



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2005 005 045 T2** 2009.03.12

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 749 032 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2005 005 045.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2005/052260**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 742 775.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/118651**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.05.2005**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **15.12.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.02.2007**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **27.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.03.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 4/00** (2006.01)

**C07D 211/94** (2006.01)

**C07D 241/08** (2006.01)

**C07F 9/40** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**04102337 27.05.2004 EP**

(73) Patentinhaber:

**Ciba Holding Inc., Basel, CH**

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339  
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**NESVADBA, Peter, CH-1723 Marly, CH; KRAMER,  
Andreas, CH-3280 Meyriez, CH; BUGNON,  
Lucienne, CH-4148 Pfeffingen, CH**

(54) Bezeichnung: **ALKOXYAMINE MIT RADIKALISCH POLYMERISIERBARER GRUPPE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft neue Alkoxyamin-Starter bzw. Initiatoren/Regulatoren, die eine ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Gruppe enthalten. Die Verbindungen sind für die Herstellung von komplexen Polymerarchitekturen nützlich. Weitere Aspekte der Erfindung sind eine polymerisierbare Zusammensetzung und ein Polymerisationsverfahren, umfassend die Alkoxyamin-Starter/Regulatoren, einen Makrostarter, der durch das Polymerisationsverfahren erhältlich ist, und ein Verfahren zum Polymerisieren mit dem Makrostarter.

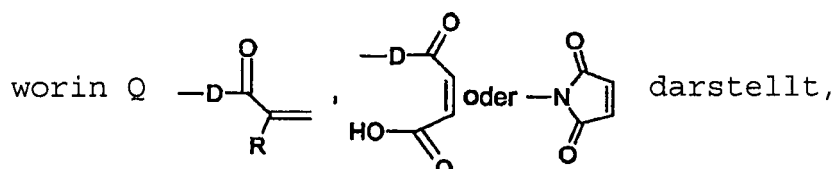
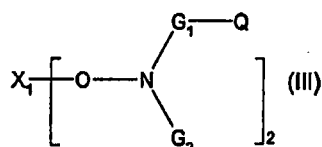
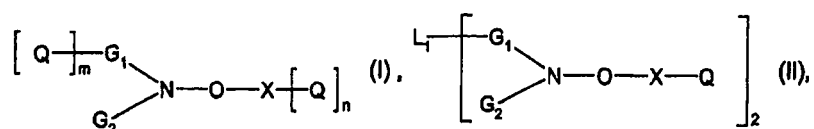
**[0002]** Nitroxid-vermittelte, freie radikalische Polymerisation (NMP) wurde während der letzten Jahre zum Gegenstand von intensiver akademischer und industrieller Forschung. Hawker et al., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 3831–3838, beschreiben zum Beispiel die Verwendung von Nitroxid-vermittelter, freier radikalischer Polymerisation im Aufbau von nanoskopischen Merkmalen von Pfropfpolymeren. JP 2003 268027 beschreibt einen polymeren Alkoxyamin-Starter, der für die Herstellung von Block- oder Pfropf-Copolymeren verwendbar ist.

**[0003]** Die Steuerung in NMP erfolgt aufgrund des reversiblen Verkappens der fortschreitenden bzw. wachsenden Reste mit Nitroxiden, um so genannte ruhende bzw. inaktive Spezies zu bilden. Das Gebiet wurde kürzlich von Hawker C. J., Bosman A. W., Harth E., Chem. Rev. 101:3661(2001), in einer Übersicht erörtert. Das ursprünglich weitgehend verwendete, leicht zugängliche 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinoxyl (TEMPO) arbeitet zwar einigermaßen gut in Styrol und seinen Derivaten, ist jedoch unbefriedigend für die gesteuerte Polymerisation von anderen Monomeren, wie Acrylaten. Überlegene Ergebnisse werden mit den kürzlich entwickelten cyclischen Nitroxiden oder verwandten Alkoxyaminen, die von sterisch stark gehinderten Piperazinen, Piperidinen oder 7- bzw. 8-gliedrigen Diazepanon abgeleitet sind, wie von Marque S., Sobek J., Fischer H., Kramer A., Nesvadba P., Wunderlich W., Macromolecules 36:3440 (2003), beschrieben, erhalten. Andere Klassen sind Dioxathiazocane oder Azopanone und Azocanone. Andererseits wurde erfolgreich NMP von einem breiten Bereich von Monomeren, wie zum Beispiel Styrol, Acrylamidacrylaten, Acrylnitril, 1,3-Dienen oder Maleinsäureanhydrid, mit offenkettigen,  $\beta$ -Hydridonitroxiden, wie N-t-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropylnitroxid, N-t-Butyl-isopropylphenylmethyl-nitroxid, und den verwandten Alkoxyaminen erreicht und zu einem geringeren Ausmaß mit Di-t-butyl-nitroxid (DTBN).

**[0004]** Neben dem Herstellen von einfachen Homopolymeren ist die Synthese von komplexeren Polymerarchitekturen von hohem Interesse. Zahlreiche Beispiele wurden beschrieben. Zum Beispiel offenbaren WO 01/02345 und WO 03/004471 multifunktionelle Alkoxyamine, basierend auf Polyalkylpiperidinen, Polyalkylpiperazinonen und Polyalkylmorpholinonen, und deren Anwendung für die Herstellung von komplexeren Polymerarchitekturen, wie zum Beispiel Sternpolymeren.

**[0005]** Es gibt jedoch noch einen Bedarf für einige leicht zugängliche Alkoxyamin-Starter, die für die Herstellung von komplexer Polymerarchitektur nützlich sind, ausgehend von einem breiten Bereich von Monomeren, wie zum Beispiel Monomeren vom Styrol-, Acryl-, Methacryl- und Dien-Typ. Die vorliegende Erfindung stellt Alkoxyamine bereit, die zum Beispiel Acrylat- oder Methacrylatgruppen tragen. Die herkömmliche radikalische Polymerisation oder Copolymerisation von diesen Gruppen erlaubt die Herstellung von Makrostartern, die verwendet werden können, um komplexere Polymerarchitekturen zu erzeugen, wie zum Beispiel Block(co)polymere, Kamm(co)polymere, Stern(co)polymere, dendritische (Co)polymere oder hyperververzweigte (Co)polymere.

**[0006]** Ein Aspekt der Erfindung ist eine Verbindung der Formel (I), (II) oder (III),



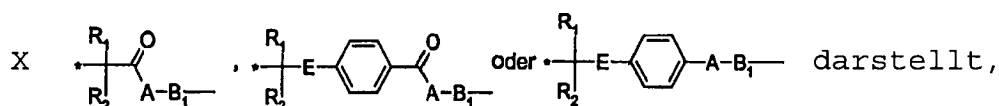
worin

R unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;

D O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

in Formel (I) m und n unabhängig eine Zahl 0 oder 1 sind, worin mindestens einer von beiden 1 ist;

wenn in Formel (I) m = 0 und n = 1,



worin

\* bedeutet, wo die Gruppe an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylen, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, das Gruppen O und oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen darstellt;

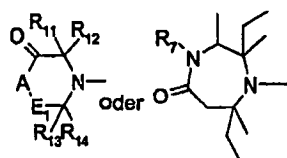
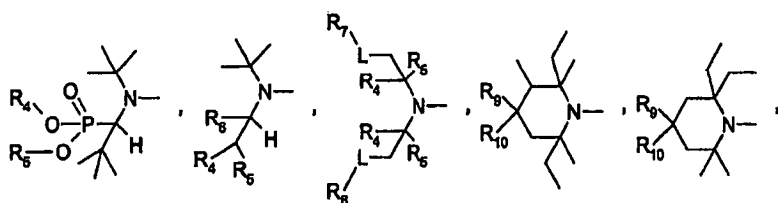
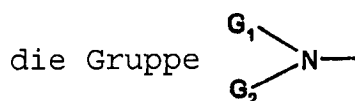
zusätzlich -A-B<sub>1</sub>- eine direkte Bindung sein kann; oder

wenn A -O- darstellt und D NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann; oder

wenn A NR<sub>3</sub> darstellt und D O oder NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann;

E eine direkte Bindung oder eine Gruppe -C(O)- darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl), C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl), Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) darstellen;



darstellt;

worin

A wie vorstehend definiert ist; und

wenn A O darstellt,  $E_1 -CH_2-$  darstellt;

wenn A  $NR_3$  darstellt,  $E_1 -C(O)-$ ,  $-CH_2-$  oder eine direkte Bindung darstellt;

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  unabhängig  $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $C_5-C_7$ -Cycloalkyl,  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl oder Phenyl darstellen;

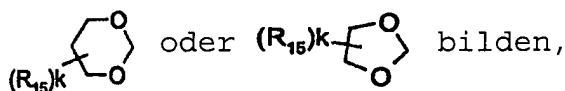
$R_7$ ,  $R_8$  unabhängig H,  $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $C_5-C_7$ -Cycloalkyl,  $C_7-C_9$ -Phenylalkyl oder  $C_1-C_{18}$ -Acyl darstellen;

L eine direkte Bindung, O oder  $NR_7$  darstellt;

$R_9$ ,  $R_{10}$  unabhängig H oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy darstellen,

wenn  $R_9$  H darstellt,  $R_{10}$  zusätzlich OH,  $-O-(C_1-C_{18})$ -Acyl,  $-NR_3-(C_1-C_{18})$ -Acyl oder  $N(R_3)_2$  darstellt; oder

$R_9$  und  $R_{10}$  zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe



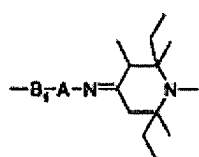
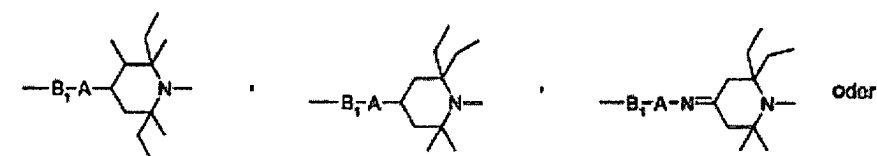
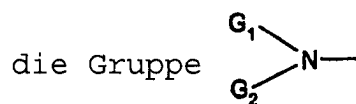
worin k 0, 1 oder 2 ist und  $R_{15}$   $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $-CH_2-OH$  oder  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ -Acyl darstellt; oder

$R_9$  und  $R_{10}$  zusammen die Gruppe  $=O$  oder  $=N-A-R_7$  bilden;

$R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  und  $R_{14}$  unabhängig voneinander  $C_1-C_4$ -Alkyl darstellen;

wenn in Formel (I)  $m = 1$  und  $n = 1$ ,

X wie vorstehend definiert ist;

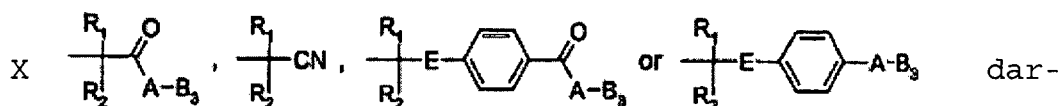


darstellt,

worin

A und  $B_1$  wie vorstehend definiert sind;

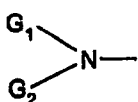
wenn in Formel (I)  $m = 1$  und  $n = 0$ ,

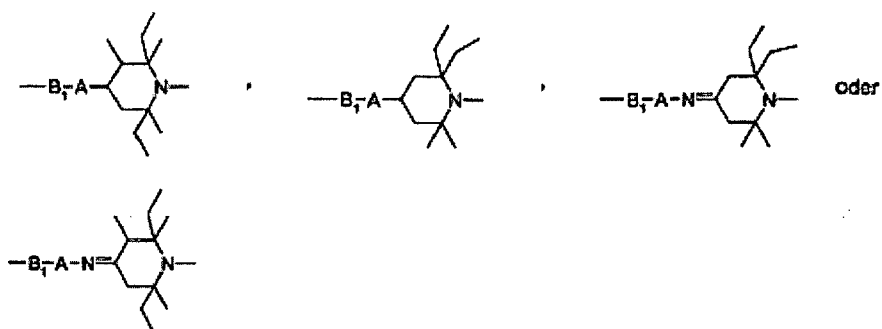


stellt,

worin A O,  $NR_3$  oder eine direkte Bindung darstellt und E,  $R_1$  und  $R_2$  wie vorstehend definiert sind;

$B_3$  H,  $C_1-C_{25}$ -Alkyl, das durch Gruppen O oder  $NR_3$  unterbrochen sein kann,  $C_5-C_7$ -Cycloalkyl, das Gruppen O und oder  $NR_3$  in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit  $C_1-C_8$ -Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe  $-COO(C_1-C_{18})$ -Alkyl oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy oder Phenyl darstellt;

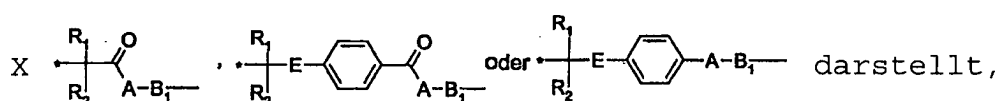
die Gruppe 



darstellt,

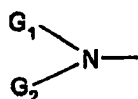
worin

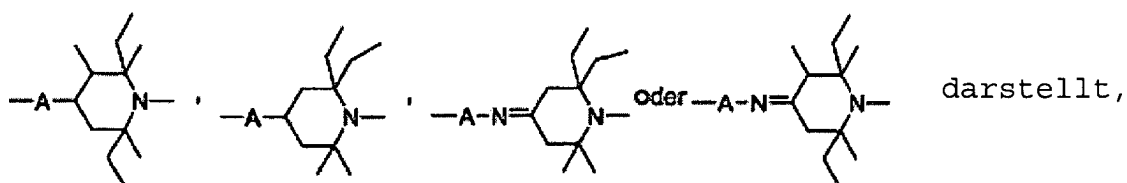
A und B<sub>1</sub> wie vorstehend definiert sind;  
in Formel (II)



worin

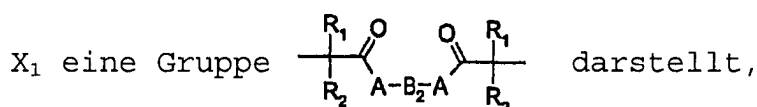
\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist und A, B<sub>1</sub>, E, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind;

die Gruppe 



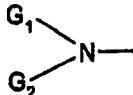
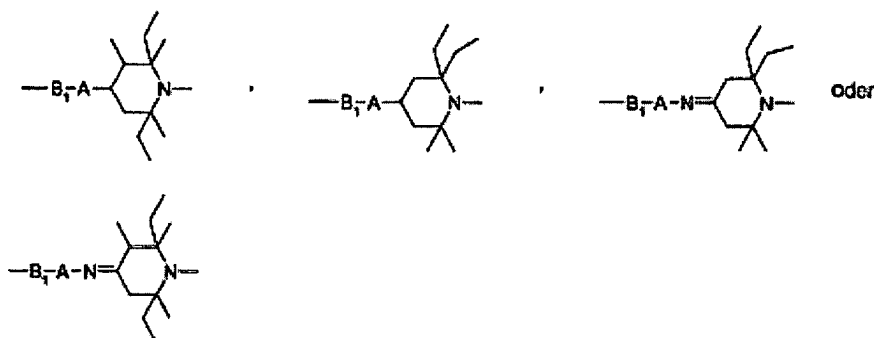
worin A wie vorstehend definiert ist;

L<sub>1</sub> eine zweiwertige Gruppe, abgeleitet von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen  
von einer aromatischen Dicarbonsäure oder von einer aliphatisch-aromatischen Dicarbonsäure, darstellt;  
in Formel (III)



worin B<sub>2</sub> eine direkte Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylen, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann,  
C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, das Gruppen O und oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, wobei beide unsubstituiert oder  
substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen, wobei, wenn  
B<sub>2</sub> eine direkte Bindung darstellt, ein A O darstellt und das andere NR<sub>3</sub> darstellt, darstellt;  
A, B<sub>1</sub>, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind und

die Gruppe

darstellt.

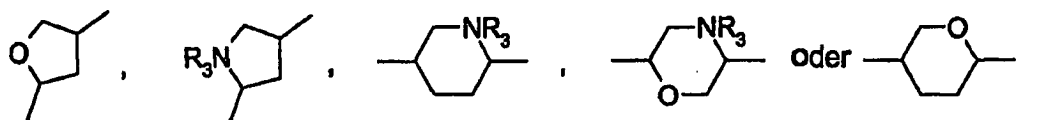
**[0007]**  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

**[0008]**  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkylen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, wie Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen, Octadecamethylen oder Eicosamethylen.  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylen und insbesondere  $C_1$ - $C_8$ -Alkylen sind bevorzugt.

**[0009]**  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkylen, das durch Gruppen O oder  $NR_3$  unterbrochen sein kann, ist zum Beispiel  $-CH_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-NH-CH_2-$ ,  $-CH_2-N(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_2-O-CH_2-$ ,  $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_3-O-CH_2-$  oder  $-CH_2-(O-CH_2CH_2)_4-O-CH_2-$ .

**[0010]**  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkylen ist eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei freien Valenzen und mindestens einer Ringeinheit und ist typischerweise Cyclopentylen, Cyclohexylen oder Cycloheptylen. Cyclohexylen ist bevorzugt.

**[0011]**  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkylen, das Gruppen O und/oder  $NR_3$  in dem Ring enthalten kann, sind zum Beispiel die nachstehenden Gruppen



**[0012]** Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy.

**[0013]** Halogen ist typischerweise Chlor, Brom oder Jod. Chlor ist bevorzugt.

**[0014]**  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl ist Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

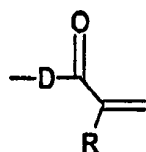
**[0015]**  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl, das unsubstituiert oder an der Phenyl-Einheit mit 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl substituiert sein kann, ist typischerweise Benzyl,  $\alpha$ -Methylbenzyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, 2-Phenylethyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 2,6-Dimethylbenzyl oder 4-tert-Butylbenzyl. Benzyl ist bevorzugt.

**[0016]**  $C_1$ - $C_{18}$ -Acyl ist zum Beispiel Benzoyl oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkanoyl. Alkanoyl von bis zu 18 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, typischerweise Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl oder Octadecanoyl. Alkanoyl mit 2 bis 12, zum Beispiel 2 bis 6, Kohlenstoffatomen ist bevorzugt. Acetyl ist besonders bevorzugt.

**[0017]** Eine zweiwertige Gruppe, abgeleitet von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist zum Beispiel von Oxalsäure, Malonsäure, Dimethylmalonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure und Dimersäuren (Dimerisationsprodukte von ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, wie Ölsäure), alkylierter Malon- und Bernsteinsäure, wie Octadecylbernsteinsäure, abgeleitet.

**[0018]** Eine zweiwertige Gruppe, abgeleitet von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, ist zum Beispiel von Terephthalsäure, Isophthalsäure, o-Phthalsäure und 1,3-, 1,4-, 2,6- oder 2,7-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 4,4'-Benzophenondicarbonsäure, 1,1,3-Trimethyl-5-carboxyl-3-(p-carboxylphenyl)indan, 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure, Bis-p-(carboxylphenyl)methan oder Bis-p-(carboxylphenyl)ethan abgeleitet.

**[0019]** Zum Beispiel in der Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) stellt Q



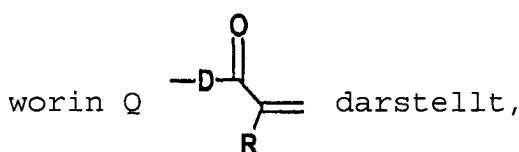
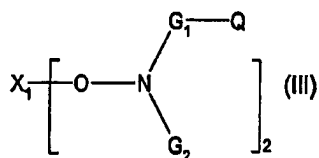
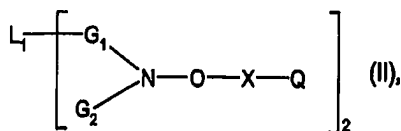
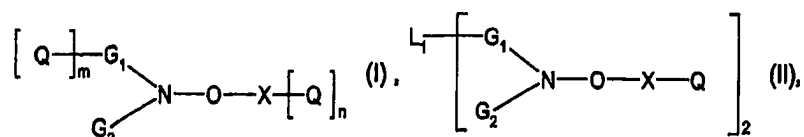
dar,

worin

R unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;

D O oder NR<sub>3</sub> darstellt.

**[0020]** In einer speziellen Ausführungsform ist die Verbindung von Formel (I), (II) oder (III)



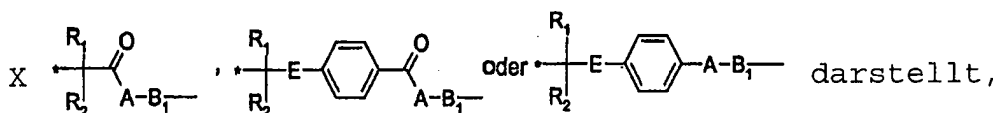
worin

R unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;

D O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

in Formel (I) m und n unabhängig eine Zahl 0 oder 1 sind, worin mindestens einer von beiden 1 ist;

wenn in Formel (I) m = 0 und n = 1,



worin

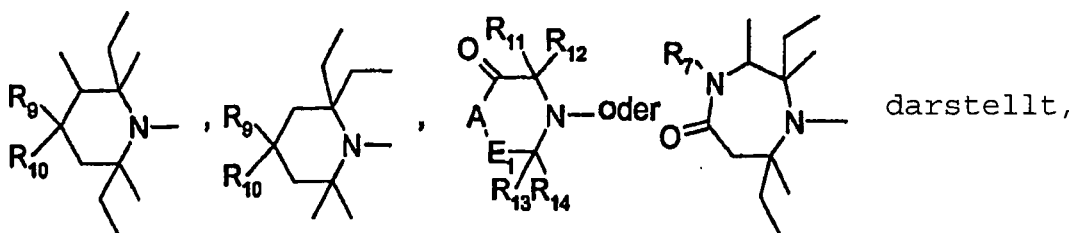
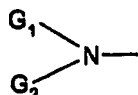
\* bedeutet, wo die Gruppe an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylen, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, wobei beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen darstellt;

zusätzlich -A-B<sub>1</sub>- eine direkte Bindung sein kann; oder,

wenn A -O- darstellt und D NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann; oder,  
 wenn A NR<sub>3</sub> darstellt und D O oder NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann;  
 E eine direkte Bindung oder eine Gruppe -C(O)- darstellt;  
 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl), C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder mit einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl), Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) darstellen;  
 die Gruppe



worin

A wie vorstehend definiert ist; und,

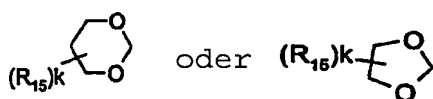
wenn A O darstellt, E<sub>1</sub> -CH<sub>2</sub>- darstellt;

wenn A NR<sub>3</sub> darstellt, E<sub>1</sub> -C(O)-, -CH<sub>2</sub>- oder eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>7</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl darstellt;

R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy darstellen,

wenn R<sub>9</sub> H darstellt, R<sub>10</sub> zusätzlich OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl, -NR<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl oder N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt; oder  
 R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe



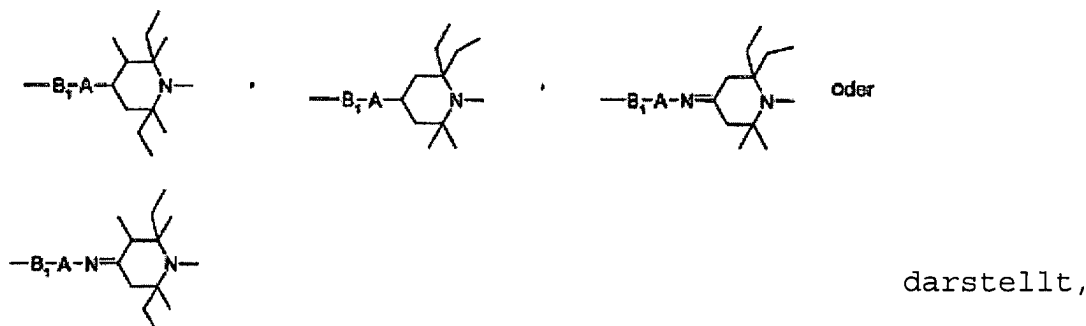
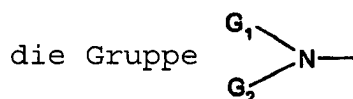
bilden, worin k 0, 1 oder 2 ist und R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl darstellt; oder

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen die Gruppe =O oder =N-A-R<sub>7</sub> bilden;

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen,

wenn in Formel (I) m = 1 und n = 1,

X wie vorstehend definiert ist;

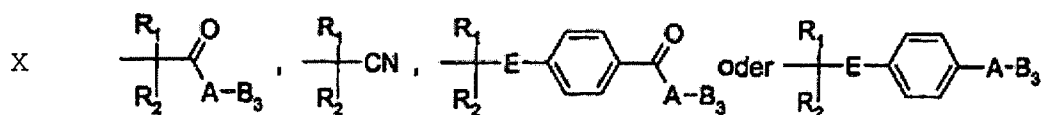


worin

A und B<sub>1</sub> wie vorstehend definiert sind;

wenn in Formel (I) m = 1 und n = 0,

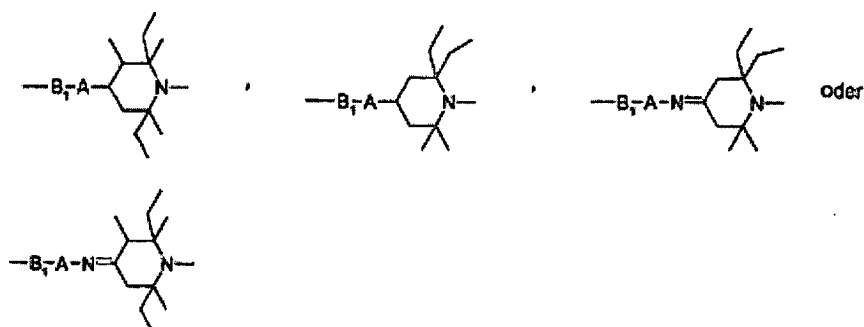
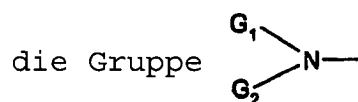




darstellt,

worin A O, NR<sub>3</sub> oder eine direkte Bindung darstellt und E, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind;

B<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy oder Phenyl darstellt;

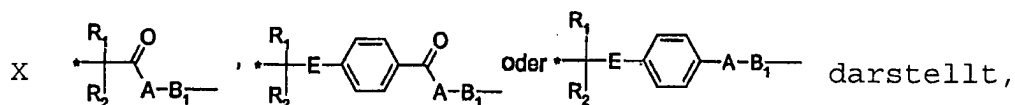


darstellt,

worin

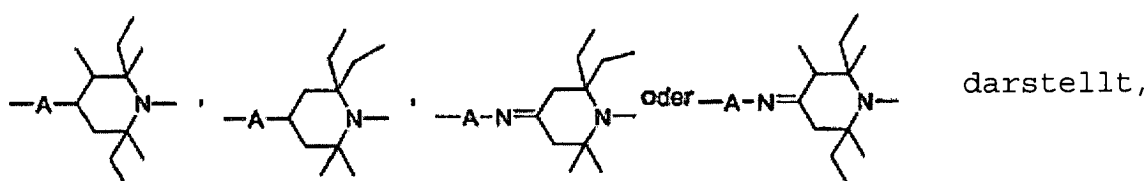
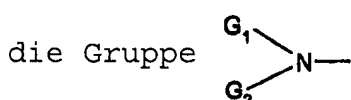
A und B<sub>1</sub> wie vorstehend definiert sind;

in Formel (II)



worin

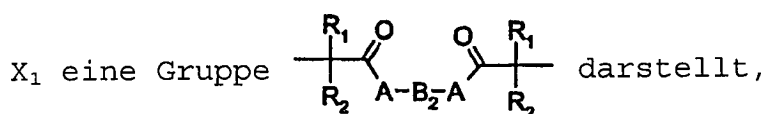
\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist und A, B<sub>1</sub>, E, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind;



worin A wie vorstehend definiert ist;

L<sub>1</sub> eine zweiwertige Gruppe, abgeleitet von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, von einer aromatischen Dicarbonsäure oder von einer aliphatisch-aromatischen Dicarbonsäure, darstellt;

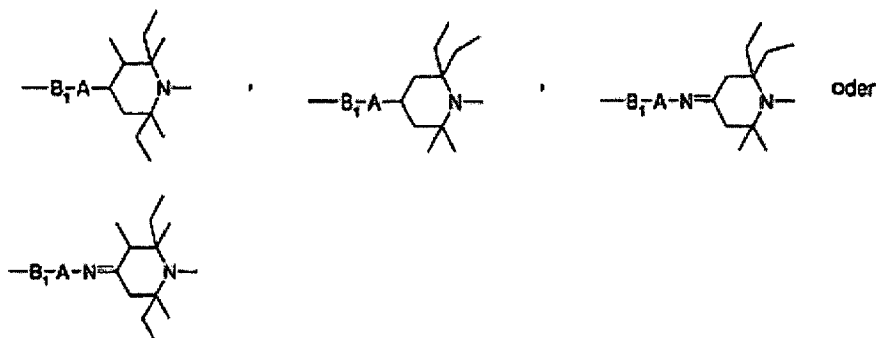
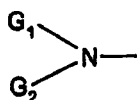
in Formel (III)



worin B<sub>2</sub> eine direkte Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylen, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen, wobei, wenn B<sub>2</sub> eine direkte Bindung darstellt, ein A O darstellt und das andere NR<sub>3</sub> darstellt, darstellt;

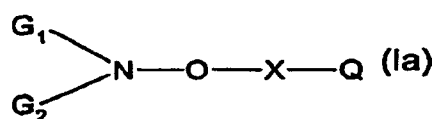
A, B<sub>1</sub>, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind und

die Gruppe

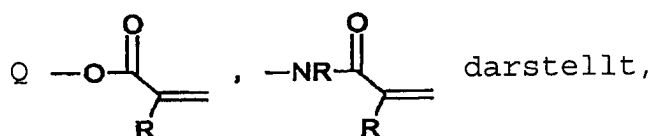


darstellt.

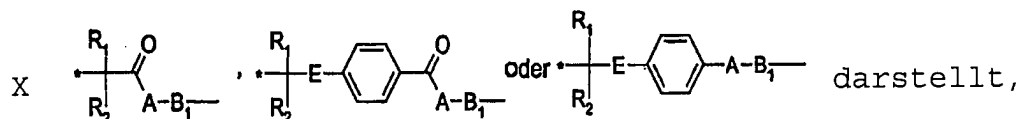
Vorzug wird Verbindungen der Formel (Ia) gegeben



worin



worin R unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;



worin

\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylen, das durch die Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen darstellt;

zusätzlich -A-B<sub>1</sub>- eine direkte Bindung sein kann; oder,

wenn A -O- darstellt und D NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann; oder,

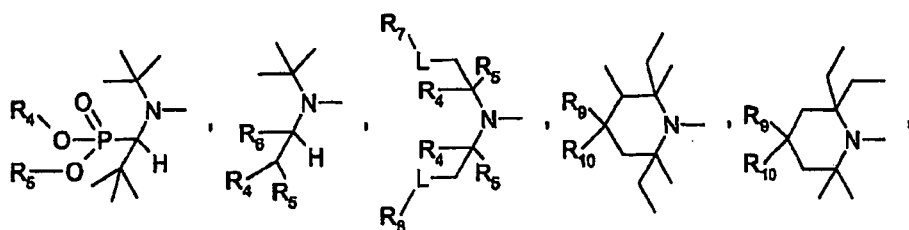
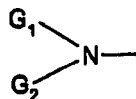
wenn A NR<sub>3</sub> darstellt und D O oder NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann;

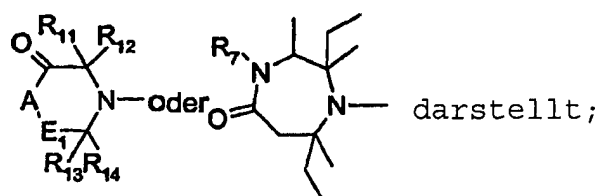
E eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H oder CH<sub>3</sub> darstellen;

R<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl darstellt;

die Gruppe





worin

A wie vorstehend definiert ist; und,

wenn A O darstellt, E<sub>1</sub> -CH<sub>2</sub>- darstellt;

wenn A NR<sub>3</sub> darstellt, E<sub>1</sub> -C(O)-, -CH<sub>2</sub>- oder eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> Methyl darstellen;

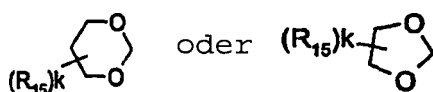
R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> unabhängig H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl darstellen;

L eine direkte Bindung, O oder NR, darstellt;

R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy darstellen,

wenn R<sub>9</sub> H darstellt, R<sub>10</sub> zusätzlich OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl, -NR<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl oder N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt; oder

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe

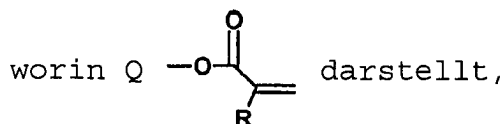
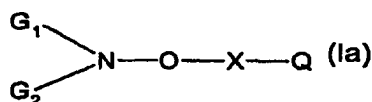


bilden, worin k 0, 1 oder 2 ist und R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl darstellt; oder

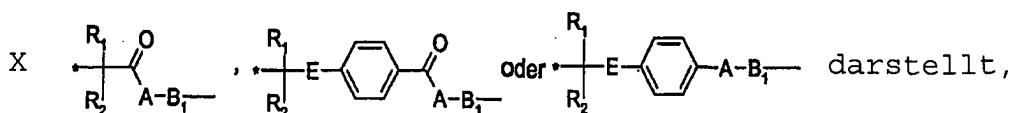
R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen die Gruppe =O oder =N-A-R<sub>7</sub> bilden;

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen.

[0021] Zum Beispiel in den Verbindungen der Formel (Ia)



worin R H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;



worin

\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylen darstellt, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, das Gruppen O und oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen darstellt;

zusätzlich -A-B<sub>1</sub>- eine direkte Bindung sein kann; oder,

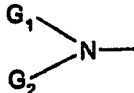
wenn A -O- darstellt und D NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann; oder,

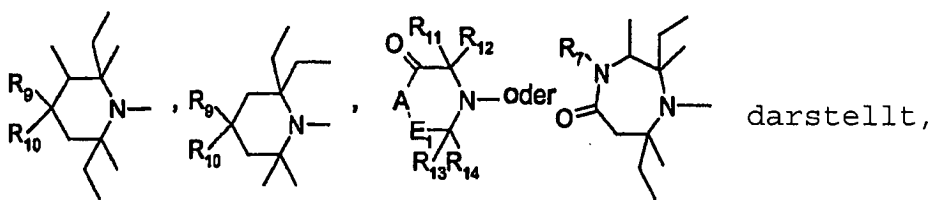
wenn A NR<sub>3</sub> darstellt und D O oder NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann;

E eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H oder CH<sub>3</sub> darstellen;

R<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl darstellt;

die Gruppe 



darstellt,

worin

A wie vorstehend definiert ist; und,

wenn A O darstellt, E<sub>1</sub> -CH<sub>2</sub>- darstellt;

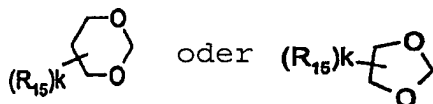
wenn A NR<sub>3</sub> darstellt, E<sub>1</sub> -C(O)-, -CH<sub>2</sub>- oder eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>7</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl darstellt;

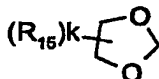
R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy darstellen,

wenn R<sub>9</sub> H darstellt, R<sub>10</sub> zusätzlich OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl, -NR<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl oder N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt; oder

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe



oder

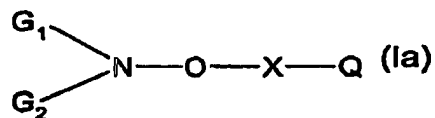


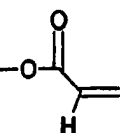
bilden, worin k 0, 1 oder 2 ist und R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl darstellt; oder

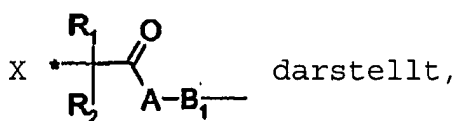
R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen die Gruppe =O oder =N-O-R<sub>7</sub> bilden;

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ia)



worin Q  darstellt,



worin

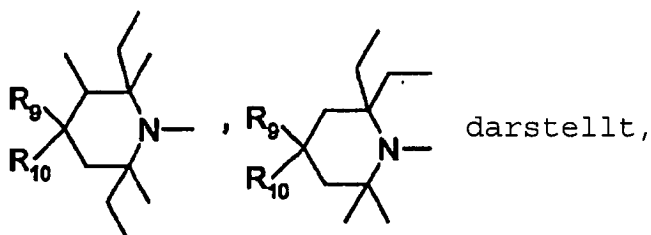
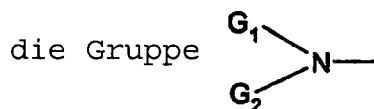
\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

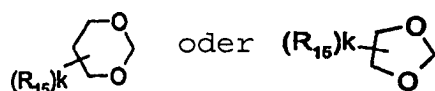
B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen oder Phenylen darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H oder CH<sub>3</sub> darstellen;

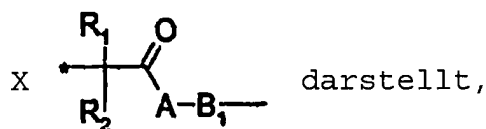
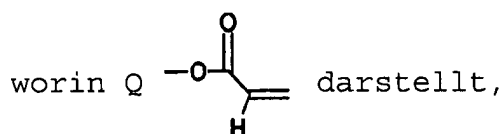
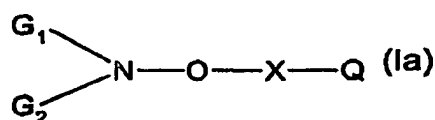
R<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl darstellt;



$R_9$ ,  $R_{10}$  unabhängig H oder  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkoxy darstellen, oder, wenn  $R_9$  H darstellt,  $R_{10}$  zusätzlich OH, -O-( $C_1$ - $C_{18}$ )-Acyl, -NR<sub>3</sub>-( $C_1$ - $C_{18}$ )-Acyl oder N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt; oder  $R_9$  und  $R_{10}$  zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe



bilden, worin k 0, 1 oder 2 ist und  $R_{15}$   $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyl, -CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-( $C_1$ - $C_{18}$ )-Acyl darstellt; oder  $R_9$  und  $R_{10}$  zusammen die Gruppe =O oder =N-O-R<sub>7</sub> bilden. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der Formel (Ia)



worin

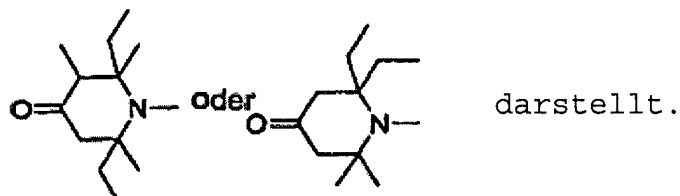
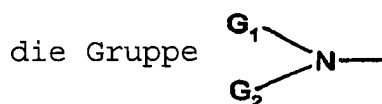
\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub>  $C_1$ - $C_4$ -Alkylen oder Phenylen darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H oder CH<sub>3</sub> darstellen;

R<sub>3</sub> H,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl darstellt;



Spezielle einzelne Verbindungen sind:

- Acrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-4-hydroxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester,
- Acrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester,
- Acrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-2-methyl-propionylamino]ethylester,

d)

Acrylsäure-1-(1-{6-[2-(4-acryloyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-hexylcarbamoyl}-ethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-ylester,

e) 2-Methylacrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-ethylester,

f) Acrylsäure-2-[2-(4-tert-butyl-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-3-oxo-piperazin-1-yloxy)-propionylamino]-ethylester,

g) Acrylsäure-2-(2-{N-tert-butyl-N-[1-(diethoxy-phosphoryl)-2,2-dimethyl-propyl]-aminoxy}propionylamino)-ethylester,

h) Acrylsäure-2-[2-(4-acryloyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-ethylester,

i) Terephthalsäure-bis-{1-[1-(2-acryloyloxy-ethylcarbamoyl)-ethoxy]-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl}-ester,

j) 2-Methylacrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester,

k) 2-Methylacrylsäure-1-[1-(2-acryloyloxy-ethoxycarbonyl)-ethoxy]-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-ylester,

l) Acrylsäure-2-[2-(4-acryloyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester,

m) Acrylsäure-2-{(2-acryloyloxy-ethyl)-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionyl]-amino}-ethylester.

**[0022]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen haben alle eine ethylenisch ungesättigte Bindung und zusätzlich eine Gruppe -O-N<. Sie können deshalb als Monomere in einem herkömmlichen radikalischen Polymerisationsverfahren, vorzugsweise zusammen mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren, und als Starter/Regulatoren in gesteuerten radikalischen Polymerisationsverfahren verwendet werden.

**[0023]** Beide Verfahren können unabhängig voneinander oder in einer aufeinander folgenden Weise ausgeführt werden.

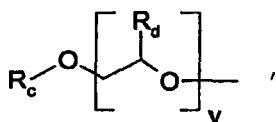
**[0024]** Wenn die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem gesteuerten Polymerisationsverfahren verwendet werden, hat das erhaltene Polymer oder Copolymer typischerweise einen Polydispersitätsindex von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise von 1,1 bis 1,7 und insbesondere 1,1 bis 1,5.

**[0025]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer;
- b) einen radikalischen Polymerisationsstarter und
- c) eine Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) wie vorstehend definiert.

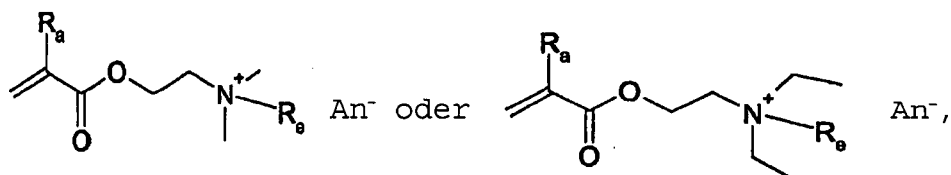
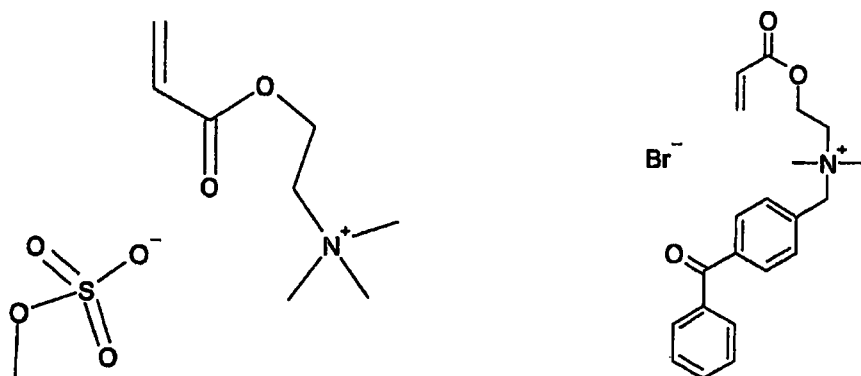
**[0026]** Das ethylenisch ungesättigte Monomer von Komponente a) kann ausgewählt sein aus einer Vielzahl von Monomeren, wie Isopren, 1,3-Butadien,  $\alpha$ -C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Alken, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-tert-Butylstyrol oder einer Verbindung der Formel CH<sub>2</sub>=C(R<sub>a</sub>)-(C=Z)-R<sub>b</sub>, worin R<sub>a</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt; R<sub>b</sub> NH<sub>2</sub>, O<sup>-</sup>(Me<sup>+</sup>), unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>-Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein N- und/oder O-Atom, oder mit Hydroxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-alkyl)amino, mit Hydroxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino oder mit Hydroxy substituiertes Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)amino, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>An<sup>-</sup> darstellt; An<sup>-</sup> ein Anion von einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt; Me ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion darstellt, Z Sauerstoff oder Schwefel darstellt.

**[0027]** Beispiele für R<sub>a</sub> als C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>-Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein O-Atom, sind von der Formel



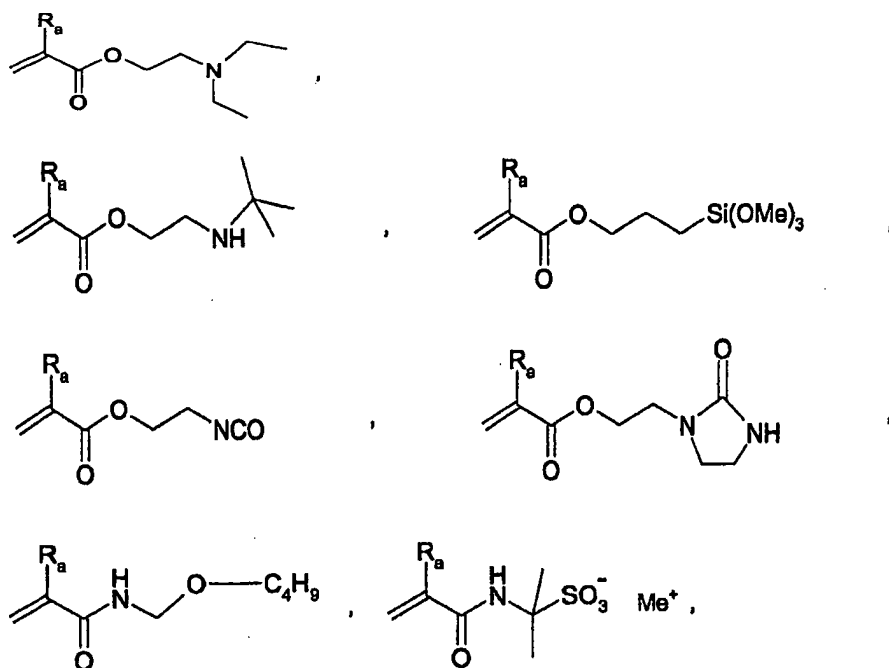
worin R<sub>c</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, Phenyl oder Phenyl, substituiert mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, darstellt, R<sub>d</sub> Wasserstoff oder Methyl darstellt und v eine Zahl von 1 bis 50 ist. Diese Monomere sind zum Beispiel von nichtionischen Tensiden durch Acylierung der entsprechend alkoxylierten Alkohole oder Phenole abgeleitet. Die wiederkehrenden Einheiten können von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemischen von beiden abgeleitet sein.

**[0028]** Weitere Beispiele für geeignete Acrylat- oder Methacrylat-Monomere werden nachstehend angegeben.



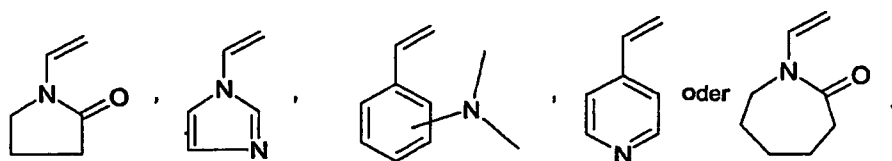
worin  $An^-$  und  $R_a$  die wie vorstehend definierte Bedeutung aufweisen und  $R_e$  Methyl, Benzyl oder Benzoylbenzyl darstellt.  $An^-$  ist vorzugsweise  $Cl^-$ ,  $Br^-$  oder  $-O_3S-O-CH_3$ .

**[0029]** Weitere Acrylat-Monomere sind



$Me^+$  ist ein Alkalimetallkation oder das Ammoniumkation.

**[0030]** Beispiele für geeignete Monomere, die von Acrylaten verschieden sind, sind



**[0031]** Vorzugsweise ist  $R_a$  Wasserstoff oder Methyl,  $R_b$  ist  $NH_2$ , Glycidyl, unsubstituiertes oder mit Hydroxy substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino, Di( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)amino, mit Hydroxy substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino oder mit Hydroxy substituiertes Di( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)amino; und  $Z$  stellt Sauerstoff dar.

**[0032]** Zum Beispiel ist das ethylenisch ungesättigte Monomer aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acrylsäureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylsäureestern, (Alkyl)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden oder Vinylidenhalogeniden, ausgewählt.

**[0033]** Zum Beispiel ist das ethylenisch ungesättigte Monomer Styrol, substituiertes Styrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid oder Dimethylaminopropyl-methacrylamid.

**[0034]** Sehr geeignete Monomere sind zum Beispiel Styrol, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester von Acryl- oder Methacrylsäure, wie n-Butylacrylat oder -methacrylat, Acrylnitril oder Methacrylnitril, insbesondere Styrol, Acrylnitril und n-Butylacrylat.

**[0035]** Es ist auch möglich, Gemische von den vorstehend erwähnten Monomeren anzuwenden, insbesondere Styrol/Acrylnitril, Styrol/Butylacrylat, Styrol/Methylmethacrylat und Styrol/Butylmethacrylat.

**[0036]** Bevorzugt ist eine polymerisierbare Zusammensetzung gegeben, worin das ethylenisch ungesättigte Monomer eine Verbindung der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ , worin Z O oder S darstellt, darstellt;

R<sub>a</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;

R<sub>b</sub> NH<sub>2</sub>, O<sup>-</sup>(Me<sup>+</sup>), Glycidyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>-Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein N- und/oder O-Atom, oder Hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)amino, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>An<sup>-</sup> darstellt;

An<sup>-</sup> ein Anion von einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt;

Me ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion darstellt.

**[0037]** Zum Beispiel ist der radikalische Polymerisationsstarter der Komponente b) eine Azoverbindung, ein Peroxid, ein Perester oder ein Hydroperoxid.

**[0038]** Besonders bevorzugte radikalische Starter sind 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyramid)dihydrat, 2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-Azobis(2-methylpropan), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid} oder 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid; Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, t-Amylperneodecanoat, t-Butylperneodecanoat, t-Butylperpivalat, t-Amylperpivalat, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononanoyleperoxid, Didecanoyleperoxid, Dioctanoyleperoxid, Dilauroyleperoxid, Bis(2-methylbenzoyl)peroxid, Dibenzoylperoxid, Di-tert-butylperoxid, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butylper-2-ethylhexanoat, Bis-(4-chlorbenzoyl)-peroxid, t-Butylperisobutyrat, t-Butylpermaleinat, 1,1-Bis(t-butylperoxy)3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(t-butylperoxy)cyclohexan, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, t-Butylperisononanoat, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dibenzoat, t-Butylperacetat, t-Amylperbenzoat, t-Butylperbenzoat, 2,2-Bis(t-butylperoxy)butan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)propan, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, 3-t-Butylperoxy-3-phenylphthalid, Di-t-amylperoxid, α,α'-Bis(t-butylperoxyisopropyl)-benzol, 3,5-Bis(t-butylperoxy)3,5-dimethyl-1,2-dioxolan, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexin-2,5-di-t-butylperoxid, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclononan, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Diisopropylbenzol-mono-α-hydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid.

**[0039]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block, statistisch oder Pfropf) durch freie radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomere/Oligomere in Gegenwart von

a) einem freien radikalischen Starter und

b) einer Verbindung der Formel (I), (II) oder (III), wie vorstehend beschrieben, umfasst.

**[0040]** Die Polymerisation wird durch Anwenden von Wärme oder elektromagnetischer Strahlung von Mikrowellen bis γ-Strahlung ausgeführt.



**[0041]** Die Polymerisation wird gewöhnlich unter Atmosphärendruck, zum Beispiel für 10 Minuten bis 16 Stunden, vorzugsweise 1 Stunde bis 8 Stunden, ausgeführt.

**[0042]** Typischerweise wird die Polymerisation durch Erhitzen ausgeführt und findet bei einer Temperatur zwischen 0°C und 160°C, zum Beispiel zwischen 20°C und 160°C, zum Beispiel zwischen 50°C und 140°C, statt.

**[0043]** Die Menge an Komponente b) kann in einem breiten Bereich, zum Beispiel von 1% bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Summe von allen ethylenisch ungesättigten Verbindungen, variieren. In vielen Fällen sind 10% bis 70% erwünscht.

**[0044]** Das radikalische Polymerisationsverfahren als solches ist bekannt und kann in Masse, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Wasser ausgeführt werden. Zusätzliche Co-Lösungsmittel oder Tenside, wie Glycole oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, können vorliegen. Andere geeignete Co-Lösungsmittel werden anschließend beschrieben.

**[0045]** Wenn organische Lösungsmittel verwendet werden, sind geeignete Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln typischerweise reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether), Ester (Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester) und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglycoldimethylether), Anisol, tert-Butylbenzol oder Gemische davon.

**[0046]** Wenn die vorstehend beschriebene Polymerisation ausgeführt wurde, wird ein Polymer oder Oligomer erhalten, das an verschiedene Gruppen -O-N< an das Polymergerüst gebunden ist. Diese Gruppen können verwendet werden, um die gesteuerte radikalische Polymerisation, ausgehend von den verschiedenen Startradikalen an dem Polymergerüst, auszuführen, und komplexe Polymerarchitekturen können erhalten werden.

**[0047]** Folglich ist ein weiterer Aspekt der Erfindung ein polymerer oder oligomerer Makrostarter, der durch ein wie vorstehend beschriebenes Verfahren erhältlich ist.

**[0048]** Auch ein Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Kamm-, Stern-, kegelförmigen oder verzweigten Polymers oder Copolymers durch gesteuerte freie radikalische Polymerisation (CFRP), das Polymerisieren von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer in Gegenwart des polymeren Makrostarters, der durch ein wie vorstehend beschriebenes Verfahren erhältlich ist, umfasst.

**[0049]** Typischerweise wird das Polymerisationsverfahren durch Erhitzen ausgeführt und findet bei einer Temperatur zwischen 80°C und 160°C statt.

**[0050]** Ein weiterer Aspekt ist die Verwendung eines polymeren Makrostarters, erhältlich in einem wie vorstehend beschriebenen Verfahren, als radikalischer Starter für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren.

**[0051]** Die für die Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) angegebenen Definitionen und Bevorzugungen gelten auch für weitere Aspekte der Erfindung.

**[0052]** Die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Polymere sind für die nachstehenden Anwendungen verwendbar:

Klebstoffe, Waschmittel, Dispersantien, Emulgatoren, Tenside, Entschäumer, Haftförderer, Korrosionshemmer, Viskositätsverbesserer, Gleitmittel, Rheologiemodifizierungsmittel, Verdickungsmittel, Vernetzungsmittel, Papierbehandlung, Wasserbehandlung, elektronische Materialien, Anstrichstoffe, Beschichtungen, Photographie, Druckfarbenmaterialien, Bebilderungsmaterialien, Superabsorptionsmittel, Kosmetika, Haarprodukte, Konservierungsmittel, biozide Materialien oder Modifizierungsmittel für Asphalt, Leder, Textilien, Keramik und Holz.

**[0053]** Weil die vorliegende Polymerisation eine "Lebend" polymerisation darstellt, kann sie praktisch nach Belieben gestartet und gestoppt werden. Weiterhin behält das Polymerprodukt die funktionelle Alkoxyamingruppe bei, was eine Fortsetzung der Polymerisation in einer Lebendweise gestattet. Ist somit in einer Ausführungsform dieser Erfindung einmal das erste Monomer in dem anfänglichen Polymerisationsschritt verbraucht, kann dann ein zweites Monomer zugesetzt werden, um einen zweiten Block auf der wachsenden Polymerkette

in einem zweiten Polymerisationsschritt zu bilden. Deshalb ist es möglich, zusätzliche Polymerisationen mit dem/den gleichen oder verschiedenen Monome(n) auszuführen, um Mehrfach-Block-Copolymere herzustellen.

**[0054]** Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Herstellungsbeispiele A<sub>1</sub>-A<sub>13</sub>

Beispiel A1: Acrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-4-hydroxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester (Verbindung 1, Tab. 1)

A) Acrylsäure-2-(2-brom-propionyloxy)-ethylester Die Synthese von Acrylsäure-2-(2-brom-propionyloxy)-ethylester wird, wie in Macromolecules, 1197, 30, 5192-94, berichtet, durchgeführt.

B) Verbindung 1, Tab. 1

**[0055]** Zu einer gerührten Lösung von 99,6 g (0,46 Mol) 2,6-Diethyl-1-hydroxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-on (hergestellt wie in US-Pat. Nr. 6 353 107 B1, Beispiel 2, beschrieben) werden 66,3 g (0,46 Mol) CuBr und 29,4 g (0,46 Mol) Kupfer in 1000 ml Toluol 160 g (0,92 Mol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriam (PMDTA) gegeben. Die braune Suspension wird dann auf 10°C gekühlt und 116 g (0,46 Mol) Acrylsäure-2-(2-brom-propionyloxy)-ethylester, gelöst in 250 ml Toluol, werden tropfenweise unter Halten der Temperatur unter 15°C zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser (3 × 500 ml), dann mit einer 10%igen Lösung von EDTA (3 × 500 ml) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird über Kieselgel mit Hexan: Ether (7:3) chromatographiert, um 165 g der Titelverbindung als ein hellgelbes Öl bereitzustellen. Elementaranalyse berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>6</sub>: C 62,31%; H 9,15%; N 3,63%. Gefunden: C 62,31%; H 9,28%; N 3,58%.

Beispiel A2: Acrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester (Verbindung 2, Tab. 1)

**[0056]** In Analogie zu Beispiel 1B) werden umgesetzt: 42,46 g (0,20 Mol) 2, 6-Diethyl-1-oxy-2,3,6-trimethylpiperidin-4-on, 50,22 g (0,20 Mol) Acrylsäure-2-(2-brom-propionyloxy)-ethylester, 28,7 g (0,20 Mol) CuBr, 12,7 g (0,20 Mol) Kupfer und 69,3 g (0,40 Mol) PMDTA, um 54,8 g der Titelverbindung als ein farbloses Öl bereitzustellen.

Elementaranalyse berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>6</sub>: C 62,64%; H 8,67%; N 3,65%. Gefunden: C 62,32%; H 8,79%; N 3,66%.

Beispiel A3: Acrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-2-methyl-propionylamino]-ethylester (Verbindung 3, Tab. 1)

B) 2-Brom-N-(2-hydroxy-ethyl)-2-methyl-propionamid

**[0057]** Zu einer gerührten Lösung von 12,2 g (0,2 Mol) Ethanolamin in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) werden bei 0°C 23,0 g (0,1 Mol) α-Isobutyrylbromid gegeben. Das Gemisch wird dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt und das THF wird dann verdampft. Zu dem Rückstand werden 20 ml Wasser und 7 g NaCl gegeben. Das Gemisch wird mit 25 ml von jeweils t-Butylmethylether und Essigsäureethylester extrahiert, wobei die Extrakte mit Salzlösung gewaschen werden, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet werden und eingedampft werden, um 19,9 g der Titelverbindung als ein farbloses Öl bereitzustellen.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 7,17 (bs, 1H), 3,76 (t, 2H), 3,46 (m, 2H), 2,79 (bs, 1H), 1,96 (s, 6H).

C) 2-(2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-N-(2-hydroxy-ethyl)-2-methyl-propionamid

**[0058]** Zu einer gerührten Lösung von 13,85 g (0,066 Mol) 2-Brom-N-(2-hydroxy-ethyl)-2-methyl-propionamid und 12,74 g (0,06 Mol) 2,6-Diethyl-1-oxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-on (hergestellt wie in US-Pat. Nr. 6 353 107 B1, Beispiel 3, beschrieben) in Essigsäureethylester (50 ml) werden unter Argon 11,8 g (0,12 Mol) CuCl gegeben. Zu der gerührten Suspension werden tropfenweise 20,8 g (0,12 Mol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) unter Halten der Temperatur unter 35°C gegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur weitere 4 h gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wird mit Wasser (3 × 50 ml), dann mit 1%iger Lösung von EDTA gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird über Kieselgel mit Hexan: Essigsäureethylester (1:1 bis 1:3) chromatographiert, unter Bereitstellung von 17,5 g der Titelverbindung als

ein farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 6,87–6,86 (bs, 1H), 3,73 (m, 2H), 3,47–3,41 (m, 2H), 2,85–0,80 (m, 29H).  
D) Verbindung 3, Tab. 1

**[0059]** Acryloylchlorid (1,67 g, 0,0185 Mol) wird tropfenweise und bei unter  $40^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 6,22 g (0,018 Mol) des unter B) hergestellten Zwischenprodukts und 2,6 ml (0,01852 Mol) Triethylamin in 30 ml Toluol gegeben. Weitere 1,2 ml Triethylamin und 0,6 ml Acryloylchlorid werden nach 2,5 h zugegeben. Das Gemisch wird für 1 h gerührt, dann mit  $4 \times 10$  ml Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rückstands über Kieselgel mit Hexern: Essigsäureethylester (2:1) lieferte 6,45 g der Titelverbindung als ein viskoses, farbloses Öl.

MS (APCI): berechnet  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$  (396,53), gefunden  $\text{M}^+ = 396$ .

#### Beispiel A4:

Acrylsäure-1-(1-{6-[2-(4-acryloyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-hexylcarbamoyl}-ethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-ylester (Verbindung 4, Tab. 1)

**[0060]** Acryloylchlorid (0,27 g, 3,0 mMol) wird tropfenweise und bei unter  $20^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 0,98 g (1,5 mMol) 2-(2,6-Diethyl-4-hydroxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-N-{6-[2-(2,6-diethyl-4-hydroxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-hexyl}-propionamid (hergestellt wie in WO 03/004471 A1, Beispiel A3, beschrieben) und 0,3 g (3,0 mMol) Triethylamin in 30 ml Essigsäureethylester gegeben. Das Gemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, dann mit  $3 \times 10$  ml Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rückstands über Kieselgel mit Hexan:Essigsäureethylester (3:2) lieferte 0,33 g der Titelverbindung als ein viskoses, hellgelbes Öl.

**[0061]** MS (APCI): berechnet  $\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8$  (763,08), gefunden  $\text{M}^+ = 762,55$

Beispiel 5: 2-Methylacrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-ethylester (Verbindung 5, Tab. 1)

#### A) 2-Chlor-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid

**[0062]** Ethanolamin (13,45 g, 0,22 Mol) wird zu 21,5 ml (0,2 Mol) 2-Chlorpropionsäuremethylester gegeben. Das Gemisch verfestigt sich nach Stehen bei Raumtemperatur für 60 h. Der Feststoff wird mit Essigsäureethylester verrieben, die Kristalle werden abfiltriert und getrocknet, um 27,75 g der Titelverbindung als weiße Kristalle, Fp.  $64^\circ\text{C}$ , bereitzustellen.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7,09 (bs, 1H), 4,44 (q, 1H), 3,76 (t, 2H), 3,48 (m, 2H), 2,79 (bs, 1H), 1,75 (d, 3H).

#### B) 2-(2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid

**[0063]** In Analogie zu Beispiel 3B) wurden umgesetzt: 30,35 g (0,143 Mol) 2,6-Diethyl-1-oxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-on, 24,35 g (0,157 Mol) 2-Chlor-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid, 28,3 g (0,286 Mol)  $\text{CuCl}$  und 49,55 g (0,286 Mol) PMDTA, um 44,8 g der Titelverbindung als ein farbloses Harz bereitzustellen.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 6,80 (bs, 1H), 4,40 (m, 1H), 3,76–0,90 (m, 30H).

#### C) Verbindung 5, Tab. 1

**[0064]** In Analogie zu Beispiel 3C) werden umgesetzt: 15,76 g (0,024 Mol) 2-(2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid, 3,0 g (0,028 Mol) Methacryloylchlorid und 4,2 ml Triethylamin, um 6,08 g der Titelverbindung als ein farbloses Harz bereitzustellen.

MS (APCI): berechnet  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$  (396,53), gefunden  $\text{M}^+ = 396$ .

#### Beispiel 6: Acrylsäure-2-[2-(4-tert-butyl-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-3-oxo-piperazin-1-yloxy)-propionylamino]-ethylester (Verbindung 6, Tab. 1)

#### A) 2-(4-tert-Butyl-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-3-oxo-piperazin-1-yloxy)-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid

**[0065]** In Analogie zu Beispiel 3B) werden 5,0 g (0,033 Mol) 2-Chlor-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid, 10,4 g (0,033 Mol) PMDETA, 5,94 g (0,06 Mol)  $\text{CuCl}$  und 7,66 g (0,03 Mol) 1-tert-Butyl-3,3-diethyl-4-oxy-5,5-dimethyl-piperazin-2-on (hergestellt wie in US-Pat. Nr. 6 479 608 B1 beschrieben) umgesetzt, um 9,18 g der Titel-

verbindung als ein farbloses Harz bereitzustellen.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 7,28 (bs, 1H), 4,30 (q, 1H), 3,77 (m, 2H), 3,47 (m, 2H), 3,08 (bs, 1H), 2,0–0,93 (m, 30H).

B) Verbindung 6, Tab. 1

**[0066]** In Analogie zu Beispiel 3C) werden 7,68 g (0,0207 Mol), 2-(4-tert-Butyl-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-3-oxo-piperazin-1-yloxy)-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid, 2,1 g (0,023 Mol) Acryloylchlorid und 3,4 ml (0,023 Mol) Triethylamin umgesetzt, um 6,75 g der Titelverbindung als ein farbloses Harz bereitzustellen.

MS (APCI): berechnet  $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5$  (425,57) gefunden  $\text{M}^+ = 425$ .

Beispiel 7: Acrylsäure-2-(2-{N-tert-butyl-N-[1-(diethoxyphosphoryl)-2,2-dimethyl-propyl]-aminoxy}-propionyl-amino)-ethylester (Verbindung 7, Tab. 1)

A) (1-{tert-Butyl-[1-(2-hydroxy-ethylcarbamoyl)-ethoxy]-amino}-2,2-dimethyl-propyl)-phosphonsäurediethylester

**[0067]** In Analogie zu Beispiel 3B) werden 9,7 g (0,056 Mol) PMDTA, 5,54 g (0,056 Mol)  $\text{CuCl}$ , 4,7 g (0,031 Mol) 2-Chlor-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid und 8,3 g (0,028 Mol) [1-tert-Butylamino-N-oxyl]-2,2-dimethyl-propyl]-phosphonsäurediethylester (hergestellt wie von P. Tordo et al.: *Macromolecules* 33. 1141 (2000) beschrieben) umgesetzt, um 9,9 g der Titelverbindung als ein farbloses Öl bereitzustellen.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,56 (bs, 1H), 4,70–3,20 (m, 11H), 2,10–1,0 (m, 27H).

C) Verbindung 7, Tab. 1

**[0068]** In Analogie zu Beispiel 3C) werden 8,43 g (0,0205 Mol) (1-{tert-Butyl-[1-(2-hydroxy-ethylcarbamoyl)-ethoxy]-amino}-2,2-dimethyl-propyl)-phosphonsäurediethylester, 2,08 g (0,025 Mol) Acryloylchlorid und 3,2 ml (0,025 Mol) Triethylamin umgesetzt, um die Titelverbindung als zwei Diastereomere bereitzustellen: 4,79 g als ein farbloses Öl und 3,5 g als einen weißen Feststoff, Fp. 95–98°C.

**[0069]** Das MS (APCI) von jedem Isomer:  $\text{M}^+ = 464$ , für  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_7$  berechnet  $\text{M} = 464,54$ .

Beispiel 8: Acrylsäure-2-[2-(4-acryloyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-ethylester (Verbindung 8, Tab. 1)

A) 2-(2,6-Diethyl-4-hydroxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid

**[0070]** In Analogie zu Beispiel 3B) werden 11,1 g (0,064 Mol) PMDTA, 6,33 g (0,064 Mol)  $\text{CuCl}$ , 5,33 g (0,07 Mol) 2-Chlor-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid und 7,72 g (0,032 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl (hergestellt wie in US-Pat. Nr. 6 353 107 B1, Beispiel 2, beschrieben) umgesetzt, um 11,57 g der Titelverbindung als ein farbloses Öl bereitzustellen.

B) Verbindung 8, Tab. 1

**[0071]** In Analogie zu Beispiel 3C) werden 8,25 g (0,025 Mol) 2-(2,6-Diethyl-4-hydroxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid, 7,8 ml (0,056 Mol) Triethylamin und 5,0 g (0,055 Mol) Acryloylchlorid umgesetzt, um 7,5 g der Titelverbindung als ein farbloses Harz bereitzustellen.

MS (APCI): berechnet  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$  (438,57), gefunden  $\text{M}^+ = 438$ .

Beispiel 9: Terephthalsäure-bis-{1-[1-(2-acryloyloxyethylcarbamoyl)-ethoxy]-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl}ester (Verbindung 9, Tab. 1)

a. A) Terephthalsäure-bis-(2,6-diethyl-1-oxyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl)ester

**[0072]** Zu einer Lösung von 25,72 g (0,12 Mol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-oxyl in 30 ml Pyridin und 80 ml Dichlormethan werden 12,2 g (0,06 Mol) Terephthaloylchlorid und 0,3 g 4-Dimethylaminopyridin gegeben. Das Gemisch wird nach 72 h Rühren bei Raumtemperatur mit 100 ml Dichlormethan und verdünnt und mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingedampft und an Kieselgel mit Hexan:Essigsäureethylester (4:1) chromatographiert, um 31,85 g der Titelverbindung als ein rotes Harz bereitzustellen.

B) Terephthalsäure-bis-{2,6-diethyl-1-[1-(2-hydroxy-ethylcarbamoyl)-ethoxy]-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl}ester

**[0073]** In Analogie zu Beispiel 3B) werden 10,4 g (0,06 Mol) PMDTA, 5,94 g (0,06 Mol) CuCl, 5,0 g (0,033 Mol) 2-Chlor-N-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid und 8,38 g (0,015 Mol) Terephthalsäure-bis-(2,6-diethyl-1-oxyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl)ester umgesetzt, um 6,25 g der Titelverbindung als ein farbloses Harz bereitzustellen.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8,1 (bs, 4 ArH), 6,8–6,6 (m, 2H), 5,6–3,3 (m, 14H), 2,6–0,7 (m, 50H).

C) Verbindung 9, Tab. 1

**[0074]** In Analogie zu Beispiel 3C) werden 6,0 g (0,0076 Mol) Terephthalsäure-bis-{2,6-diethyl-1-[1-(2-hydroxy-ethylcarbamoyl)-ethoxy]-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl}ester, 2,65 ml (0,0091 Mol) Triethylamin und 1,65 g (0,0091 Mol) Acryloylchlorid umgesetzt, um 4,5 g der Titelverbindung als ein farbloses Harz bereitzustellen.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 8,1 (bs, 4 ArH), 6,8–3,3 (m, 20H), 2,4–0,7 (m, 50H).

Beispiel 10: 2-Methylacrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethyl-ester (Verbindung 10, Tab. 1)

**[0075]** In Analogie zu Beispiel 1B) werden umgesetzt: 10,61 g (0,05 Mol) 2,6-Diethyl-1-oxy-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-on, 13,25 g (0,05 Mol) 2-Methyl-acrylsäure-2-(2-brom-propionyloxy)-ethylester, 9,89 g (0,1 Mol) CuCl und 17,33 g (0,1 Mol) PMDTA, um 16,0 g der Titelverbindung als ein gelbes Öl bereitzustellen.

MS (APCI): berechnet C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>6</sub> (397,52), gefunden M<sup>+</sup> = 397.

Beispiel 11: 2-Methyl-acrylsäure-1-[1-(2-acryloyloxyethoxycarbonyl)-ethoxy]-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-ylester (Verbindung 11, Tab. 1)

**[0076]** In Analogie zu Beispiel 4 werden 2,5 g (6,5 mMol) von Verbindung 1 (von Beispiel 1B), 0,73 g (7,2 mMol) Triethylamin und 0,75 g (7,2 mMol) Methacryloylchlorid umgesetzt, um 1,4 g der Titelverbindung als ein farbloses Öl bereitzustellen.

MS (APCI): berechnet C<sub>24</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>7</sub> (453,58), gefunden M<sup>+</sup> = 453.

Beispiel 12: Acrylsäure-2-[2-(4-acryloyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethyl-ester (Verbindung 12, Tab. 1)

**[0077]** In Analogie zu Beispiel 4 werden 2,5 g (6,5 mMol) von Verbindung 1 (von Beispiel 1B), 0,73 g (7,2 mMol) Triethylamin und 0,65 g (7,2 mMol) Acryloylchlorid umgesetzt, um 1,6 g der Titelverbindung als ein farbloses Öl bereitzustellen. MS (APCI): berechnet C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>7</sub> (439,55), gefunden M<sup>+</sup> = 439.

Beispiel 13: Acrylsäure-2-{(2-acryloyloxy-ethyl)-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionyl]-amino}-ethylester (Verbindung 13, Tab. 1)

A) 2-Chlor-N,N-bis-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid

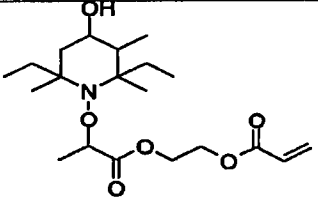
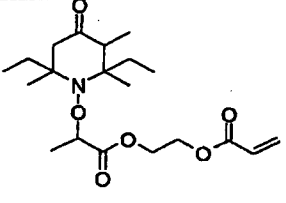
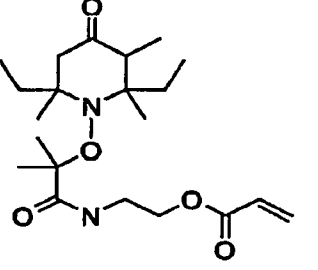
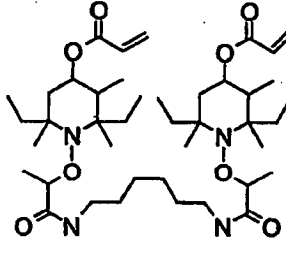
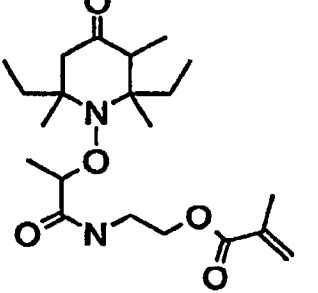
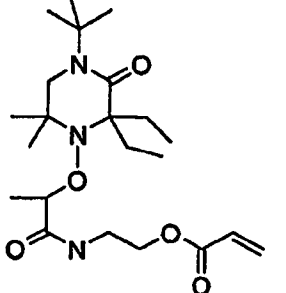
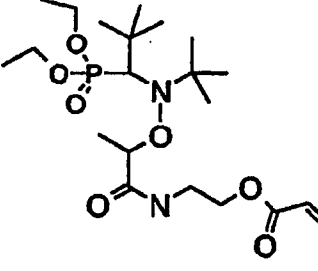
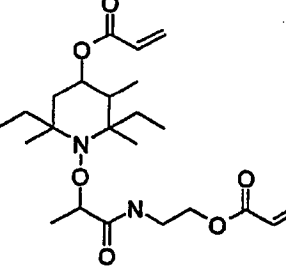
**[0078]** Diethanolamin (10,51 g, 0,1 Mol) wird zu 12,25 g (0,1 Mol) 2-Chlorpropionsäuremethylester gegeben. Das Gemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete Methanol wird verdampft, unter Bereitstellung von 18,8 g der Titelverbindung als ein hellgelbes Öl.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 4,84 (q, 1H), 4,0–3,3 (m, 10H), 1,68 (d, 3H).

B) Acrylsäure-2-[(2-acryloyloxy-ethyl)-(2-chlor-propionyl)-amino]-ethylester

**[0079]** In Analogie zu Beispiel 4 werden 17,0 g (0,087 Mol) 2-Chlor-N,N-bis-(2-hydroxy-ethyl)-propionamid, 19,4 g (0,19 Mol) Triethylamin und 17,32 g (0,19 Mol) Acryloylchlorid umgesetzt, um 8,2 g der Titelverbindung als ein gelbes Öl bereitzustellen.

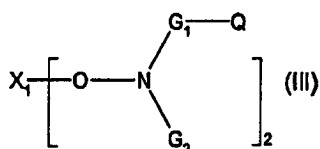
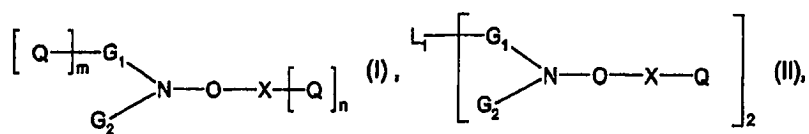
TABELLE 1

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
9		10	
11		12	
13			

### Patentansprüche

1. Verbindung der Formel (I), (II) oder (III)



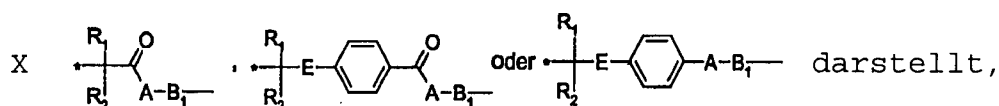
worin Q , oder darstellt,

worin

R unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;

D O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

in Formel (I) m und n unabhängig eine Zahl 0 oder 1 sind,  
 worin mindestens einer von beiden 1 ist;  
 wenn in Formel (I) m = 0 und n = 1,



worin

\* bedeutet, wo die Gruppe an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

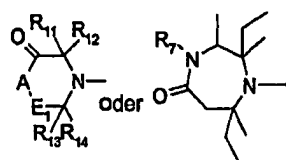
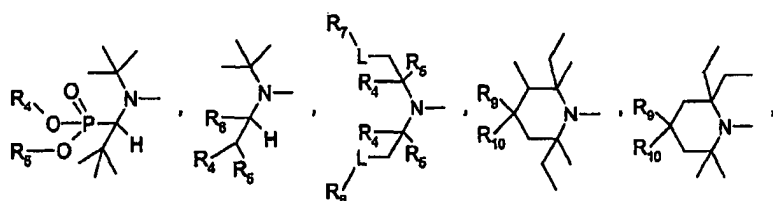
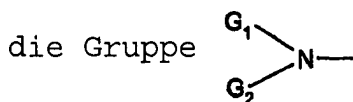
B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylen, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen darstellt; zusätzlich -A-B<sub>1</sub>- eine direkte Bindung sein kann; oder

wenn A -O- darstellt und D NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann; oder

wenn A NR<sub>3</sub> darstellt und D O oder NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann;

E eine direkte Bindung oder eine Gruppe -C(O)- darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl), C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl), Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl) darstellen;



darstellt;

worin

A wie vorstehend definiert ist; und

wenn A O darstellt, E<sub>1</sub> -CH<sub>2</sub>- darstellt;

wenn A NR<sub>3</sub> darstellt, E<sub>1</sub> -C(O)-, -CH<sub>2</sub>- oder eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> unabhängig C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder Phenyl darstellen;

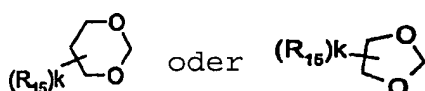
R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> unabhängig H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl darstellen;

L eine direkte Bindung, O oder NR<sub>7</sub> darstellt;

R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy darstellen,

wenn R<sub>9</sub> H darstellt, R<sub>10</sub> zusätzlich OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl, -NR<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl oder N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt; oder

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe



bilden, worin k 0, 1 oder 2 ist und R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl darstellt; oder

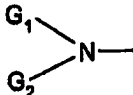
R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen die Gruppe =O, oder =N-A-R<sub>7</sub> bilden;

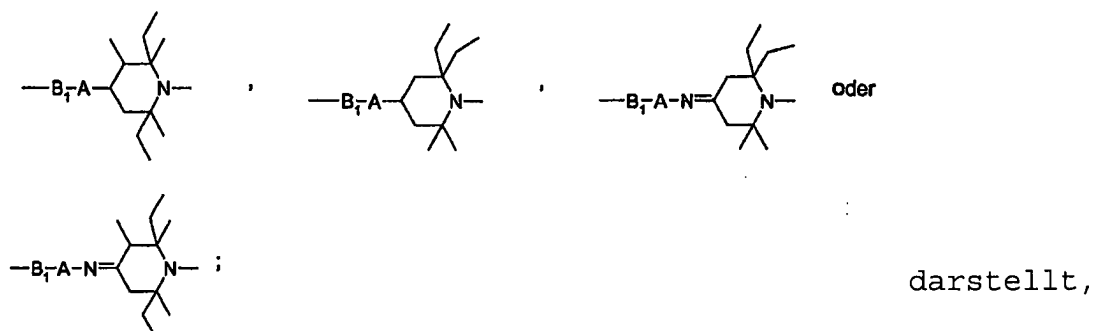
R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen;

wenn in Formel (I) m = 1 und n = 1,

X wie vorstehend definiert ist;



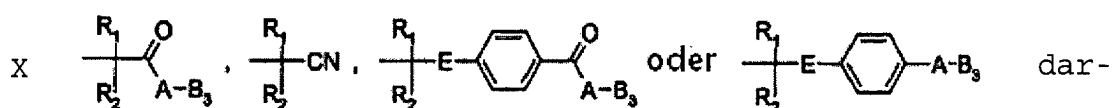
die Gruppe 



worin

A und B<sub>1</sub> wie vorstehend definiert sind;

wenn in Formel (I) m = 1 und n = 0,

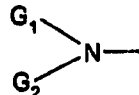


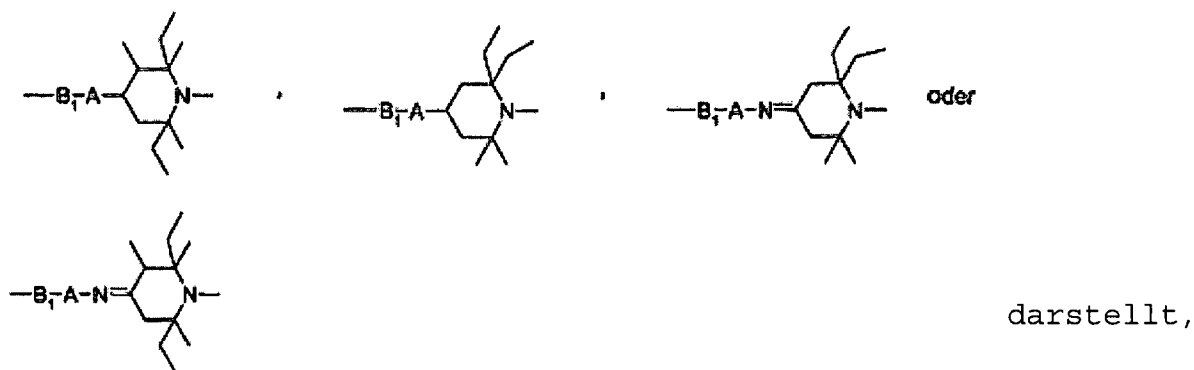
stellt,

worin A O, NR<sub>3</sub> oder eine direkte Bindung darstellt und E,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind;

B<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy oder Phenyl darstellt;

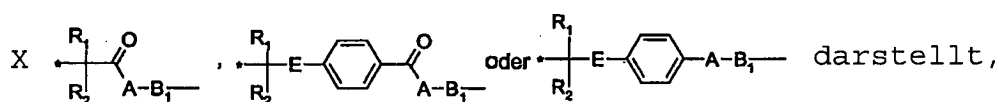
die Gruppe 



worin

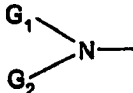
A und B<sub>1</sub> wie vorstehend definiert sind;

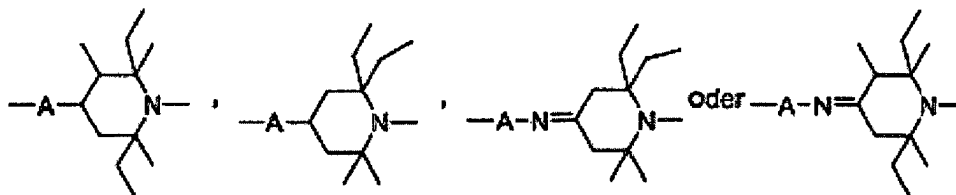
in Formel (II)



worin

\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist und A, B<sub>1</sub>, E, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind;

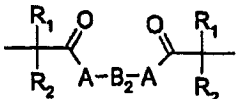
die Gruppe 



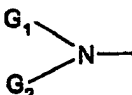
darstellt,

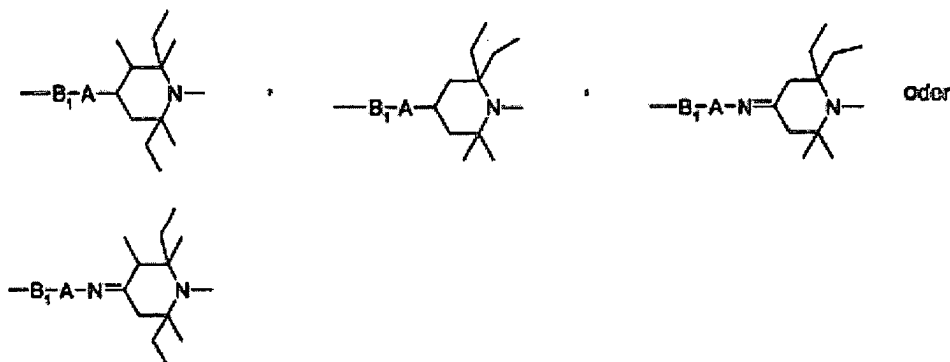
worin A wie vorstehend definiert ist;

$L_1$  eine zweiwertige Gruppe, abgeleitet von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, von einer aromatischen Dicarbonsäure oder von einer aliphatisch-aromatischen Dicarbonsäure, darstellt; in Formel (III)

$X_1$  eine Gruppe  darstellt,

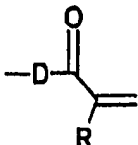
worin  $B_2$  eine direkte Bindung,  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkylen, das durch Gruppen O oder  $NR_3$  unterbrochen sein kann,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkylen, das Gruppen O und/oder  $NR_3$  in dem Ring enthalten kann, wobei beide unsubstituiert oder substituiert sind mit  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe  $-COO(C_1-C_{18}-Alkyl)$  oder Phenylen, wobei, wenn  $B_2$  eine direkte Bindung darstellt, ein A O darstellt und das andere  $NR_3$  darstellt, darstellt; A,  $B_1$ ,  $R_1$  und  $R_2$  wie vorstehend definiert sind und

die Gruppe 



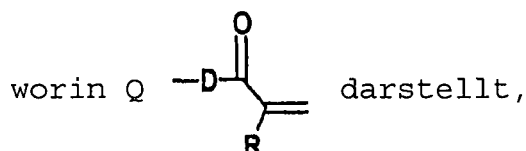
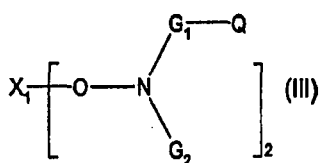
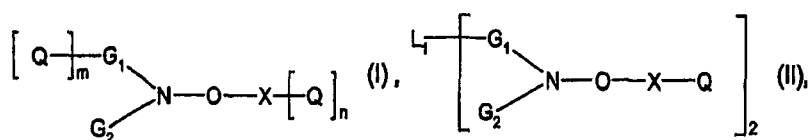
darstellt.

2. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel (I), (II) oder (III),

worin Q  darstellt,

R unabhängig H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl darstellt und D O oder  $NR_3$  darstellt.

3. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel (I), (II) oder (III)



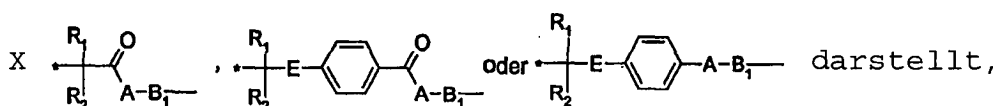
worin

R unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;

D O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

in Formel (I) m und n unabhängig eine Zahl 0 oder 1 sind, worin mindestens einer von beiden 1 ist;

wenn in Formel (I) m = 0 und n = 1,



worin

\* bedeutet, wo die Gruppe an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, wobei beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen darstellt;

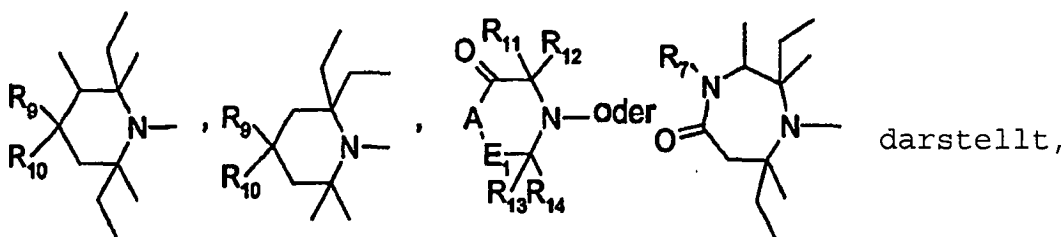
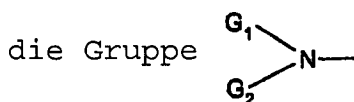
zusätzlich -A-B<sub>1</sub>- eine direkte Bindung sein kann; oder,

wenn A -O- darstellt und D NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann; oder,

wenn A NR<sub>3</sub> darstellt und D O oder NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann;

E eine direkte Bindung oder eine Gruppe -C(O)- darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl), C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder mit einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl), Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) darstellen;



worin

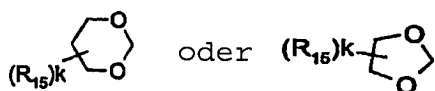
A wie vorstehend definiert ist; und,

wenn A O darstellt, E<sub>1</sub> -CH<sub>2</sub>- darstellt;

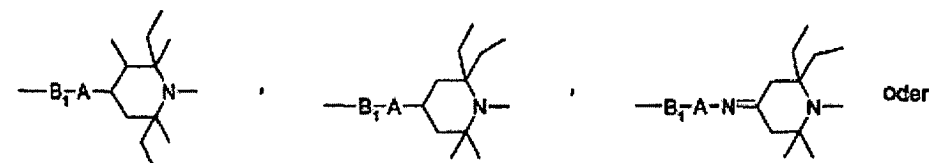
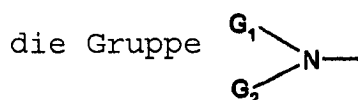
wenn A NR<sub>3</sub> darstellt, E<sub>1</sub> -C(O)-, -CH<sub>2</sub>- oder eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>7</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl darstellt;

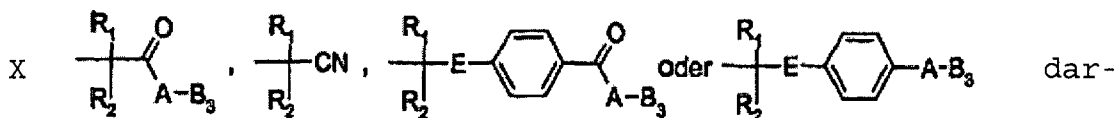
$R_9, R_{10}$  unabhängig H oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy darstellen,  
wenn  $R_9$  H darstellt,  $R_{10}$  zusätzlich OH,  $-O-(C_1-C_{18})$ -Acyl,  $-NR_3-(C_1-C_{18})$ -Acyl oder  $N(R_3)_2$  darstellt; oder  
 $R_9$  und  $R_{10}$  zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe



bilden, worin  $k$  0, 1 oder 2 ist und  $R_{15}$   $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $-CH_2-OH$  oder  $-CH_2-O-(C_1-C_{18})$ -Acyl darstellt; oder  
 $R_9$  und  $R_{10}$  zusammen die Gruppe  $=O$  oder  $=N-A-R_7$  bilden;  
wenn in Formel (I)  $m = 1$  und  $n = 1$ ,  
 $X$  wie vorstehend definiert ist;

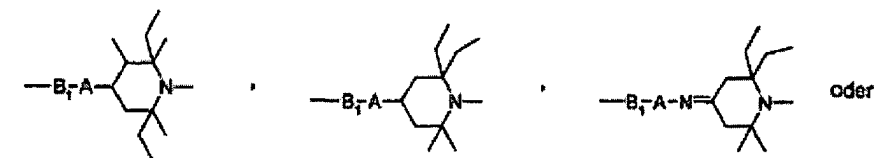
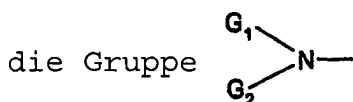


worin  
 $A$  und  $B_1$  wie vorstehend definiert sind;  
wenn in Formel (I)  $m = 1$  und  $n = 0$ ,



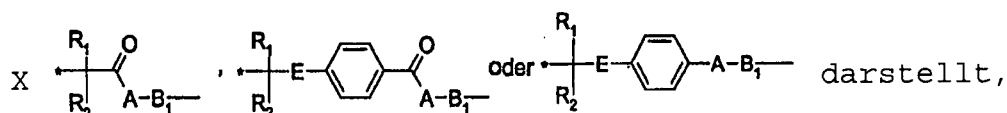
stellt,

worin  $A$  0,  $NR_3$  oder eine direkte Bindung darstellt und  $E$ ,  $R_1$  und  $R_2$  wie vorstehend definiert sind;  
 $B_3$  H,  $C_1-C_{25}$ -Alkyl, das durch Gruppen O oder  $NR_3$  unterbrochen sein kann,  $C_5-C_7$ -Cycloalkyl, das Gruppen O und/oder  $NR_3$  in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit  $C_1-C_8$ -Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe  $-COO(C_1-C_{18})$ -Alkyl oder  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy oder Phenyl darstellt;



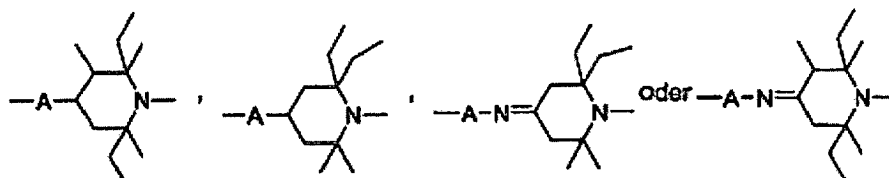
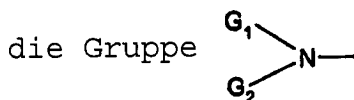
worin  
 $A$  und  $B_1$  wie vorstehend definiert sind;

in Formel (II)



worin

\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist und A, B<sub>1</sub>, E, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind;

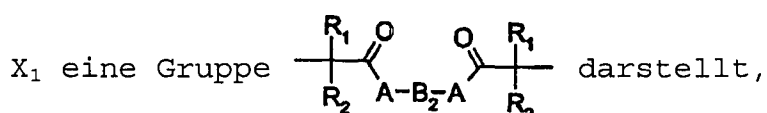


dar-

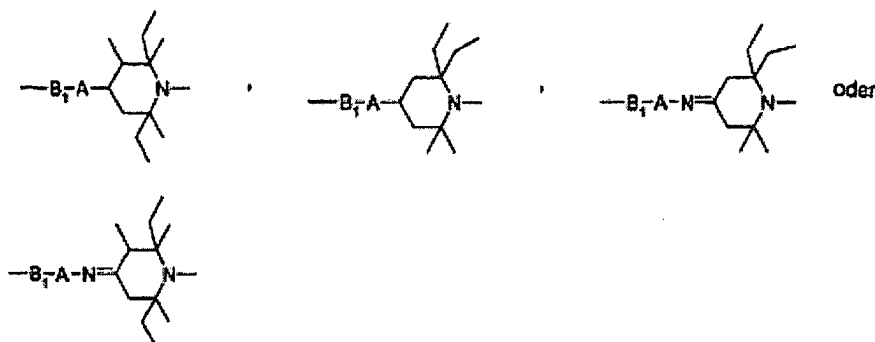
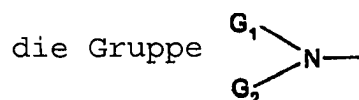
stellt,

worin A wie vorstehend definiert ist;

L<sub>1</sub> eine zweiwertige Gruppe, abgeleitet von einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, von einer aromatischen Dicarbonsäure oder von einer aliphatisch-aromatischen Dicarbonsäure, darstellt; in Formel (III)

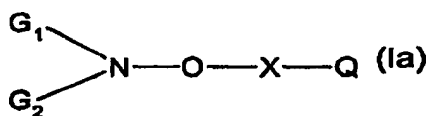


worin B<sub>2</sub> eine direkte Bindung, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenyl, wobei, wenn B<sub>2</sub> eine direkte Bindung darstellt, ein A O darstellt und das andere NR<sub>3</sub> darstellt, darstellt; A, B<sub>1</sub>, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> wie vorstehend definiert sind und

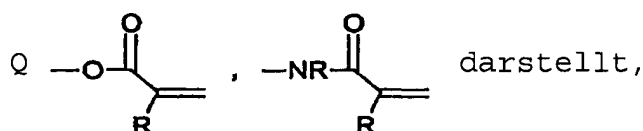


darstellt.

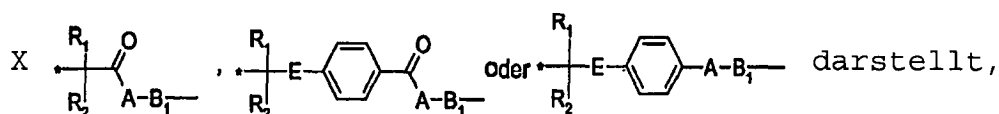
4. Verbindung nach Anspruch 1 der Formel (Ia)



worin



worin R unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;



worin

\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylen, das durch die Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen darstellt;

zusätzlich -A-B<sub>1</sub>- eine direkte Bindung sein kann; oder, wenn A -O- darstellt und D NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann; oder,

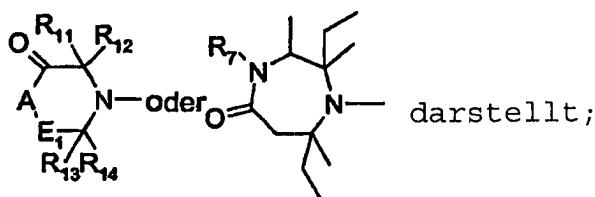
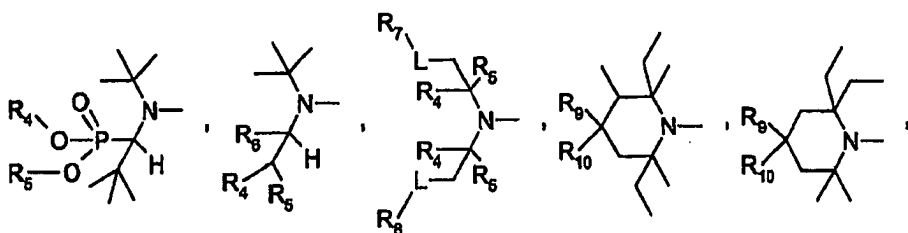
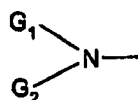
wenn A NR<sub>3</sub> darstellt und D O oder NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann;

E eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H oder CH<sub>3</sub> darstellen;

R<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl darstellt;

die Gruppe



worin

A wie vorstehend definiert ist; und,

wenn A O darstellt, E<sub>1</sub> -CH<sub>2</sub>- darstellt;

wenn A NR<sub>3</sub> darstellt, E<sub>1</sub> -C(O)-, -CH<sub>2</sub>- oder eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> Methyl darstellen;

R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> unabhängig H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl darstellen;

L eine direkte Bindung, O oder NR<sub>7</sub> darstellt;

R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy darstellen,

wenn R<sub>9</sub> H darstellt, R<sub>10</sub> zusätzlich OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl, -NR<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl oder N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt; oder

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe

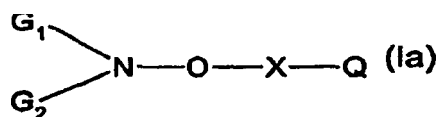


bilden, worin k 0, 1 oder 2 ist und R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl darstellt; oder

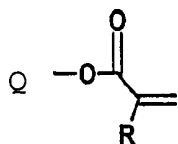
R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen die Gruppe =O oder =N-A-R<sub>7</sub> bilden;

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen.

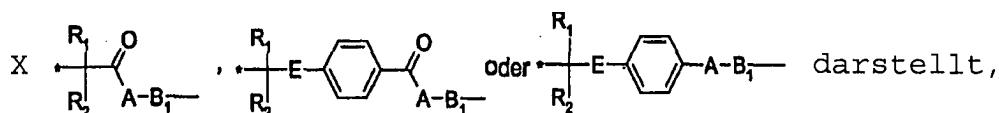
5. Verbindung nach Anspruch 4 der Formel (Ia)



worin



darstellt, worin R H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt;



worin

\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylen darstellt, das durch Gruppen O oder NR<sub>3</sub> unterbrochen sein kann, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, das Gruppen O und/oder NR<sub>3</sub> in dem Ring enthalten kann, die beide unsubstituiert oder substituiert sind mit C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, Halogen oder einer Gruppe -COO(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl) oder Phenylen darstellt;

zusätzlich -A-B<sub>1</sub>- eine direkte Bindung sein kann; oder,

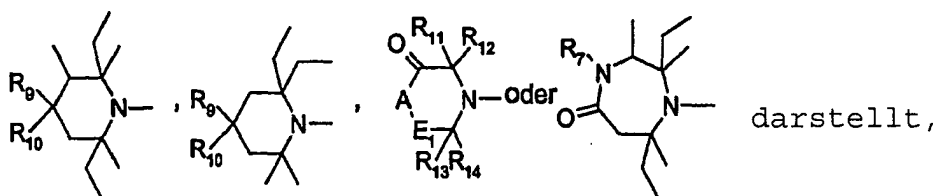
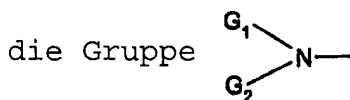
wenn A -O- darstellt und D NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann; oder,

wenn A NR<sub>3</sub> darstellt und D O oder NR<sub>3</sub> darstellt, B<sub>1</sub> eine direkte Bindung sein kann;

E eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H oder CH<sub>3</sub> darstellen;

R<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl darstellt;



worin

A wie vorstehend definiert ist; und,

wenn A O darstellt, E<sub>1</sub> -CH<sub>2</sub>- darstellt;

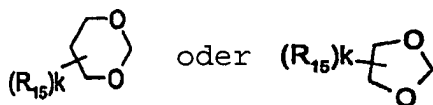
wenn A NR<sub>3</sub> darstellt, E<sub>1</sub> -C(O)-, -CH<sub>2</sub>- oder eine direkte Bindung darstellt;

R<sub>7</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Benzyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl darstellt;

R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy darstellen,

wenn R<sub>9</sub> H darstellt, R<sub>10</sub> zusätzlich OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl, -NR<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl oder N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt; oder

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe

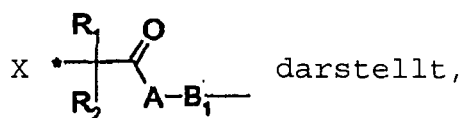
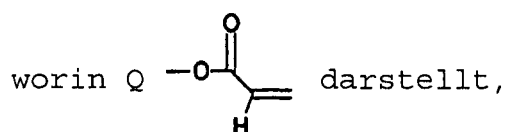
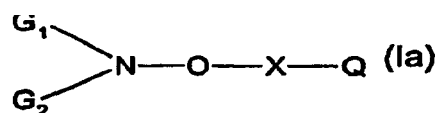


bilden, worin k 0, 1 oder 2 ist und R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl darstellt; oder

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen die Gruppe =O oder =N-O-R<sub>7</sub> bilden;

R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen.

6. Verbindung nach Anspruch 5 der Formel (Ia),



worin

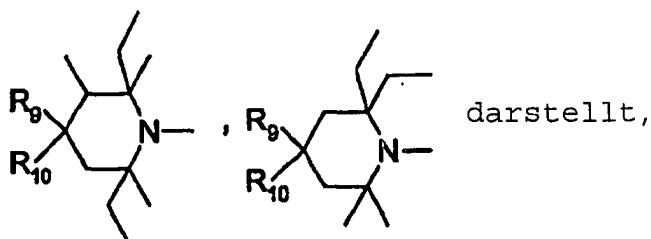
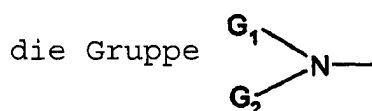
\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist;

A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen oder Phenylen darstellt;

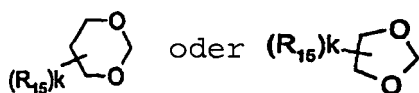
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H oder CH<sub>3</sub> darstellen;

R<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl darstellt;



R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> unabhängig H oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy darstellen, oder, wenn R<sub>9</sub> H darstellt, R<sub>10</sub> zusätzlich OH, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl, -NR<sub>3</sub>-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl oder N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt; oder

R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, eine cyclische Ketalgruppe



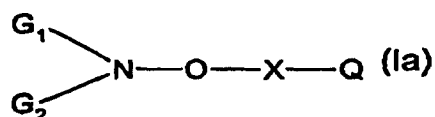
bilden, worin k 0, 1 oder 2 ist und R<sub>15</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, -CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>-O-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-Acyl darstellt; oder

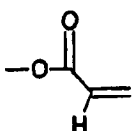
R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> zusammen die Gruppe =O oder =N-O-R<sub>7</sub> bilden;

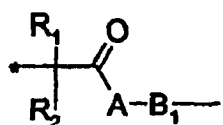
R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellen.

7. Verbindung nach Anspruch 6 der Formel (Ia),





worin Q  darstellt,

X  darstellt,

worin

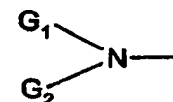
\* bedeutet, wo X an das Sauerstoffatom gebunden ist;

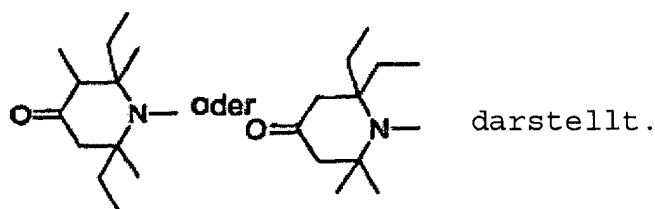
A O oder NR<sub>3</sub> darstellt;

B<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen oder Phenylen darstellt;

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> H oder CH<sub>3</sub> darstellen;

R<sub>3</sub> H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl darstellt;

die Gruppe 



8. Verbindung nach Anspruch 1, die

a) Acrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-4-hydroxy-2,3,6-trimethylpiperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester,

b) Acrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester,

c) Acrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-2-methyl-propionylamino]ethylester,

d)

Acrylsäure-1-(1-[6-[2-(4-acryloyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-hexylcarbamoyl]-ethoxy)-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-ylester,

e) 2-Methylacrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-ethylester,

f) Acrylsäure-2-[2-(4-tert-butyl-2,2-diethyl-6,6-dimethyl-3-oxo-piperazin-1-yloxy)-propionylamino]-ethylester,

g) Acrylsäure-2-(2-{N-tert-butyl-N-[1-(diethoxy-phosphoryl)-2,2-dimethyl-propyl]-aminoxy}propionylamino)-ethylester,

h) Acrylsäure-2-[2-(4-acryloyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionylamino]-ethylester,

i) Terephtnalsäure-bis-{1-[1-(2-acryloyloxy-ethylcarbamoyl)-ethoxy]-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl}ester,

j) 2-Methylacrylsäure-2-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester,

k) 2-Methylacrylsäure-1-[1-(2-acryloyloxy-ethoxycarbonyl)-ethoxy]-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-4-yl-ester,

l) Acrylsäure-2-[2-(4-acryloyloxy-2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-piperidin-1-yloxy)-propionyloxy]-ethylester,

m) Acrylsäure-2-[(2-acryloyloxy-ethyl)-[2-(2,6-diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-yloxy)-propionyl]-amino]-ethylester darstellt.

9. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer;

b) einen radikalischen Polymerisationsstarter und

c) eine Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) nach Anspruch 1.

10. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin das ethylenisch ungesättigte Monomer

aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, n-Butylen, i-Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acrylsäureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylsäureestern, (Alkyl)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden oder Vinylidenhalogeniden, ausgewählt ist.

11. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das ethylenisch ungesättigte Monomer eine Verbindung der Formel  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$  darstellt, worin Z O oder S darstellt;

$\text{R}_a$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl darstellt;

$\text{R}_b$   $\text{NH}_2$ ,  $\text{O}^-(\text{Me}^+)$ , Glycidyl, unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkoxy,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{100}$ -Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein N- und/oder O-Atom, oder Hydroxy-substituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkoxy, unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylamino, Di( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -alkyl)amino,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  oder  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{An}^-$  darstellt;

$\text{An}^-$  ein Anion von einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt;

Me ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion darstellt.

12. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin der radikalische Polymerisationsstarter eine Azoverbindung, ein Peroxid, ein Perester oder ein Hydroperoxid ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Cooligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block, statistisch oder gepfropft), durch freie radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomeren/Oligomeren in Gegenwart von

a) einem freien radikalischen Starter und

b) einer Verbindung der Formel (I), (II) oder (III) nach Anspruch 1 umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei Polymerisation durch Anwenden von Wärme oder elektromagnetischer Strahlung von Mikrowellen bis  $\gamma$ -Strahlung ausgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Polymerisation durch Erhitzen ausgeführt wird und bei einer Temperatur zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$  stattfindet.

16. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Menge an Komponente b) 1 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Summe von allen ethylenisch ungesättigten Verbindungen, beträgt.

17. Polymerer oder oligomerer Makrostarter, erhältlich durch ein Verfahren nach Anspruch 13.

18. Verfahren zur Herstellung eines Kamm-, Stern-, kegelförmigen oder verzweigten Polymers oder Copolymers durch gesteuerte freie radikalische Polymerisation (CFRP), das Polymerisieren von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer in Gegenwart des polymeren Makrostarters, der durch ein Verfahren gemäß Anspruch 13 erhältlich ist, umfasst.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die Polymerisation durch Erhitzen ausgeführt wird und bei einer Temperatur zwischen  $80^\circ\text{C}$  und  $160^\circ\text{C}$  stattfindet.

20. Verwendung eines in einem Verfahren nach Anspruch 13 erhältlichen polymeren Makrostarters als radikalischer Starter für die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen