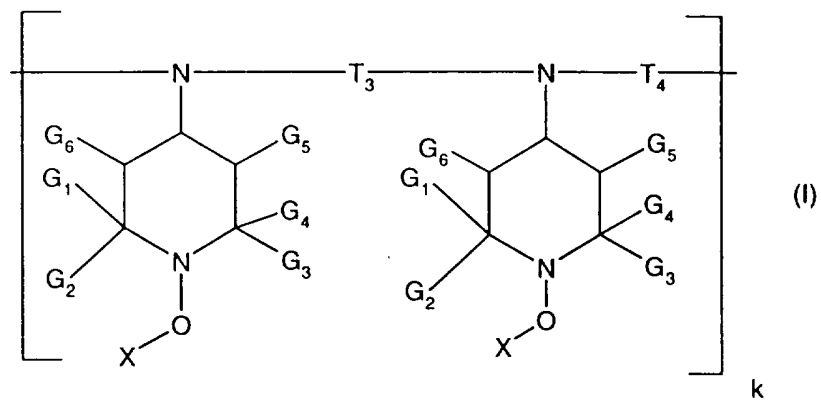


10



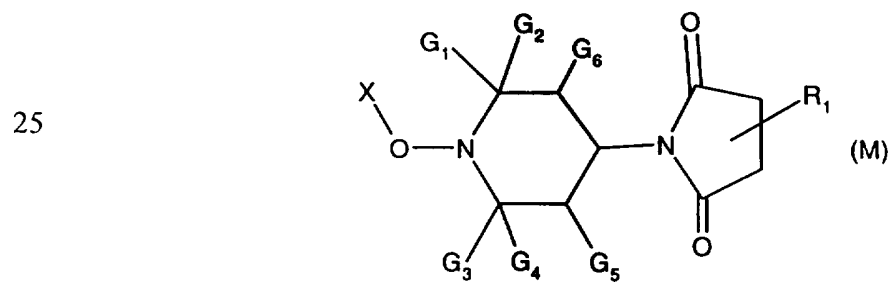
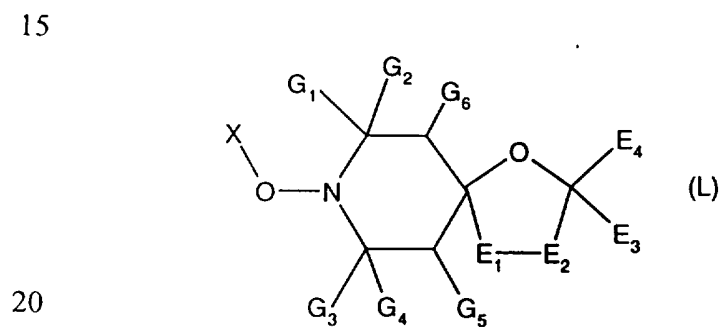
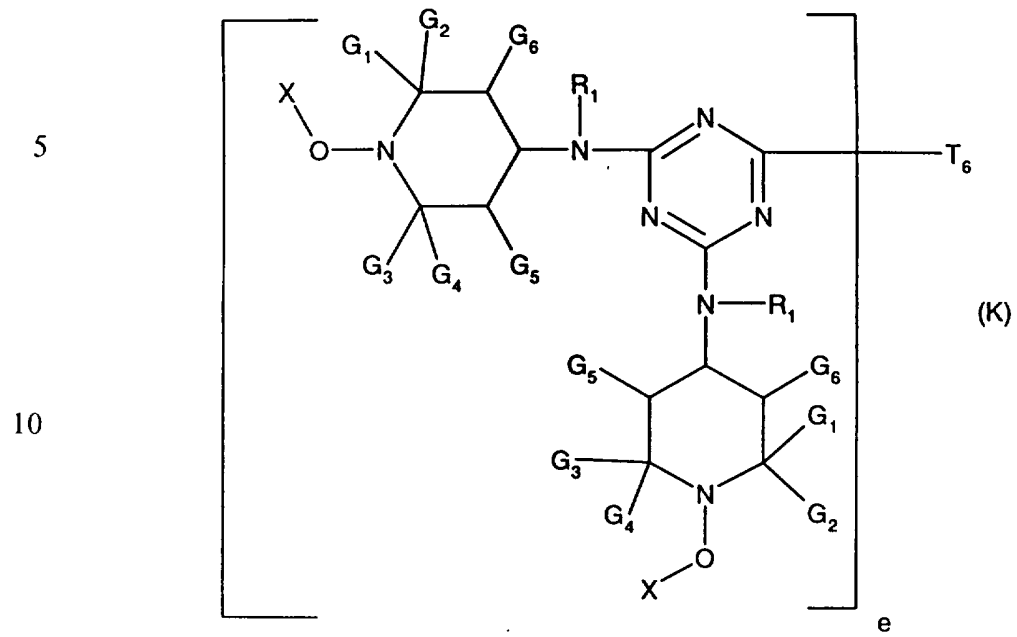
15

20

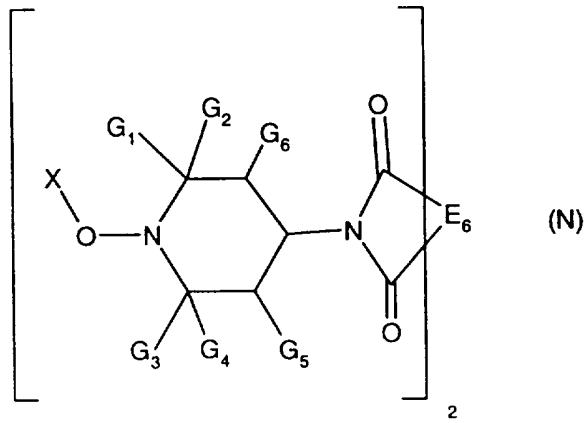


25

30

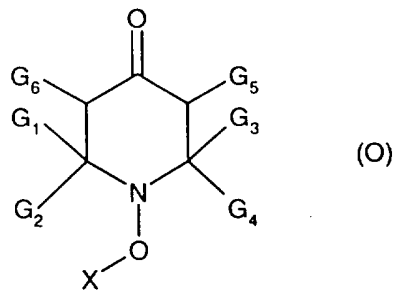


5

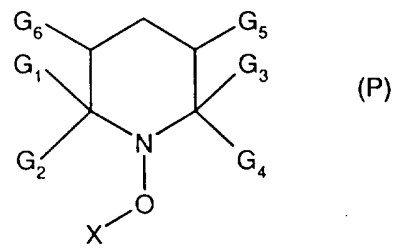


10

15



20



25



G₁, G₂, G₃ en G₄ onafhankelijk van elkaar alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen zijn, of G₁ en G₂ samen en G₃ en G₄ samen, of G₁ en G₂ samen of G₃ en G₄ samen penta-

methyleen zijn;

G_5 en G_6 onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_4 alkyl zijn;

R , als m 1 is, waterstof, C_1 - C_{18} alkyl dat niet onderbroken is of C_2 - C_{18} alkyl is dat onderbroken is door een of meer zuurstofatomen, cyaanethyl, benzoyl, glycidyl, een

- 5 eenwaardige rest van een alifatisch carbonzuur met 2 tot 18 koolstofatomen, van een cycloalifatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen, of een α,β -onverzadigd carbonzuur met 3 tot 5 koolstofatomen of van een aromatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen, waarbij ieder carbonzuur in de alifatische, cycloalifatische of aromatische rest gesubstitueerd kan zijn met 1 tot 3 $-\text{COOZ}_{12}$ -groepen, waarbij Z_{12}

- 10 H , C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_{12} alkenyl, C_5 - C_7 cycloalkyl, fenyl of benzyl is; of

R een eenwaardige rest van een carbamidezuur of fosfor bevattend zuur of een eenwaardige silylrest is;

- ✓ R , als m 2 is, C_2 - C_{12} alkyleen, C_4 - C_{12} alkenyleen, xylyleen, een tweewaardige rest van een alifatisch dicarbonzuur met 2 tot 36 koolstofatomen, of een cycloalifatisch of
15 aromatisch dicarbonzuur met 8-14 koolstofatomen of van een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch dicarbamidezuur met 8-14 koolstofatomen is, waarbij ieder dicarbonzuur in de alifatische, cycloalifatische of aromatische rest gesubstitueerd kan zijn met een of twee $-\text{COOZ}_{12}$ -groepen; of

- R een tweewaardige rest van een fosfor bevattend zuur of een tweewaardige silylrest
20 is;

R , als m 3 is, een driewaardige rest van een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch tricarbonzuur, dat in de alifatische, cycloalifatische of aromatische rest gesubstitueerd kan zijn met $-\text{COOZ}_{12}$, van een aromatisch tricarbamidezuur of van een fosfor bevattend zuur is, of een driewaardige silylrest is,

- 25 R , als m 4 is, een vierwaardige rest is van een alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch tetracarbonzuur;

p 1, 2 of 3 is;

R_1 C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_7 cycloalkyl, C_7 - C_8 aralkyl, C_2 - C_{18} alkanoyl, C_3 - C_5 alkenoyl of benzoyl is;

- 30 als p 1 is,

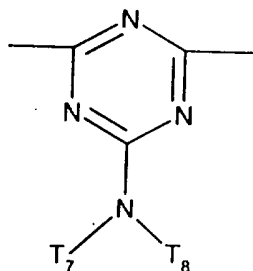
R_2 C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_7 cycloalkyl, C_2 - C_8 alkenyl dat niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een cyaan-, carbonyl- of carbamidegroep, of glycidyl, een groep met de formule $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ of met de formule $-\text{CO}-\text{Z}-$ of $-\text{CONH}-\text{Z}$ is, waarbij Z

waterstof, methyl of fenyl is; of

als p 2 is,

R_2 C_2-C_{12} alkyleen, C_6-C_{12} aryleen, xylyleen, een groep
 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ is, waarbij B C_2-C_{10} alkyleen, C_6-C_{15}
 5 aryleen of C_6-C_{12} cycloalkyleen is; of, vooropgesteld dat R_1 geen alkanoyl, alkenoyl
 of benzoyl is, R_2 ook een tweewaardige acylrest van een alifatisch, cycloalifatisch of
 aromatisch dicarbonzuur of dicarbamidezuur kan zijn, of de groep $-CO-$ kan zijn; of
 R_1 en R_2 samen, als p 1 is, de cyclische acylrest van een alifatisch of aromatisch 1,2-
 of 1,3-dicarbonzuur kunnen zijn; of

10 R_2 een groep



15

is,

20 waarbij T_7 en T_8 onafhankelijk van elkaar waterstof of alkyl met 1 tot 18 koolstof-
 atomen zijn, of T_7 en T_8 samen alkyleen met 4 tot 6 koolstofatomen of 3-oxapenta-
 methyleen zijn;

als p 3 is,

R_2 2,4,6-triazinyl is;

25 als n 1 is,

R_3 C_2-C_8 alkyleen of hydroxyalkyleen of C_4-C_{22} acyloxyalkyleen is; of

als n 2 is,

R_3 $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ is;

als n 1 is,

30 R_4 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, C_3-C_5 alkenyl, C_7-C_9 aralkyl, C_5-C_7 cycloalkyl, C_2-C_4
 hydroxyalkyl, C_2-C_6 alkoxyalkyl, C_6-C_{10} aryl, glycidyl, een groep met de formule
 $-(CH_2)_m-COO-Q$ of met de formule $-(CH_2)_m-O-CO-Q$ is, waarbij m 1 of 2 is en
 Q C_1-C_4 alkyl of fenyl is; of

als n 2 is,

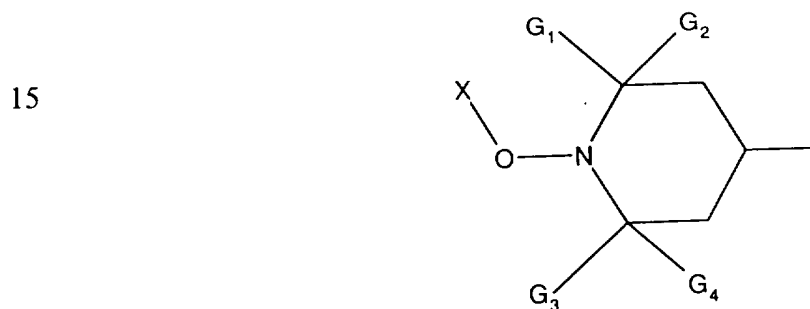
R_4 C_2-C_{12} alkyleen, C_6-C_{12} aryleen, een groep
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{D}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, waarbij D C_2-C_{10} alkyleen, C_6-C_{15}
 aryleen of C_6-C_{12} cycloalkyleen is, of een groep
 5 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}_1)\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OZ}_1)\text{CH}_2)_2-$, waarbij Z_1 waterstof, C_1-C_{18} alkyl, allyl,
 benzyl, C_2-C_{12} alkanoyl of benzoyl is, is;

R_5 waterstof, C_1-C_{12} alkyl, allyl, benzyl, glycidyl of C_2-C_6 alkoxyalkyl is;

Q_1 $-\text{N}(\text{R}_7)-$ of $-\text{O}-$ is;

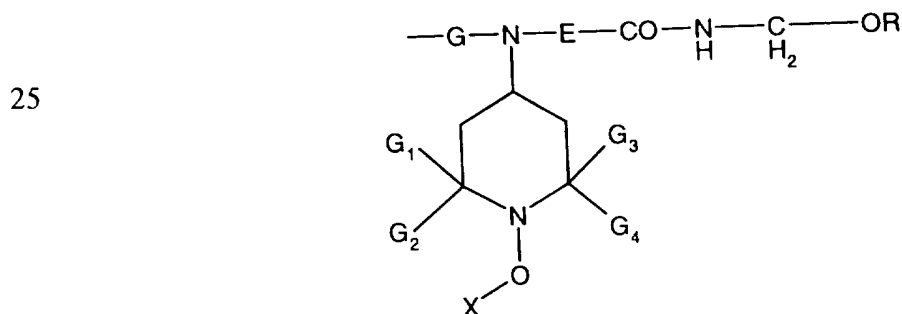
E C_1-C_3 alkyleen, de groep $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_8)-\text{O}-$, waarbij R_8 waterstof, methyl of fenyl
 10 is, de groep $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ of een directe binding is;

R_7 C_1-C_{18} alkyl, C_5-C_7 cycloalkyl, C_7-C_{12} aralkyl, cyaanethyl, C_6-C_{10} aryl, de groep
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_8)-\text{OH}$; of een groep met de formule



20

of een groep met de formule



30

is,

waarbij G C_2-C_6 alkyleen of C_6-C_{12} aryleen is en R is zoals hierboven is gedefinieerd;

of

R_7 een groep $-E-CO-NH-CH_2-OR_6$ is;

R_6 waterstof of C_1-C_{18} alkyl is;

formule (F) duidt op een zich herhalende structuureenheid van een oligomeer waarbij

- 5 T etheen of 1,2-propeen is, of een zich herhalende structuureenheid is die is afgeleid van een α -alkeencopolymeer met een alkylacrylaat of -methacrylaat;

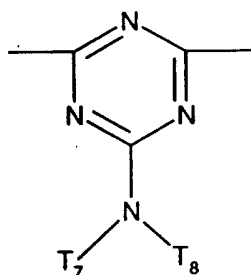
k 2 tot 100 is;

R_{10} waterstof, C_1-C_{12} alkyl of C_1-C_{12} alkoxy is;

T_2 dezelfde betekenis heeft als R_4 ;

- 10 T_3 en T_4 onafhankelijk van elkaar alkyleen met 2 tot 12 koolstofatomen zijn, of T_4 een groep

15

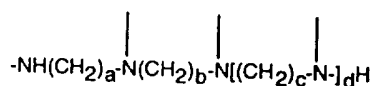


20

is,

T_5 C_2-C_{22} alkyleen, C_5-C_7 cycloalkyleen, C_1-C_4 alkyleendi(C_5-C_7 cycloalkyleen), fenyleen of fenyleendi(C_1-C_4 alkyleen) is;

25



T_6 is,

waarbij a, b en c onafhankelijk van elkaar 2 of 3 zijn en d 0 of 1 is;
e 3 of 4 is;

- 30 T_7 en T_8 onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1-C_{18} alkyl zijn of T_7 en T_8 samen C_4-C_6 alkyleen of 3-oxapentamethyleen zijn;

E_1 en E_2 , die verschillend zijn, ieder $-CO-$ of $-N(E_5)-$ zijn, waarbij E_5 waterstof, C_1-C_{12} alkyl of C_4-C_{22} alkoxy-carbonylalkyl is;

- E_3 waterstof, alkyl met 1 tot 30 koolstofatomen, fenyl, naftyl, waarbij fenyl of naftyl gesubstitueerd kunnen zijn met chloor of met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, of fenylalkyl met 7 tot 12 koolstofatomen, of waarbij fenylalkyl is gesubstitueerd met alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen, is;
- 5 E_4 waterstof, alkyl met 1 tot 30 koolstofatomen, fenyl, naftyl of fenylalkyl met 7 tot 12 koolstofatomen is; of
- E_3 en E_4 samen polymethyleen met 4 tot 17 koolstofatomen zijn, waarbij polymethyleen gesubstitueerd kan zijn met maximaal vier alkylgroepen met 1 tot 4 koolstofatomen; en
- 10 E_6 een alifatische of aromatische vierwaardige rest is.

3. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij G_6 waterstof is en G_5 waterstof of C_1 - C_4 alkyl is.

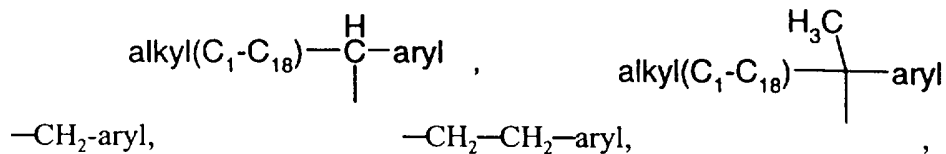
- 15 4. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij G_1 , G_2 , G_3 en G_4 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_4 alkyl zijn.

5. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij G_1 en G_3 methyl zijn en G_2 en G_4 ethyl of propyl zijn.

20

6. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij G_1 en G_2 methyl zijn en G_3 en G_4 ethyl of propyl zijn.

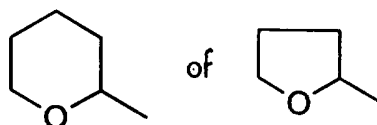
- 25 7. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij X wordt gekozen uit de groep van



- 30 $(C_5-C_6 \text{ cycloalkyl})_2\text{CCN}$, $(C_1-C_{12} \text{ alkyl})_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$,
 $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(C_1-C_{12})\text{alkyl}$, $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(C_6-C_{10})\text{aryl}$,
 $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(C_1-C_{12})\text{alkoxy}$, $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{fenoxy}$,
 $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{di}(C_1-C_{12})\text{alkyl}$,

$(C_1-C_{12})\text{alkyl}-CR_{20}-CO-NH(C_1-C_{12})\text{alkyl}$, $(C_1-C_{12})\text{alkyl}-CR_{20}-CO-NH_2$,
 $-CH_2CH=CH-CH_3$, $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$, $-CH_2-CH=CH\text{-fenyl}$, $-CH_2-C\equiv CH$,

5



waarbij

R_{20} waterstof of C_1-C_{12} alkyl is;

- 10 de arylgroepen niet gesubstitueerd zijn of gesubstitueerd zijn met C_1-C_{12} alkyl, halogeën, C_1-C_{12} alkoxy, C_1-C_{12} alkylcarbonyl, glycidyloxy, OH, $-COOH$ of $-COOC_1-C_{12}$ alkyl.

8. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij X wordt gekozen uit de groep van
 15 $-CH_2\text{-fenyl}$, $CH_3CH\text{-fenyl}$, $(CH_3)_2C\text{-fenyl}$, $(C_5-C_6 \text{ cycloalkyl})_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$,
 $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-C_8 \text{ alkyl})CR_{20}-C(O)\text{-fenyl}$, $(C_1-C_8)\text{-}$
 $\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)\text{alkoxy}$, $(C_1-C_8)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_8)\text{alkyl}$,
 $(C_1-C_8)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-N\text{-di}(C_1-C_8)\text{alkyl}$,
 $(C_1-C_8)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_8)\text{alkyl}$, $(C_1-C_8)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-NH_2$, waarbij
 20 R_{20} waterstof of $(C_1-C_8)\text{alkyl}$ is.

9. Verbinding volgens conclusie 1, waarbij X wordt gekozen uit de groep van
 $-CH_2\text{-fenyl}$, $CH_3CH\text{-fenyl}$, $(CH_3)_2C\text{-fenyl}$, $(C_5-C_6 \text{ cycloalkyl})_2CCN$, $(CH_3)_2CCN$,
 $-CH_2CH=CH_2$, $CH_3CH-CH=CH_2$, $(C_1-C_4 \text{ alkyl})CR_{20}-C(O)\text{-fenyl}$,
 25 $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)\text{alkoxy}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-(C_1-C_4)\text{alkyl}$,
 $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-N\text{-di}(C_1-C_4)\text{alkyl}$,
 $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-NH(C_1-C_4)\text{alkyl}$, $(C_1-C_4)\text{alkyl}-CR_{20}-C(O)-NH_2$, waarbij
 R_{20} waterstof of $(C_1-C_4)\text{alkyl}$ is.

- 30 10. Verbinding volgens conclusie 2 met de formule A, B of O, waarbij
 m 1 is,

R waterstof of C_1-C_{18} alkyl is dat niet onderbroken is of dat onderbroken is door een
 of meer zuurstofatomen, cyaanethyl, benzoyl, glycidyl, een eenwaardige rest van een

alifatisch carbonzuur met 2 tot 18 koolstofatomen, van een cycloalifatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen, van een α,β -onverzadigd carbonzuur met 3 tot 5 koolstofatomen of van een aromatisch carbonzuur met 7 tot 15 koolstofatomen;

p 1 is;

- 5 R_1 C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_7 cycloalkyl, C_7 - C_8 aralkyl, C_2 - C_{18} alkanoyl, C_3 - C_5 alkenoyl of benzoyl is;

R_2 C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_7 cycloalkyl, C_2 - C_8 alkenyl dat niet gesubstitueerd is of gesubstitueerd is met een cyaan-, carbonyl- of carbamidegroep, of glycidyl, een groep met de formule $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ of met de formule $-\text{CO}-\text{Z}$ of $-\text{CONH}-\text{Z}$ is, waarbij Z

- 10 waterstof, methyl of fenyl is.

11. Verbinding volgens conclusie 10, waarbij

R waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, cyaanethyl, benzoyl, glycidyl, een eenwaardige rest van een alifatisch carbonzuur is;

- 15 R_1 C_1 - C_{12} alkyl, C_7 - C_8 aralkyl, C_2 - C_{18} alkanoyl, C_3 - C_5 alkenoyl of benzoyl is;

R_2 C_1 - C_{18} alkyl, glycidyl, een groep met de formule $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ of de formule $-\text{CO}-\text{Z}$ is, waarbij Z waterstof, methyl of fenyl is.

12. Verbinding volgens conclusie 10, waarbij G_6 waterstof is en G_5 waterstof

- 20 of C_1 - C_4 alkyl is,

G_1 en G_3 methyl zijn en G_2 en G_4 ethyl of propyl zijn of G_1 en G_2 methyl zijn en G_3 en G_4 ethyl of propyl zijn.

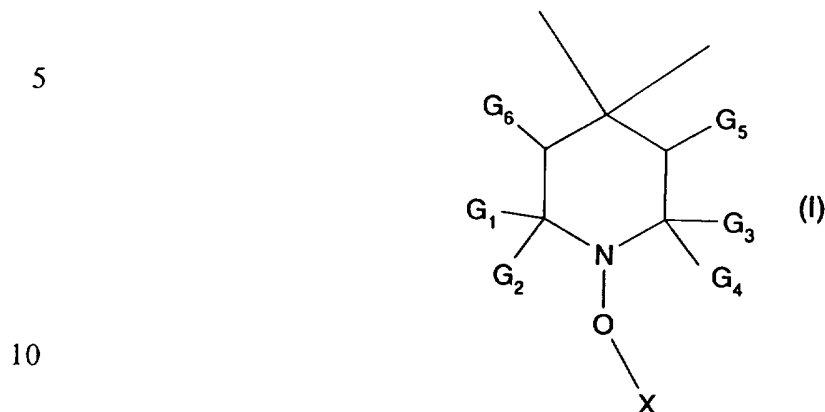
13. Verbinding volgens conclusie 10, waarbij X wordt gekozen uit de groep

- 25 van $-\text{CH}_2$ -fenyl, CH_3CH -fenyl, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -fenyl, $(\text{C}_5\text{-C}_6 \text{ cycloalkyl})_2\text{CCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ alkyl})\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})$ -fenyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkoxy}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4) \text{ alkyl} - \text{CR}_{20} - \text{C}(\text{O}) - \text{N} - \text{d i} (\text{C}_1\text{-C}_4) \text{ alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$, $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}-\text{CR}_{20}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$, waarbij
- 30 R_{20} waterstof of $(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{alkyl}$ is.

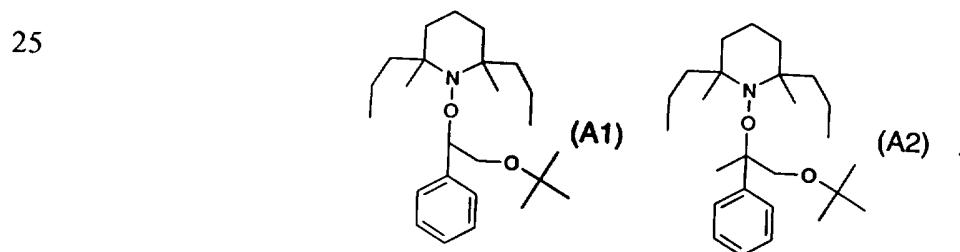
14. Polymeriseerbare samenstelling, omvattende

a) ten minste een ethenisch onverzadigd monomeer of oligomeer en

- b) een 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaat dat een structuurelement met de formule (I)



- bevat, waarbij
- 15 G_1, G_2, G_3, G_4 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_6 alkyl zijn, met dien verstande, dat ten minste een groep geen methyl is of G_1 en G_2 of G_3 en G_4 , of G_1 en G_2 en G_3 en G_4 samen een C_5 - C_{12} cycloalkylgroep vormen;
- G_5, G_6 onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{18} alkyl, fenyl, naftyl of een groep $COOC_1$ - C_{18} alkyl zijn en
- 20 X een groep vertegenwoordigt met ten minste een koolstofatoom en zodanig is, dat het vrije radikaal $X\bullet$ dat is afgeleid van X in staat is tot het initiëren van de polymerisatie van ethenisch onverzadigde monomeren, met dien verstande, dat verbindingen A1 en A2 worden uitgesloten



15. Samenstelling volgens conclusie 14, waarbij het ethenisch onverzadigde

1011493

monomeer of oligomeer wordt gekozen uit de groep van etheen, propheen, n-buteen, isobuteen, styreen, gesubstitueerd styreen, geconjugeerde dienen, acroleïne, vinylacetaat, vinylpyrrolidon, vinylimidazool, maleïnezuuranhydride, (alkyl)acrylzuuranhydriden, (alkyl)acrylzuurzouten, (alkyl)acrylesters, (meth)acrylonitrillen, (alkyl)acryl-
 5 amiden, vinylhalogeniden of vinylideenhalogeniden.

16. Samenstelling volgens conclusie 14, waarbij het ethenisch onverzadigde monomeer etheen, propheen, n-buteen, isobuteen, isopreen, 1,3-butadien, α -C₅-C₁₈ alkeen, styreen, α -methylstyreen, p-methylstyreen of een verbinding met de formule
 10 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ is, waarbij R_a waterstof of C₁-C₄ alkyl is, R_b NH₂, O⁺(Me), glycidyl, ongesubstitueerd C₁-C₁₈ alkoxy, C₂-C₁₀₀ alkoxy dat is onderbroken door ten minste een N- en/of O-atoom, of met hydroxy gesubstitueerd C₁-C₁₈ alkoxy, ongesubstitueerd C₁-C₁₈ alkylamino, di(C₁-C₁₈ alkyl)amino, met hydroxy gesubstitueerd C₁-C₁₈ alkylamino of met hydroxy gesubstitueerd di(C₁-C₁₈ alkyl)amino,
 15 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ of $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$ is;
 An⁻ een anion is van een eenwaardig organisch of anorganisch zuur;
 Me een eenwaardig metaalatom of het ammonium-ion is,
 Z zuurstof of zwavel is.

20 17. Samenstelling volgens conclusie 16, waarbij R_a waterstof of methyl is, R_b NH₂, glycidyl, ongesubstitueerd of met hydroxy gesubstitueerd C₁-C₄ alkoxy, ongesubstitueerd C₁-C₄ alkylamino, di(C₁-C₄ alkyl)amino, met hydroxy gesubstitueerd C₁-C₄ alkylamino of met hydroxy gesubstitueerd di(C₁-C₄ alkyl)amino is; en
 Z zuurstof is.

25

18. Samenstelling volgens conclusie 14, waarbij het ethenisch onverzadigde monomeer styreen, methylacrylaat, ethylacrylaat, butylacrylaat, isobutylacrylaat, tert-butylacrylaat, hydroxyethylacrylaat, hydroxypropylacrylaat, dimethylaminoethylacrylaat, glycidylacrylaten, methyl(meth)acrylaat, ethyl(meth)acrylaat, butyl(meth)-
 30 acrylaat, hydroxyethyl(meth)acrylaat, hydroxypropyl(meth)acrylaat, dimethylaminoethyl(meth)acrylaat, glycidyl(meth)acrylaten, acrylonitril, acrylamide, methacrylamide of dimethylaminopropylmethacrylamide is.

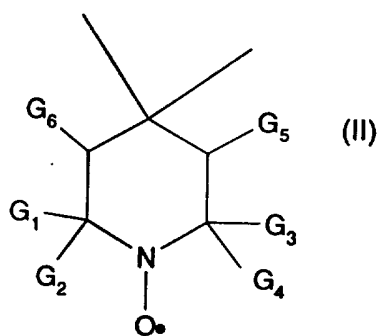
19. Samenstelling volgens conclusie 14, waarbij de initiatorverbinding in een hoeveelheid van 0,01 mol% tot 30 mol%, gebaseerd op het monomeer of monomeermengsel, aanwezig is.

20. Werkwijze voor het bereiden van een oligomeer, een co-oligomeer, een polymeer of een copolymeer (blok of statistisch) door polymerisatie met vrije radicalen van ten minste een ethenisch onverzadigd monomeer of oligomeer, die het (co)polymeriseren van het monomeer of monomeren/oligomeren bij aanwezigheid van een initiatorverbinding, die een structuurelement met de formule (I) volgens conclusie 1 bevat, onder reactie-omstandigheden waarbij de O—C-binding kan worden gesplitst zodat twee vrije radicalen worden gevormd, waarbij het radikaal $\bullet X$ de polymerisatie kan initiëren, omvat.

21. Werkwijze volgens conclusie 20, waarbij de splitsing van de O—C-binding tot stand wordt gebracht door een ultrasoonbehandeling, verhitten of blootstelling aan elektromagnetische straling, die varieert van γ -straling tot microgolven.

22. Werkwijze volgens conclusie 20, waarbij de splitsing van de O—C-binding tot stand wordt gebracht door verhitten en plaatsvindt bij een temperatuur tussen 50°C en 160°C.

23. 1-oxy-polyalkylpiperidine-derivaat dat een structuurelement met de formule (II)



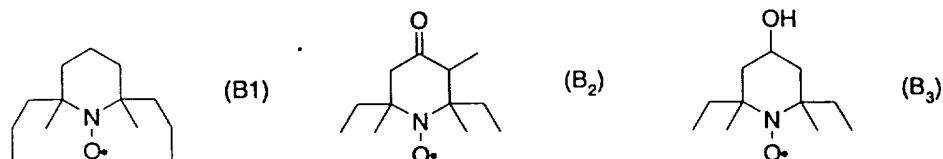
bevat, waarbij

1011493

G_1, G_2, G_3, G_4 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_6 alkyl zijn, met dien verstande, dat ten minste een groep geen methyl is of G_1 en G_2 of G_3 en G_4 , of G_1 en G_2 en G_3 en G_4 samen een C_5 - C_{12} cycloalkylgroep vormen;

G_5, G_6 onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{18} alkyl, fenyl, naftyl of een groep $COOC_1$ -

5 C_{18} alkyl zijn, met dien verstande, dat verbindingen B1, B2 en B3 worden uitgesloten



10

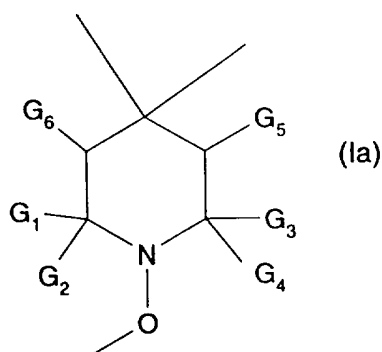
24. Polymeriseerbare samenstelling, omvattende

a) ten minste een ethenisch onverzadigd monomeer of oligomeer en

15 b) een verbinding met de formule (II) en c) een radikaal-initiator $X\bullet$ die de polymerisatie van ethenisch onverzadigde monomeren kan initiëren.

25. Werkwijze voor de bereiding van een oligomeer, een co-oligomeer, een polymeer of een copolymeer (blok of willekeurig) door polymerisatie met vrije radicalen van ten minste een ethenisch onverzadigd monomeer/oligomeer, die het onderwerpen van een samenstelling volgens conclusie 24 aan warmte of actinische straling omvat.

26. Polymeer of oligomeer waaraan ten minste een initiatorgroep $-X$ en ten minste een oxyaminegroep met de formule (Ia)

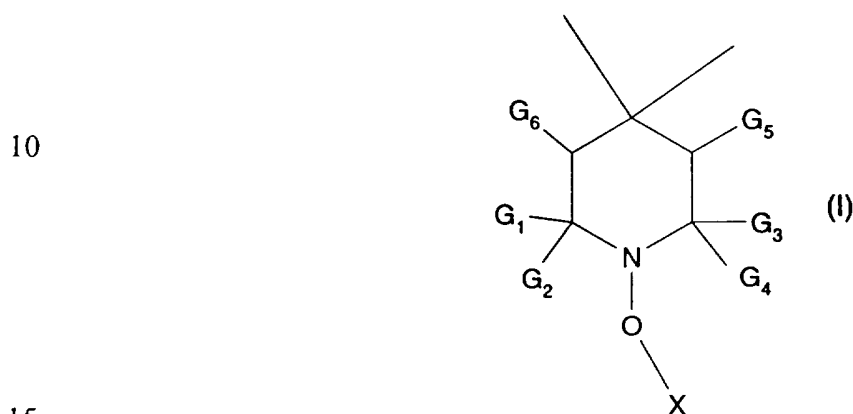


30

volgens conclusie 23 is bevestigd, waarbij G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 en G_6 zijn zoals gedefinieerd in conclusie 1,

verkrijgbaar volgens de werkwijze van conclusie 20.

- 5 27. Toepassing van een 1-alkoxy-polyalkylpiperidine-derivaat dat een structurelement met de formule (I)



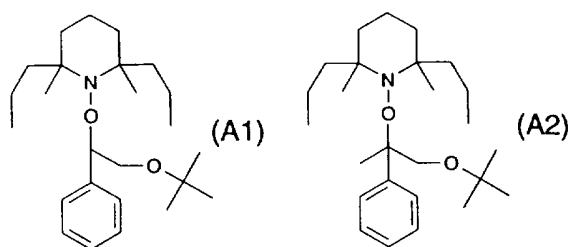
bevat, waarbij

- 20 G_1 , G_2 , G_3 , G_4 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_6 alkyl zijn, met dien verstande, dat ten minste een groep geen methyl is of G_1 en G_2 of G_3 en G_4 , of G_1 en G_2 en G_3 en G_4 samen een C_5 - C_{12} cycloalkylgroep vormen;

G_5 , G_6 onafhankelijk van elkaar H, C_1 - C_{18} alkyl, fenyl, naftyl of een groep $COOC_1$ - C_{18} alkyl zijn en

- 25 X een groep vertegenwoordigt met ten minste een koolstofatoom en zodanig is, dat het vrije radikaal $X\bullet$ dat is afgeleid van X in staat is tot het initiëren van de polymerisatie van ethenisch onverzadigde monomeren, met dien verstande, dat verbindingen A1 en A2 worden uitgesloten

5



10 voor de polymerisatie van ethenisch onverzadigde monomeren of oligomeren.

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur			
Categorie *	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
E	NL-A 1011394 (Zedda, e.a., Ciba Geigy) * bladzijde 37, regel 4-7; formules; conclusies; * -----	1-27	C07D 211/94 C07D 221/20 C07D 401/04 C07D 401/14
A	DE-A 19.735.974 (F. Gugumus, e.a., Ciba Geigy) * bladzijde 9, regel 46- 55; formules; conclusies * -----	1-20	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 6
A	EP-A 792.911 (C. Tennesen, FMC Corporation) * formules 2 en 5; conclusies * -----	1-20	C07D 211/94 C07D 221/20 C07D 401/04; /114
A	DE-A 19.613.982 (F. Gugumus, Ciba Geigy) * samenvatting * -----	1-20	C07D 471/10 C07D 487/22 C07D 491/107;113
A	EP-A 638.617 (L. Chassot, Ciba Geigy) * samenvatting * -----	1-20	C08F 4/00
A	EP-A 512.951 (P. Odorisio, Ciba Geigy) *bladzijde 6, regel 6-11; samenvatting * -----	1-20	Computerbestanden Epodoc WPI PAJ
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op			* Verklaring van de categorie-aanduiding zie apart blad
Omvang van het onderzoek volledig			
Onderzochte conclusies			
Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen			
Datum waarop het onderzoek werd voltooid 12 juli 1999		Vooronderzoeker ir. A.E. Heezius	



Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE
STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.1011493**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 13 augustus 1999

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
NL-A 1.011.394	n.v.t		
DE-A 19.735.974	26-02-1998	CA-A 2.213.526	22-02-1998
		GB-A 2.316.410	25-02-1998
		NL-A 1.006.820	26-02-1998
		FR-A 2.752.580	27-02-1998
		JP-A 10.088.129	07-04-1998
		ITM-A 1.971.955	22-02-1999
		IT-B 1.294.339	24-03-1999
		NL-C 1.006.820	09-04-1999
EP-A 792.911	03-09-1997	EP-970.200.551	
DE-A 19.613.982	17-10-1996	ZA-A 9.602.840	11-10-1996
		CA-A 2.173.703	12-10-1996
		NL-A 1.002.835	14-10-1996
		FR-AB 2.733.244	25-10-1996
		JP-A 8.283.586	29-10-1996
		GB-A 2.301.106	27-11-1996
		CN-A 1.139.683	08-01-1997

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
		SK-A 46.196	05-03-1997
		ITM-A 1.960.693	13-10-1997
		BR-A 9.601.324	13-01-1998
		NL-C 1.002.835	17-03-1998
		IT-B 1.283.588	22-04-1998
		ES-AB 2.114.487	16-05-1998
		BE-A 1.010.549	06-10-1998
		GB-A 2.329.635	31-03-1999
EP-A 638.617	15-02-1995	EP- 940.810.458	
		JP-A 7.090.196	04-04-1995
EP-A 512.951	11-11-1992	EP- 920.810.304	
		US-A 5.185.448	09-02-1993
		JP-A 6.057.033	01-03-1994
		DE-D 69.221.022	04-09-1997
		DE-T 69.221.022	22-01-1998