



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 23 689 T2 2008.10.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 417 171 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 23 689.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/07131**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 758 282.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/004471**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.06.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **16.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.05.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.11.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.10.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C07D 211/94 (2006.01)**

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 12/08 (2006.01)

C08F 20/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01810664 05.07.2001 EP

(73) Patentinhaber:

Ciba Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**KRAMER, Andreas, CH-3280 Meyriez, CH;
MÜHLEBACH, Andreas, CH-5070 Frick, CH;
NESVADBA, Peter, CH-1723 Marly, CH; ZINK,
Marie-Odile, 68100 Mulhouse, FR; HINTERMANN,
Tobias, CH-4051 Basel, CH**

(54) Bezeichnung: **MULTIFUNKTIONALE ALKOXYAMINE AUF GRUNDLAGE VON POLYALKYLPIPERIDINEN, POLY-
ALKYLPIPERAZINONEN UND POLYALKYLMORPHOLINONEN, UND DEREN VERWENDUNG ALS POLYMERI-
SATIONSREGULATOREN/-INITIATOREN**

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 multifunktionelle Alkoxyamine, die auf Polyalkylpiperidinen, Polyalkylpiperazinonen und Polyalkylmorpholinonen basieren, und deren Verwendung als Polymerisationsregulatoren/Startern. Weitere Gegenstände der Erfindung sind eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und die Alkoxyaminverbindung sowie ein Verfahren zur Polymerisation und ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen.

[0002] Die Starter/Regulatoren, die Polymerisationsverfahren und Harzprodukte der vorliegenden Erfindung sind in vielen Anwendungen verwendbar, einschließlich einer Vielzahl von speziellen Anwendungen, wie für die Herstellung von Blockcopolymeren, die als Kompatibilitätswmittel bzw. Verträglichmacher für Polymerblends verwendbar sind, oder Dispergiermittel für Beschichtungssysteme oder für die Herstellung von Harzen mit engem Molekulargewicht oder Oligomeren zur Verwendung in Beschichtungstechnologien und thermoplastischen Filmen bzw. Folien oder als Tonerharze und flüssige Eintauchentwicklertintendruckfarbenharze oder Druckfarbenadditive, die für elektrophotographische Bebilderungsverfahren verwendet werden.

[0003] Das Konzept des Aufweisens von multifunktionellen Alkoxyaminen als Starter/Regulatoren für die radikalische Polymerisation ist bekannt. Zum Beispiel offenbart WO 00/71501 multifunktionelle, offenkettige Alkoxyamine mit einem Phosphoratom, das an das Kohlenstoffatom in α -Position zu dem Stickstoffatom gebunden ist. Die Verbindungen sind verwendbare Starter/Regulatoren, jedoch sind sie thermisch nicht sehr stabil und können nur bei einer Polymerisationstemperatur von rund 120°C verwendet werden. Begrenzte Lagerungsstabilität ist ein weiterer Nachteil dieser Verbindungen.

[0004] US-Pat.-Nr. 5 627 248 und US-Pat.-Nr. 5 677 388 offenbaren difunktionelle Alkoxyamine auf der Grundlage von Tetramethylpiperidin. Diese Verbindungen sind nicht sehr reaktiv und nur die Polymerisation von Styrol verläuft mit vernünftiger Effizienz bei hohen Temperaturen. Die Umwandlung und Polymerisationsgeschwindigkeit von Acrylaten ist sehr niedrig.

[0005] WO 00/18807 offenbart polymere Makrostarter, die durch ATRP-Polymerisation hergestellt wurden, worin die Halogenatome durch Nitroxyletherendgruppen ersetzt wurden.

[0006] Craig J. Hawker offenbart in Angewandte Chemie, Intern. Edition England 1955, 34(13/14), Seiten 1456–9, unter dem Titel „Architectural Control In living free radical polymerisations“, trifunktionelle Alkoxyamine, die auf Tetramethylpiperidin basieren, und deren Verwendung als Starter für die Polymerisation von Styrol. Die Reaktivität der offenbarten Verbindungen ist nicht ausreichend, um eine Acrylatpolymerisation zu starten.

[0007] Philippe Chaumont offenbart in Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1999, 40(2), 366–367, unter dem Titel "Synthesis and properties of polymeric networks prepared by living free radical polymerisation and end-linking processes" difunktionelle Alkoxyamine, die auf Tetramethylpiperidin basieren, und deren Verwendung als Starter für die Polymerisation von Styrol. Die Reaktivität der offenbarten Verbindungen ist nicht ausreichend, um eine Acrylatpolymerisation zu starten.

[0008] US 5 627 248 offenbart auch difunktionelle Alkoxyamine, die auf Tetramethylpiperidin mit einer niedrigen Reaktivität basieren.

[0009] WO 01/02345 offenbart auch multifunktionelle Alkoxyamine. Diese Verbindungen werden alle durch das Aufweisen einer Phenylgruppe, die an das Kohlenstoffatom in α -Position zu dem Sauerstoffatom der Alkoxyamino-Gruppe gebunden ist, charakterisiert. Diese aromatische Gruppe kann Nachteile in der Endanwendung der Polymere aufweisen. Typischerweise wird die Photostabilität gesenkt, wenn aromatische Einheiten vorliegen. Dies führt in vielen Fällen zu Verfärbung, die für viele Endanwendungen unerwünscht ist.

[0010] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die vorliegenden Verbindungen sehr geeignet sind, um (Co)polymere, insbesondere Block-, Stern-, Kamm-(Co)polymere und dergleichen ohne die Nachteile der Verbindungen des Standes der Technik herzustellen.

[0011] Durch deren mehrfache Alkoxyaminfunktionalität stellen sie ein ideales Werkzeug für zugeschnittene Polymerisationsverfahren bereit. Die Verzweigungsgrade können durch Auswählen von zwei, drei, vier oder auch mehr Alkoxyaminfunktionalitäten gewählt werden.

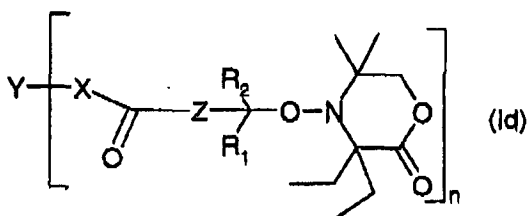
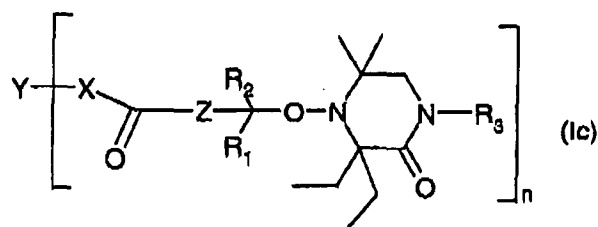
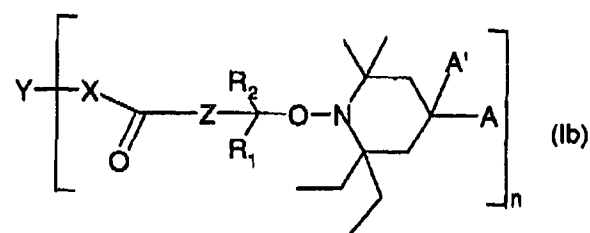
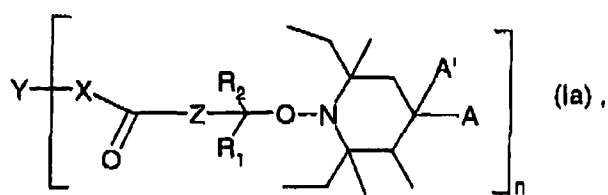
[0012] Weiterhin werden mit der vorliegenden Erfindung Starter/Regulatoren bereitgestellt, die sehr wirksam

erlauben, funktionelle Makromerendgruppen einzubringen, welche aus dem Starterradikal kommen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen erlauben somit, Makromere oder Polymere mit einer breiten Vielzahl von funktionellen Gruppen herzustellen, was bis jetzt nicht leicht möglich war.

[0013] Die funktionalisierten Makromere oder Polymere können dann mit geeigneten, modifizierenden Verbindungen weiter umgesetzt werden, um die Polymereigenschaften weiter einzustellen.

[0014] Die Polymerisation der Monomere ergibt ein Polymer oder Copolymer von enger Polydispersität, höherem Molekulargewicht und einem hohen Monomer-zu-Polymer-Umsatz, auch bei relativ niedrigen Temperaturen und bei kurzen Reaktionszeiten, was das Polymerisationsverfahren besonders für industrielle Anwendungen geeignet macht. Die erhaltenen (Co)polymere sind von hoher Reinheit und in vielen Fällen farblos; deshalb erfordern sie keine weitere Reinigung. Die mit den vorliegenden Verbindungen hergestellten Polymere zeigen hohe Licht- und Wärmestabilität und zeigen nur eine geringe Verfärbung nach Aussetzen dem UV-Licht und der Wärme, aufgrund des höheren Alkoxyamingehalts.

[0015] Ein Gegenstand der Erfindung ist eine Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id



worin

n eine Zahl von 2 bis 20 ist;

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellt;

R₂ C₁-C₁₈-Alkyl darstellt;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit OH, Halogen, C₁-C₈-Alkoxy oder C₁-C₈-Alkyl substituiert ist, darstellt;

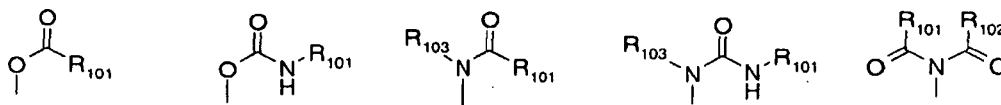
X O oder NR₄ darstellt;

R₄ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellt;

Z eine direkte Bindung darstellt;

Y einen von einem Polyol oder einem Polyamin mit 2 bis 20 Gruppen -OH oder -NR₅H abgeleiteten Rest dar-

stellt, wobei R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl darstellt;
 A und A' zusammen =O darstellen; oder
 A' Wasserstoff darstellt; und
 A Wasserstoff, OH, OR_{100} , NHR_{100} , $NR_{100}R_{103}$ oder eine Gruppe



darstellt,

worin R_{100} , R_{101} , R_{102} und R_{103} unabhängig Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen;

A O- Y_1 darstellt und A' O- Y_2 darstellt, unter Bildung einer Ketalstruktur in der 4-Position; wobei

Y_1 und Y_2 unabhängig C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen; oder

Y_1 und Y_2 zusammen eine der zweiwertigen Gruppen $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, $-CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$,
 $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$, $-CH_2-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ oder $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ bilden, worin

R_{301} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder COO -(C_1 - C_{12})-Alkyl darstellt; und

R_{302} und R_{303} unabhängig Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder COO -(C_1 - C_{12})-Alkyl darstellen.

[0016] Halogen ist F, Cl, Br, I, vorzugsweise Cl oder Br.

[0017] C_1 - C_{18} -Alkyl kann linear oder verzweigt sein. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl.

[0018] C_2 - C_{18} -Alkyl, unterbrochen durch mindestens ein O-Atom, ist z. B. $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$,
 $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ oder $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2O-CH_2-CH_3$. Es ist vorzugsweise von Polyethylenglycol abgeleitet. Eine allgemeine Beschreibung ist $-((CH_2)_a-O)_b-H/CH_3$, worin a eine Zahl von 1 bis 6 ist und b eine Zahl von 2 bis 10 ist.

[0019] Weitere Beispiele für C_2 - C_{18} -Alkyl, unterbrochen durch -O-, sind z. B. 3-Oxapentan, 4-Oxaheptan, 3,6-Dioxaoctan, 4,7-Dioxadecan, 4,9-Dioxadodecan, 3,6,9-Trioxaundecan und 4,7,10-Trioxatridecan.

[0020] Alkyl, substituiert mit einer Gruppe -COOH, ist z. B. CH_2-COOH , CH_2-CH_2-COOH , $(CH_2)_3-COOH$ oder $CH_2-CHCOOH-CH_2-CH_3$.

[0021] Hydroxyl- oder Alkoxy-carbonyl-substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl kann z. B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, Methoxy-carbonylmethyl oder 2-Ethoxy-carbonylethyl sein; 2-Hydroxyethyl ist bevorzugt.

[0022] Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, z. B. Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl.

[0023] Beispiele für Alkoxy sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy.

[0024] Aryl ist Phenyl oder Naphthyl.

[0025] C_7 - C_9 -Phenylalkyl ist z. B. Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl; Benzyl ist bevorzugt.

[0026] C_5 - C_{12} -Cycloalkyl ist z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methylcyclopentyl oder Cyclooctyl.

[0027] C_5 - C_{12} -Cycloalkenyl ist z. B. 3-Cyclopentenyl, 3-Cyclohexenyl oder 3-Cycloheptenyl.

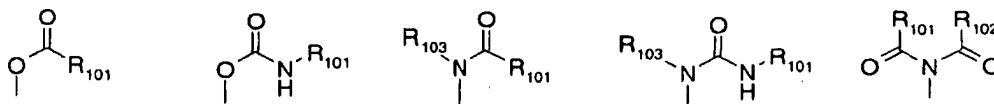
[0028] Wenn R_1 einen einwertigen Rest von einer α,β -ungesättigten oder aromatischen Carbonsäure darstellt, ist es z. B. ein Acryloyl-, Methacryloyl-, Benzoyl- oder β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylrest.

[0029] Ein einwertiger Rest von einer aliphatischen Carbonsäure ist z. B. Acetyl, Propionyl, Butyryl, Caproyl, Stearoyl oder Oleyl.

[0030] Bevorzugt ist eine Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id, worin

X O oder NR_4 darstellt, worin R_4 Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl darstellt;
 Z eine direkte Bindung darstellt;
 R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellt und
 R_2 C_1 - C_{18} -Alkyl darstellt und die anderen Substituenten wie vorstehend definiert sind.

[0031] Bevorzugter ist eine Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id, worin
 A und A' zusammen =O darstellen; oder
 A' Wasserstoff darstellt; und
 A Wasserstoff, OH, OR_{100} , NHR_{100} , $\text{NR}_{100}\text{R}_{103}$ oder eine Gruppe



darstellt,

worin R_{100} , R_{101} , R_{102} und R_{103} unabhängig Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen; oder
 A O- Y_1 darstellt und A' O- Y_2 darstellt, unter Bildung einer Ketalstruktur in der 4-Position; wobei
 Y_1 und Y_2 unabhängig C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen; oder
 Y_1 und Y_2 zusammen eine der zweiwertigen Gruppen $-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})-\text{CH}(\text{R}_{303})-$, $-\text{CH}(\text{R}_{301})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{302})(\text{R}_{303})-$,
 $-\text{CH}(\text{R}_{302})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{303})-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})-\text{CH}(\text{R}_{303})-$, oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ bilden, worin
 R_{301} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder $\text{COO}-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkyl darstellt; und
 R_{302} und R_{303} unabhängig Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder $\text{COO}-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkyl darstellen.

[0032] Y ist ein organischer Rest, der von einem polyfunktionellen Alkohol oder einem polyfunktionellen Amin abgeleitet ist.

[0033] Der polyfunktionelle Alkohol kann ein aliphatischer polyfunktioneller Alkohol, ein cycloaliphatisches Polyol oder ein aromatisches Polyol sein.

[0034] Der aliphatische polyfunktionelle Alkohol kann 2 bis 20 Kohlenstoffatome, die cycloaliphatischen Polyole können 5 bis 12 Kohlenstoffatome und die aromatischen Polyole 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten.

[0035] Polyoxyalkylenglycole mit einem Molekulargewicht von 150 bis 40000 können auch verwendet werden.

[0036] Aromatische Polyole sind jene, worin mindestens zwei Hydroxylgruppen an einen oder an verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffreste gebunden sind.

[0037] Geeignete aliphatische Polyole sind z. B. Dirole, die lineare oder verzweigte aliphatische Glycole darstellen, insbesondere jene, die 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6, Kohlenstoffatome in dem Molekül enthalten, z. B.: Ethylenglycol, 1,2- und 1,3-Propylenglycol, 1,2-, 1,3-, 2,3- oder 1,4-Butandiol, Pentylglycol, Neopentylglycol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol. Ein geeignetes cycloaliphatisches Diol ist z. B. 1,4-Dihydroxycyclohexan. Andere geeignete aliphatische Dirole sind z. B. 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, aromatisch-aliphatische Dirole, wie p-Xylylenglycol oder 2,5-Dichlor-p-xylylenglycol, 2,2-(β -Hydroxyethoxyphenyl)propan und Polyoxyalkylenglycole, wie Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol oder Polypropylenglycol. Die Alkylendiole sind vorzugsweise linear und enthalten vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome.

[0038] Andere geeignete Dirole sind die β -hydroxyalkylierten, insbesondere β -hydroxyethylierten Bisphenole, wie 2,2-Bis[4'-(β -hydroxyethoxy)phenyl]propan.

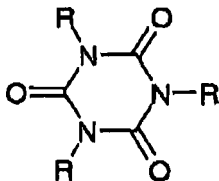
[0039] Eine weitere Gruppe von geeigneten aliphatischen Diolen sind die heterocyclischen Dirole, die in den deutschen, veröffentlichten Patentbeschreibungen 18 12 003, 23 42 432, 23 42 372 und 24 53 326 beschrieben sind. Beispiele sind: N,N'-Bis(β -hydroxyethyl)-5,5-dimethylhydantoin, N,N'-Bis(β -hydroxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin, Methylenbis-[N-(β -hydroxyethyl)-5-methyl-5-ethylhydantoin], Methylenbis-[N-(β -hydroxyethyl)-5,5-dimethylhydantoin], N,N'-Bis(β -hydroxyethyl)benzimidazol, N,N'-Bis(β -hydroxyethyl)-(tetrachlor)benzimidazol oder N,N'-Bis(β -hydroxyethyl)-(tetrabrom)benzimidazol.

[0040] Geeignete aromatische Dirole sind einkernige Diphenole und insbesondere zweikernige Diphenole, die eine Hydroxylgruppe an jedem aromatischen Kern tragen. Der Begriff aromatisch wird in der Bedeutung von vorzugsweise aromatischen Kohlenwasserstoffresten, wie Phenylen oder Naphthylen, verwendet. Außerdem verdienen z. B. Hydrochinon-, Resorcin- oder 1,5-, 2,6- und 2,7-Dihydroxynaphthalin-, 9,10-Dihydroxyanthra-

cen-, 4,4'-Dihydroxybiphenyl-Bisphenole besondere Erwähnung.

[0041] Beispiele für Bisphenole sind: Bis(p-hydroxyphenyl)ether oder Bis(p-hydroxyphenyl)thioether, Bis(p-hydroxyphenyl)sulfon, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2'-biphenyl, Phenylhydrochinon, 1,2-Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 1-Phenyl-bis(p-hydroxyphenyl)methan, Diphenyl-bis(p-hydroxyphenyl)methan, Diphenyl-bis(p-hydroxyphenyl)ethan, Bis(3,5-dimethylhydroxyphenyl)sulfon, Bis(3,5-dimethylhydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, Bis(3,5-dimethylhydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol, 2,2-Bis(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan, 1,1- oder 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)hexafluorpropan, 1,1-Dichlor- oder 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclopentan und insbesondere 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol-A) und 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan (Bisphenol-C).

[0042] Ein geeignetes Triol ist z. B.



R = CH₂-CH₂-OH.

[0043] Andere geeignete aliphatische Triole sind z. B. Glycerin oder Trimethylolpropan.

[0044] Beispiele für einen vierwertigen Alkohol sind Erythrit, Threitol oder Pentaerythrit.

[0045] Höhere Alkohole sind z. B. Pentahydrole, z. B. Xylit oder Arabit und Hexahydrole, z. B. Sorbit, Mannit, Dulcitol, Talfit, Idit, Inosit.

[0046] Im Prinzip sind alle hydroxylierten aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen als multifunktionelle Alkohole geeignet.

[0047] Die Polyamine können von den vorstehend erwähnten Polyalkoholen durch Ersetzen von einer oder mehreren Hydroxylgruppen durch Aminogruppen deduziert werden.

[0048] Primäre Aminogruppen, die an aromatische Ringe oder Alkylgruppen, wie vorstehend für die entsprechenden Alkohole erwähnt, gebunden sein können, sind bevorzugt.

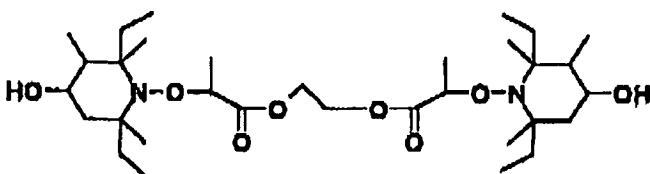
[0049] Vorzugsweise ist Y ein Rest, abgeleitet von einem Polyol oder Polyamin mit 2 bis 20 Gruppen -OH oder -NR₅H, worin R₅ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl darstellt.

[0050] Bevorzugter ist Y ein aliphatisches Polyol. Beispiele wurden bereits erwähnt.

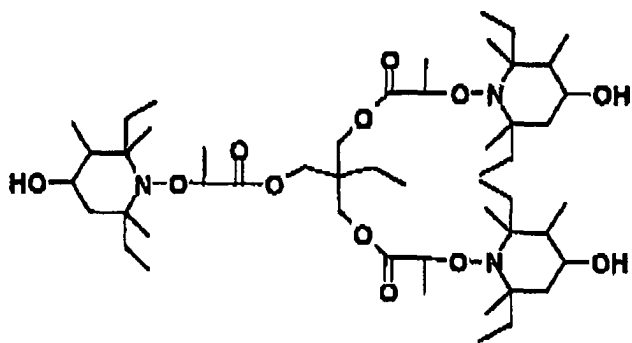
[0051] Vorzugsweise ist n eine Zahl von 2–20, bevorzugter 2–10 und besonders bevorzugt 2–6.

[0052] Besonders bevorzugt ist eine Verbindung der Formel Ia oder Ib, auf die die vorstehend angegebenen Bevorzugungen auch anzuwenden sind.

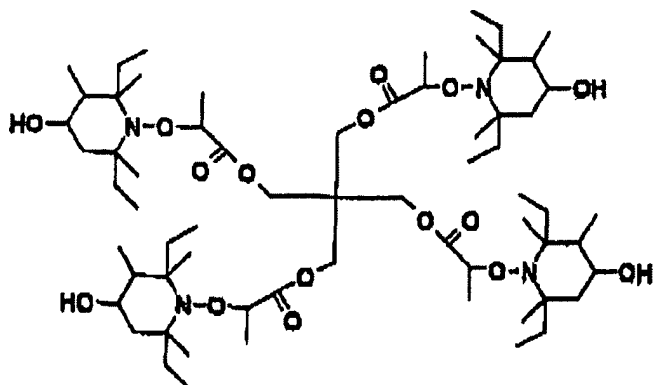
[0053] Besonders geeignete Verbindungen sind



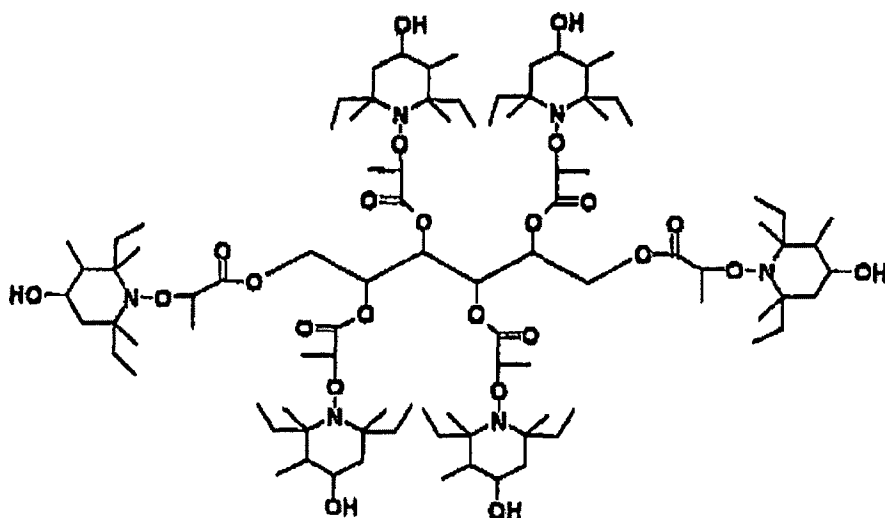
Verbindung 101 von Tabelle 1,



Verbindung 107 von Tabelle 1,



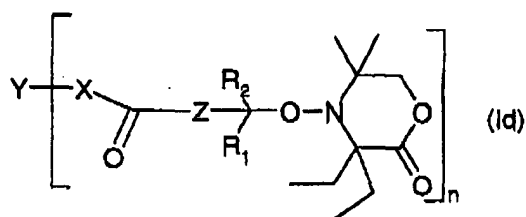
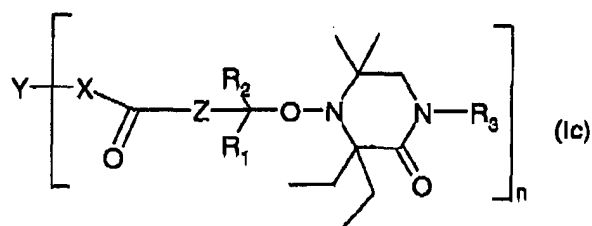
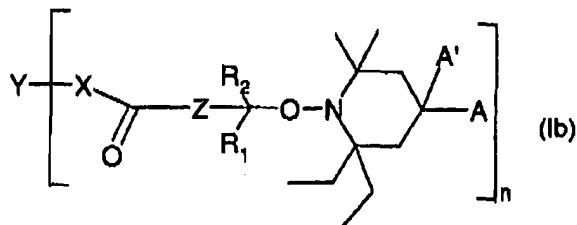
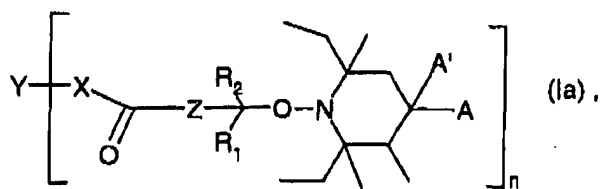
Verbindung 109 von Tabelle 1 und



Verbindung 110 von Tabelle 1.

[0054] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

- a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und
- b) eine Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id oder ein Gemisch davon,



worin n , R_1 und R_2 , R_3 , X , Y , Z , A und A' wie in Anspruch 1 definiert sind.

[0055] Definitionen und Bevorzugungen für die einzelnen Substituenten wurden vorstehend erwähnt.

[0056] Vorzugsweise liegt die Starter/Regulatorverbindung der Formel (Ia), (Ib), (Ic) oder (Id) in einer Menge von 0,01 Mol% bis 20 Mol%, bevorzugter in einer Menge von 0,01 Mol% bis 10 Mol% und besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 Mol% bis 10 Mol%, bezogen auf das Monomer oder Monomergemisch, vor.

[0057] Es ist auch möglich, ein Gemisch von verschiedenen Startern/Regulatoren anzuwenden.

[0058] Wenn Monomergemische verwendet werden, werden Mol% von dem mittleren Molekulargewicht des Gemisches berechnet.

[0059] Vorzugsweise wird das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, Propylen, n -Butylen, i -Butylen, Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Maleinsäureanhydrid, (Alkyl)acrylsäureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalze, (Alkyl)acrylsäureestern, (Meth)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden oder Vinylidenhalogeniden, ausgewählt.

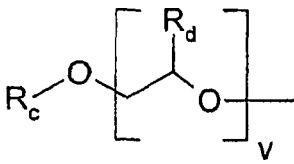
[0060] Insbesondere sind die ethylenisch ungesättigten Monomere Ethylen, Propylen, n -Butylen, i -Butylen, Isopren, 1,3-Butadien, α - C_5 - C_{18} -Alken, Styrol, α -Methylstyrol, p -Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel $CH_2=C(R_a)-(C=Z)-R_b$, worin R_a Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt, R_b NH_2 , $O^-(Me^+)$, Glycidyl, unsubstituiertes C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_2 - C_{100} -Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein N- und/oder O-Atom, oder Hydroxy-substituiertes C_1 - C_{18} -Alkoxy, unsubstituiertes C_1 - C_{18} -Alkylamino, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C_1 - C_{18} -Alkylamino oder Hydroxysubstituiertes Di(C_1 - C_{18} -alkyl)amino, $-O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ oder $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2An^-$;

An^- ist ein Anion von einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure;

Me ist ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion.

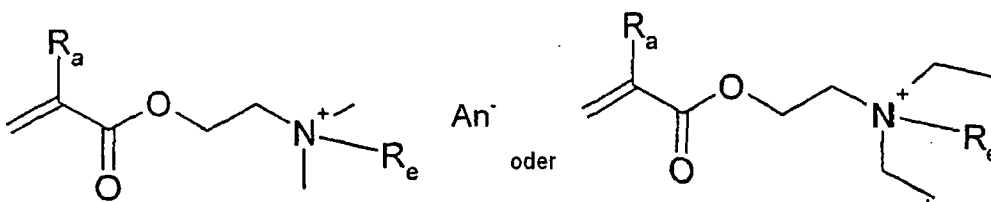
[0061] Z ist Sauerstoff oder Schwefel.

[0062] Beispiele für R_a als C_2 - C_{100} -Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein O-Atom, sind von der Formel



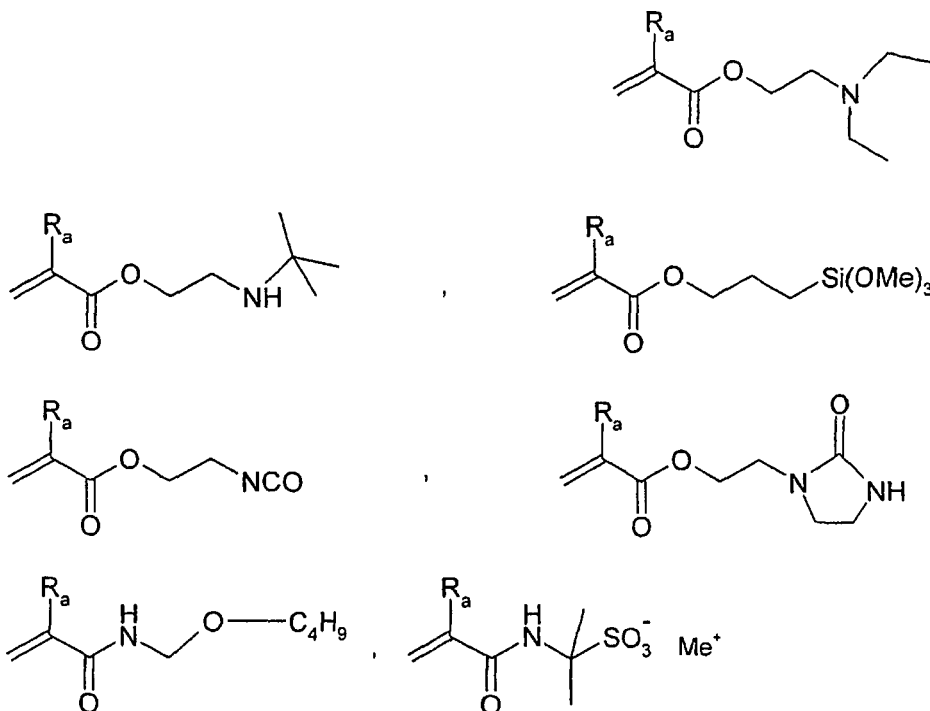
worin R_c C_1 - C_{25} -Alkyl, Phenyl, oder Phenyl, substituiert mit C_1 - C_{18} -Alkyl, darstellt, R_d Wasserstoff oder Methyl darstellt und v eine Zahl von 1 bis 50 ist. Diese Monomere sind z. B. von nichtionischen Tensiden durch Acrylierung der entsprechenden alkoxylierten Alkohole oder Phenole abgeleitet. Die wiederkehrenden Einheiten können von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemischen von beiden abgeleitet sein.

[0063] Weitere Beispiele für geeignete Acrylat- oder Methacrylatmonomere werden nachstehend angegeben.

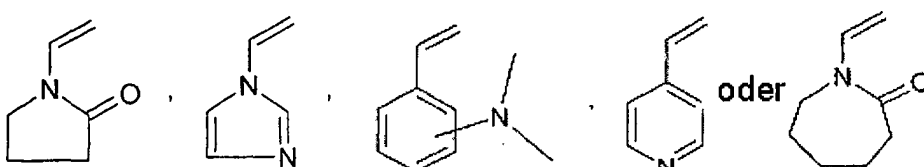


worin An^- und R_a die vorstehend definierte Bedeutung aufweisen und R_e Methyl oder Benzyl darstellt. An^- ist vorzugsweise Cl^- , Br^- oder $^-O_3S-CH_3$.

[0064] Weitere Acrylatmonomere sind



[0065] Beispiele für geeignete Monomere, die von Acrylaten verschieden sind, sind

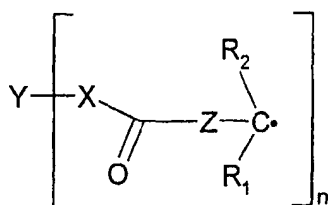


[0066] Vorzugsweise ist R_a Wasserstoff oder Methyl, R_b ist NH_2 , Glycidyl, unsubstituiertes oder mit Hydroxy

substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, unsubstituiertes C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C₁-C₄-Alkylamino oder Hydroxysubstituiertes Di(C₁-C₄-alkyl)amino; und Z ist Sauerstoff.

[0067] Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind Styrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Glycidylacrylate, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylate, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid oder Dimethylaminopropylmethacrylamid.

[0068] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen eines Oligomers, eines Co-Oligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomeren/Oligomeren in Gegenwart einer Starterverbindung der Formel (Ia), (Ib), (Ic) oder (Id) unter Reaktionsbedingungen, die wirksame Spaltung der O-C-Bindung zur Bildung von zwei freien Radikale bewirken können, umfasst, wobei das Radikal



in der Lage ist, Polymerisation zu starten.

[0069] Bevorzugt ist ein Verfahren, worin die Spaltung der O-C-Bindung durch Ultraschallbehandlung, Erhitzen oder Aussetzen von elektromagnetischer Strahlung im Bereich von γ - bis Mikrowellen bewirkt wird.

[0070] Bevorzugt wird die Spaltung der O-C-Bindung durch Erhitzen bewirkt und findet bei einer Temperatur zwischen 50°C und 160°C statt.

[0071] Das Verfahren kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen von organischen Lösungsmitteln und Wasser ausgeführt werden. Zusätzliche Co-Lösungsmittel oder Tenside, wie Glycole oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, können vorliegen. Andere geeignete Co-Lösungsmittel werden nachstehend beschrieben.

[0072] Bevorzugte Verfahren wenden möglichst wenig Lösungsmittel an. In dem Reaktionsgemisch ist es bevorzugt, mehr als 30 Gewichtsprozent an Monomer und Starter, besonders bevorzugt mehr als 50% und besonders bevorzugt mehr als 80% zu verwenden.

[0073] Wenn organische Lösungsmittel verwendet werden, sind geeignete Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln typischerweise reine Alkane (Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Chlorbenzol), Alkanole (Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether), Ester (Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester) und Ether (Diethylether, Dibutylether, Ethylenglycoldimethylether) oder Gemische davon.

[0074] Die wässrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Co-Lösungsmittel ergänzt werden, um sichern zu helfen, dass das Reaktionsgemisch eine homogene Einzelphase während des Monomerumsatzes bleibt. Beliebige, in Wasser lösliche oder mit Wasser mischbare Co-Lösungsmittel kann verwendet werden, solange das wässrige Lösungsmittelmedium beim Bereitstellen eines Lösungsmittelsystems, das die Ausfällung oder Phasentrennung der Reaktanten oder Polymerprodukte verhindert, bis nachdem alle Polymerisationsreaktionen beendet wurden, wirksam ist. Beispielhafte Co-Lösungsmittel, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, können ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolthern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, wie Butylcarbitol oder Cellosolv, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten davon und Gemischen davon. Spezielle Beispiele schließen Methanol, Ethanol, Propanol, Dioxan, Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Glycerin, Dipropylenglycol, Tetrahydrofuran, und andere, mit Wasser lösliche oder mit Wasser mischbare Materialien und Gemische davon ein. Wenn Gemische von Wasser und mit Wasser löslichen oder mit Wasser misch-

baren organische Flüssigkeiten als die wässrigen Reaktionsmedien ausgewählt werden, ist das Wasser zu Co-Lösungsmittel Gewichtsverhältnis typischerweise in dem Bereich von etwa 100:0 bis etwa 10:90.

[0075] Das Verfahren ist für die Herstellung von Blockcopolymeren besonders verwendbar.

[0076] Blockcopolymere sind z. B. Blockcopolymere von Polystyrol und Polyacrylat (z. B. Poly(styrol-co-acrylat) oder Poly(styrol-co-acrylat-co-styrol). Sie sind als Klebstoffe oder als Kompatibilisatoren bzw. Verträglichmacher für Polymerblends oder als Polymer-verzähende Mittel verwendbar. Poly(methylmethacrylat-co-acrylat)-Diblockcopolymere oder Poly(methylacrylat-co-acrylat-co-methacrylat)-Triblockcopolymere sind als Dispersionsmittel für Beschichtungssysteme, wie Beschichtungszusätze (z. B. rheologische Mittel, Kompatibilisatoren, reaktive Verdünnungsmittel) oder als Harzkomponente in Beschichtungen (z. B. hochfeste Anstrichstoffe), Blockcopolymere von Styrol, (Meth)acrylate und/oder Acrylnitril für Kunststoffe, Elastomere und Klebstoffe, verwendbar.

[0077] Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Blockcopolymere, worin sich die Blöcke zwischen polaren Monomeren und nichtpolaren Monomeren abwechseln, in vielen Anwendungen als amphiphile Tenside oder Dispersantien zum Herstellen von sehr gleichförmigen Polymerblends verwendbar. Die erfindungsgemäßen (Co)polymere können ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 400000 g/Mol, vorzugsweise 2000 bis 250000 g/Mol und bevorzugter 2000 bis 200000 g/Mol aufweisen. Falls in Massen hergestellt, kann das zahlenmittlere Molekulargewicht bis zu 500000 (mit den gleichen Minimumgewichten, wie vorstehend erwähnt) sein. Das zahlenmittlere Molekulargewicht kann durch Größen-Ausschluss-Chromatographie (SEC), Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Matrix-unterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Massen-Spektrometrie (MALDI-MS) bestimmt werden, oder, wenn der Starter eine Gruppe trägt, die leicht von dem/den Monomer(en) durch NMR-Spektroskopie oder andere herkömmliche Verfahren unterschieden werden.

[0078] Die erfindungsgemäßen Polymere oder Copolymere haben vorzugsweise eine Polydispersität von 1,0 bis 2, bevorzugter 1,1 bis 1,9 und besonders bevorzugt 1,1 bis 1,8.

[0079] Somit umfasst die vorliegende Erfindung auch die Synthese neuer Block-, Multiblock-, Stern-, Gradienten-, statistische, hyperverzweigte und dendritische Copolymere, sowie Ppropf- oder Copolymere.

[0080] Die durch diese Erfindung hergestellten Polymere sind für die nachstehenden Anwendungen verwendbar:

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

[0081] Weil die vorliegende Polymerisation eine "Lebend"-Polymerisation darstellt, wird sie praktisch gezielt begonnen und beendet. Weiterhin verbleibt das Polymerprodukt der funktionellen Alkoxyamino-Gruppe dieser Erfindung eine Fortsetzung der Polymerisation in einem lebenden Stoff. Somit kann dann in einer Ausführungsform dieser Erfindung, in der eines von dem ersten Monomer in dem anfänglichen Polymerisationsschritt verbraucht wurde, ein zweites Monomer zugesetzt werden, um einen zweiten Block auf der wachsenden Polymerkette in einem zweiten Polymerisationsschritt zu bilden. Deshalb ist es erwünscht, zusätzliche Polymerisationen mit dem/den gleichen oder verschiedenen Monomer(en) auszuführen, um mehr Mehr-Block-Copolymere herzustellen.

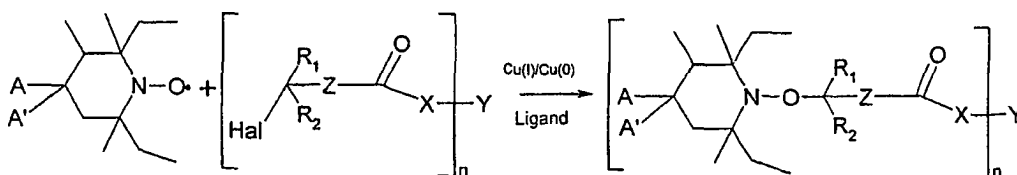
[0082] Da es weiterhin eine radikalische Polymerisation ist, können Blöcke im Wesentlichen in jeder Reihenfolge hergestellt werden. Es ist auf das Herstellen von Blockcopolymeren nicht notwendigerweise beschränkt, wo diese aufeinander folgenden Polymerisationsschritte von dem letzten stabilisierten Polymerzwischenprodukt zu dem am meisten stabilisierten Polymerzwischenprodukt, wie im Fall von ionischer Polymerisation, fließen müssen. Somit ist es möglich, ein Multi-Block-Copolymer herzustellen, worin ein Polyacrylnitril oder ein Poly(meth)acrylatblock zuerst hergestellt wird, dann ein Styrol- oder Butadienblock daran gebunden wird, und so weiter.

[0083] Weiterhin gibt es keine Bindungsgruppe, die zum Verbinden der verschiedenen Blöcke des vorliegenden Block-Copolymers erforderlich ist. Man kann einfach nacheinander Monomere zugeben, um aufeinander folgende Blöcke zu bilden.

[0084] Eine Vielzahl von speziell aufgebauten Polymeren und Copolymeren ist durch die vorliegende Erfindung zugänglich, wie Stern- und Pfropf-(Co)polymere, wie unter anderem von C.J. Hawker in *Angew. Chemie*, 1995, 107, Seiten 1623–1627, beschrieben, Dendrimere, wie von K. Matyjaszewski et al. in *Macromolecules* 1996, Band 29, Nr. 12, Seiten 4167–4171, beschrieben, Pfropf-(Co)polymere, wie von C. J. Hawker et al. in *Macromol. Chem. Phys.* 198, 155–166 (1997), statistische Copolymere, wie von C.J. Hawker in *Macromolecules* 1996, 29, 2686–2688, beschrieben, oder Diblock- und Triblock-Copolymere, wie von N.A. Listigovers in *Macromolecules* 1996, 29, 8992–8993, beschrieben.

[0085] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id für die gesteuerte radikalische (Co)Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren.

[0086] Die Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic und Id werden gemäß dem nachstehenden Reaktionsschema hergestellt, das für eine Verbindung der Formel Ia erläuternd ist:

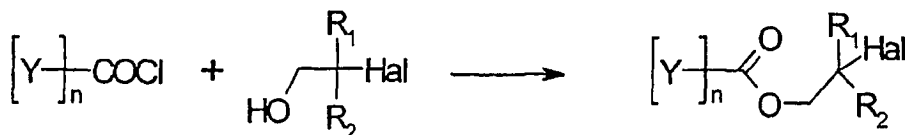


[0087] Die Nitroxylverbindungen sind bekannt und können durch bekannte Verfahren hergestellt werden. Deren Herstellung wird z. B. in GB 2 335 190, GB 2 342 649 und GB 2 361 235 beschrieben.

[0088] Hal ist Halogen und vorzugsweise Br oder Cl.

[0089] Multifunktionelle, halogenierte Verbindungen können, z. B. durch Umsetzen eines α -halogenierten Säurechlorids oder -bromids mit einem polyfunktionellen Alkohol, polyfunktionellen Aminoalkohol, polyfunktionellen Amin, polyfunktionellen Mercaptan oder polyfunktionellen Phenol hergestellt werden. Die Herstellung von multifunktionellen, halogenierten Verbindungen aus polyfunktionellen Alkoholen und einem α -halogenierten Säurechlorid wird z. B. in WO 00/43344 beschrieben.

[0090] Wenn X eine direkte Bindung darstellt und Z -O-CH₂- darstellt, dann können die multifunktionellen Verbindungen z. B. durch Umsetzen eines geeigneten Derivats einer Polycarbonsäure, z. B. einem Säurechlorid mit dem entsprechenden Alkohol, gemäß der Gleichung:



hergestellt werden.

[0091] Die vorstehenden Edukte werden zu den Verbindungen gemäß Formel Ia, Ib, Ic und Id in üblichen Lösungsmitteln, wie z. B. cyclischen Ethern, gemäß dem Verfahren, beschrieben von Matyjaszewski in US-Pat.-Nr. 5 910 549, umgesetzt.

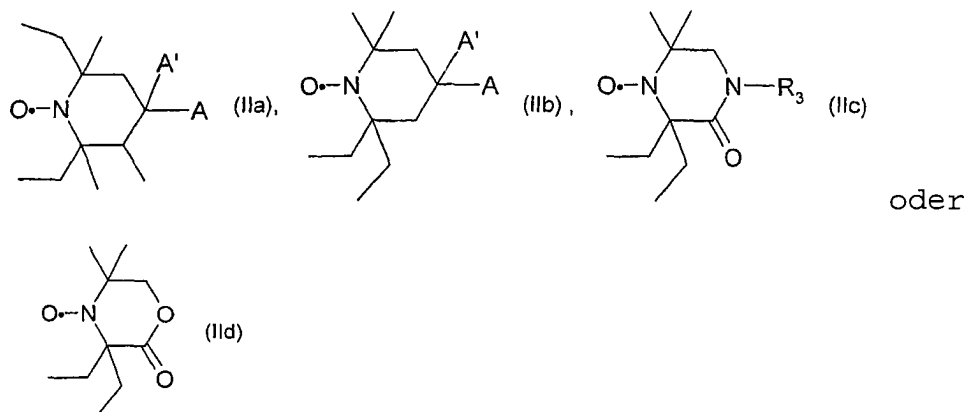
[0092] Ein Nachteil für das in US-Pat.-Nr. 5 910 549 beschriebene Verfahren ist, dass ein Überschuss der Nitroxylverbindung anzuwenden ist, der in dem Endprodukt verbleibt. Eine Trennung und Reinigung ist in den meisten Fällen nur durch Chromatographie möglich.

[0093] Da verbleibende Nitroxylreste die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion nachteilig beeinflussen, ist es sehr erwünscht, jene Reste in einer industriell ausführbaren Weise zu entfernen. Dieses Problem wurde durch die vorliegende Erfindung durch Anwenden eines Reduktionsschritts am Ende der Reaktion gelöst. Das überschüssige Nitroxyl wird zu dem entsprechenden Hydroxylamin oder Amin reduziert, die beide basischer sind als das Nitroxyl, und kann somit durch einen Säurewaschschritt ausgewaschen werden.

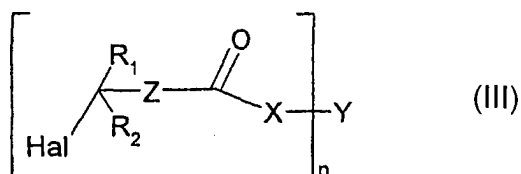
[0094] In überraschender Weise verbleibt das Alkoxyamin unbeeinflusst und die Ausbeuten bleiben hoch. Die Verbesserung ist besonders im Hinblick auf eine industrielle Produktion solcher Verbindungen verwendbar.

[0095] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id, wobei das Verfahren die Schritte umfasst von

a) Umsetzen einer Verbindung der Formel IIa, IIb, IIc oder IId



mit einer Verbindung der Formel III



mit einer radikalisch übertragbaren Gruppe Hal, mit einem Übergangsmetallkomplex, in Abwesenheit von Sauerstoff;

- b) Unterziehen des Reaktionsgemisches einem Reduktionsschritt;
- c) Waschen des erhaltenen Gemisches mit einer wässrigen, sauren Lösung und
- d) Isolieren des Produkts.

[0096] Die Definitionen und Bevorzungen für die Verbindungen der Formel Ia, Ib, Ic und Id wurden bereits angegeben und sind auch auf die anderen Gegenstände der Erfindung anwendbar.

[0097] Komplexierende Mittel sind bekannt und werden z. B. in US-Pat.-Nr. 5 910 549 beschrieben.

[0098] Der Reduktionsschritt kann durch verschiedene Verfahren, wie z. B. durch katalytische Hydrierung, mit Hydrazin oder Dithionit, ausgeführt werden. Bevorzugt ist eine Reduktion mit Na-Dithionit.

[0099] Das Na-Dithionit wird vorzugsweise als eine wässrige Lösung oder als ein Pulver verwendet. Die Konzentration der wässrigen Lösung kann von 0,1% bis 40 Gewichtsprozent variieren, bevorzugt ist 5% bis 20%.

[0100] Die in dem Waschschrift verwendete Säure ist vorzugsweise eine Mineralsäure, wie HCl, jedoch sind auch organische Sulfonsäuren oder Komplexsäuren, wie HPF_6 oder HClO_4 , geeignet.

[0101] Die Reaktionstemperatur ist vorzugsweise von 0°C bis 80°C , bevorzugt von 10°C bis 50°C .

[0102] Die Reaktionszeit kann in einem breiten Bereich von 30 Minuten bis 24 Stunden in Abhängigkeit von den Edukten variieren. In den meisten Fällen sind 2 Stunden bis 16 Stunden ausreichend, um die Reaktion zu vervollständigen.

[0103] Die Reaktion wird gewöhnlich unter normalen Bedingungen ausgeführt. Jedoch in einigen Fällen kann ein leichter Druck von bis zu 1 bar oder eine leichte Evakuierung bis 200 mbar von Vorteil sein.

[0104] Die Kupplungsreaktion an sich ist bekannt und die Konzentrationen der Reaktanten können in einem breiten Bereich, wie in US-Pat.-Nr. 5 910 549 beschrieben, variieren.

[0105] Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

A) HERSTELLUNGSBEISPIELE

BEISPIEL A1 (Verbindung 101)

[0106] In einen 100 ml-Dreihalskolben werden 7,75 g (36,1 mMol) 2, 6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxy-piperidin-1-oxyl (hergestellt gemäß DE 199 09 767 A1, Beispiel 2), 5,19 g (36,1 mMol) Cu(I)Br und 2,29 g (36,1 mMol) Cu(0)-Pulver gegeben. Sauerstoff wird aus dem Reaktionsgemisch durch Anlegen von Vakuum und Spülung mit Stickstoff entfernt. 50 ml Dioxan und 6,0 g (18,1 mMol) 1,2-Ethandiolbis(2-brompropionat) werden unter Rühren homogenisiert zugegeben (Suspension von CuBr und Cu in gelösten Edukten). Mit einer Spritze werden 12,53 g (72,3 mMol) N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) langsam zugegeben und die exotherme Reaktion gestartet. Die Temperatur wird mit einem Eisbad bei 20°C gehalten. Während der Reaktion verändert sich die Farbe der Suspension von rot zu grün, nach 12 h Rühren bei 20°C. Nach Rühren für 12 h bei 20°C wird die Reaktion gestoppt und das Reaktionsgemisch wird über Tonsil Supreme 110FF (Süd Chemie) filtriert. Das Filtrat wird unter Vakuum aufkonzentriert und 50 ml Acetylacetat werden zugegeben: Die Lösung wird zweimal mit 30 ml einer 10%igen EDTA-Lösung (Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz), anschließend zweimal mit 20 ml einer 10%igen, frisch hergestellten Natriumdithionitlösung und schließlich einmal mit 20 ml einer 0,1 N HCl, gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, abfiltriert und das Filtrat wird aufkonzentriert und bei 60°C unter Vakuum getrocknet. 6,7 g (62%) von Verbindung 101 werden als ein leicht gelbes, harzartiges Produkt erhalten.

Elementaranalyse:

berechnet C₃₂H₆₀N₂O₈: C 63,97%, H 10,07%, N 4,66%; gefunden: C 63,07%, H 10,05%, N 4,38%.

BEISPIEL A2 (Verbindung 102)

[0107] In Analogie zu Beispiel A1 werden 4,28 g (20 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxy-piperidin-1-oxyl, 2,187 g (20 mMol) Cu(I)Br, 1,27 g (20 mMol) Cu(0)-Pulver und 6,93 g (40 mMol) PMDETA in 40 ml Dioxan mit 4,14 g (10 mMol) 1,4-Cyclohexandiolbis(2-brompropionat) umgesetzt. 6,4 g (97%) von Verbindung 102 werden als ein leicht gelbes, festes Harz erhalten.

Elementaranalyse:

berechnet C₃₆H₆₆N₂O₈: C 66,02%, H 10,16%, N 4,28%; gefunden: C 65,63%, H 10,04%, N 4,11%.

BEISPIEL A3 (Verbindung 103)

[0108] In Analogie zu Beispiel 1 werden 4,28 g (20 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxy-piperidin-1-oxyl, 2,87 g (20 mMol) Cu(I)Br, 1,27 g (20 mMol) Cu(0)-Pulver und 6,93 g (40 mMol) PMDETA in 40 ml Dioxan mit 3,86 g (10 mMol) N,N'-Bis-(2-brompropionyl)-1,6-diaminohexan umgesetzt. 5,5 g (84%) von Verbindung 103 werden als weißes, festes Harz erhalten.

Elementaranalyse:

berechnet C₃₆H₇₀N₄O₆: C 66,02%, H 10,77%, N 8,55%; gefunden: C 65,33%, H 10,70%, N 8,12%.

BEISPIEL A4 (Verbindung 104)

[0109] In Analogie zu Beispiel 1 werden 4,25 g (20 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxo-piperidin-1-oxyl, 2,87 g (20 mMol) Cu(I)Br, 1,27 g (20 mMol) Cu(0)-Pulver und 6,93 g (40 mMol) PMDETA in 40 ml Dioxan mit 3,86 g (10 mMol) N,N'-Bis-(2-brompropionyl)-1,6-diaminohexan umgesetzt. 5,6 g (85%) von Verbindung 104 werden als schwach weißes, festes Harz erhalten.

Elementaranalyse:

berechnet C₃₆H₇₀N₄O₆: C 66,43%, H 10,22%, N 8,61%; gefunden: C 66,01%, H 9,90%, N 8,22%.

BEISPIEL A5 (Verbindung 105)

[0110] In Analogie zu Beispiel 1 werden 4,28 g (20 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethylhydroxy-piperidin-1-oxyl,

2,87 g (20 mMol) Cu(I)Br, 1,27 g (20 mMol) Cu(0)-Pulver und 6,93 g (40 mMol) PMDETA in 40 ml Dioxan mit 6,24 g (10 mMol) Poly(ethylenglycol-400)-bis(2-brompropionat) umgesetzt. 5,7 g (67%) von Verbindung 105 werden als schwach weißes, festes Harz erhalten.

BEISPIEL A6 (Verbindung 106)

[0111] In Analogie zu Beispiel 1 werden 4,28 g (20 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethylhydroxy-piperidin-1-oxyl, 2,87 g (20 mMol) Cu(I)Br, 1,27 g (20 mMol) Cu(0)-Pulver und 6,93 g (40 mMol) PMDETA in 40 ml Dioxan mit 6,24 g (10 mMol) Poly(tetrahydrofuran-250)-bis(2-brompropionat) umgesetzt. 6,1 g (77%) von Verbindung 106 werden als schwach weißes, festes Harz erhalten.

BEISPIEL A7 (Verbindung 107)

[0112] In Analogie zu Beispiel A1 werden 3,21 g (15 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxy-piperidin-1-oxyl, 2,15 g (15 mMol) Cu(I)Br, 191 mg (3 mMol) Cu(0)-Pulver und 2,60 g (0,15 mMol) PMDETA in 15 ml Essigsäureethylester mit 2,69 g (5 mMol) Tris-(2'-brompropionyl)-1,1,1-trimethylolpropan (hergestellt gemäß WO 00/43344) für 20 h bei R.T. umgesetzt. 2,42 g (51%) von Verbindung 108 werden als ein weißes Pulver erhalten.

Elementaranalyse:

berechnet $C_{51}H_{95}N_3O_{12}$: C 65,01%, H 10,16%, N 4,46%; gefunden: C 63,69%, H 9,86%, N 4,40%.
Maldi-TOF-MS: M^+ : 942 (wie berechnet)

BEISPIEL A8 (Verbindung 108)

[0113] In Analogie zu Beispiel A1 werden 3,21 g (15 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxy-piperidin-1-oxyl, 2,15 g (15 mMol) Cu(I)Br, 191 mg (3 mMol) Cu(0)-Pulver und 2,60 g (15 mMol) PMDETA in 15 ml Essigsäureethylester mit 2,86 g (5 mMol) Tris-(2'-brompropionyl)phloroglucin (hergestellt gemäß WO 00/43344) für 18 h bei R.T. umgesetzt. 4,05 g (83%) von Verbindung 109 werden als ein weiß-oranges Pulver erhalten.

BEISPIEL A9 (Verbindung 109)

[0114] In Analogie zu Beispiel A1 werden 4,28 g (20 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethylhydroxy-piperidin-1-oxyl, 2,87 g (20 mMol) Cu(I)Br, 318 mg (5 mMol) Cu(0)-Pulver und 3,46 g (20 mMol) PMDETA in 15 ml Essigsäureethylester mit 3,38 g (5 mMol) Tetrakis-(2'-brompropionyl)pentaerythrit (hergestellt gemäß WO 00/43344) (20 h, R.T.) umgesetzt. 4,75 g (78%) von Verbindung 110 werden als ein weißes Pulver erhalten.

Elementaranalyse:

berechnet $C_{65}H_{120}N_4O_{16}$: C 64,38%, H 9,97%, N 4,62%; gefunden: C 63,75%, H 9,76%, N 4,49%.
Maldi-TOF-MS: M^+ : 1213 (wie berechnet)

BEISPIEL A10 (Verbindung 110)

[0115] In Analogie zu Beispiel A1 werden 2,57 g (12 mMol) 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-hydroxy-piperidin-1-oxyl, 1,18 g (12 mMol) Cu(I)Cl, 152 mg (2,4 mMol) Cu(0)-Pulver und 2,08 g (12 mMol) PMDETA in 15 ml Essigsäureethylester mit 1,45 g (2 mMol) Hexakis-(2'-chlorpropionyl)sorbit (hergestellt gemäß WO 00/43344) für 15 h bei R.T. umgesetzt. 3,0 g (84%) von Verbindung 111 werden als ein weißliches Pulver erhalten.

Elementaranalyse:

berechnet $C_{96}H_{176}N_6O_{24}$: C 64,11%, H 9,86%, N 4,67%; gefunden: C 63,20%, H 9,57%, N 4,25%.

BEISPIEL A11 (Verbindung 111)

[0116] In Analogie zu Beispiel A1 werden 3,06 g (12 mMol) 1-t-Butyl-3,3-diethyl-5,5-dimethylpiperazin-2-on-4-oxyl (hergestellt gemäß DE 19949352 A1, Beispiel B38), 1,72 g (12 mMol) Cu(I)Br, 0,76 g (12 mMol) Cu(0)-Pulver und 4,24 g (24 mMol) PMDETA in 25 ml Toluol mit 1,99 g (6 mMol) 1,2-Ethandiolbis(2-brompro-

pionat) umgesetzt. 1,96 g (48%) von Verbindung 111 werden als ein farbloses, harzartiges Produkt erhalten.

Elementaranalyse:

berechnet $C_{36}H_{66}N_4O_8$: C 63,31%, H 9,74%, N 8,20%; gefunden: C 63,09%, H 9,58%, N 7,77%.

BEISPIEL A112 (Verbindung 112)

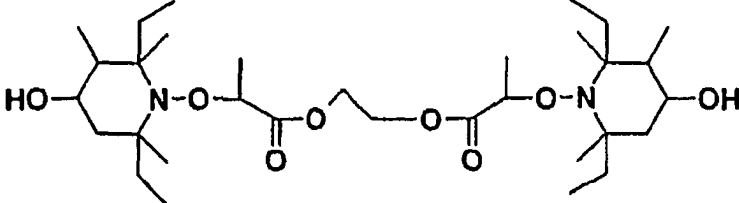
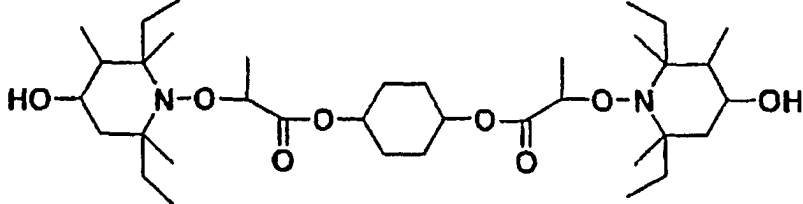
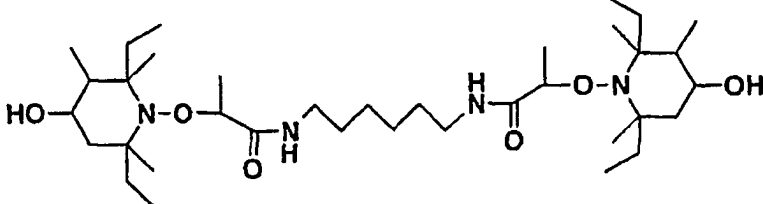
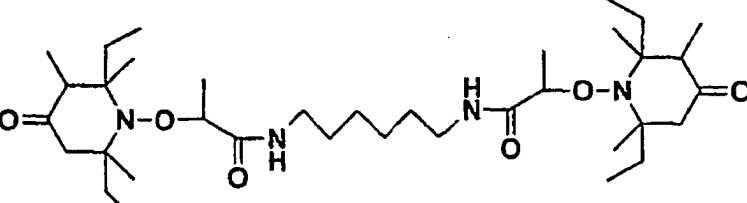
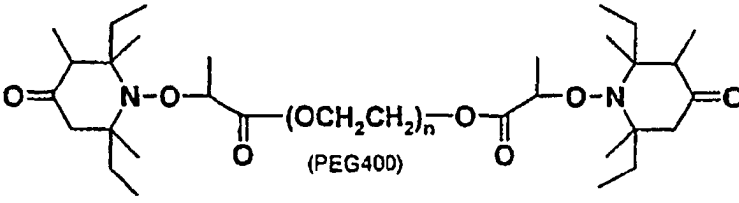
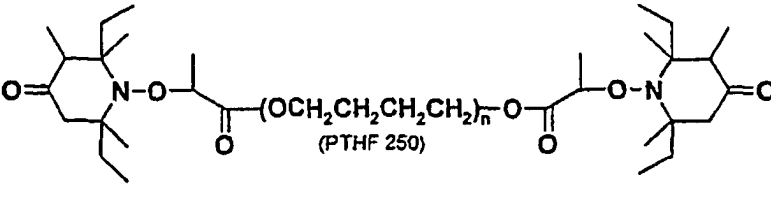
[0117] In Analogie zu Beispiel A1 werden 5,0 g (25 mMol) 3,3-Diethyl-5,5-dimethylmorpholin-2-on-4-oxyl (hergestellt gemäß DE 19949352 A1, Beispiel B8), 3,70 g (25 mMol) Cu(I)Br, 1,60 g (25 mMol) Cu(0)-Pulver und 8,84 g (50 mMol) PMDETA in 50 ml Toluol mit 4,15 g (12,5 mMol) 1,2-Ethandiolbis(2-brompropionat) umgesetzt. 6,57 g (92%) von Verbindung 112 werden als ein farbloses, harzartiges Produkt erhalten.

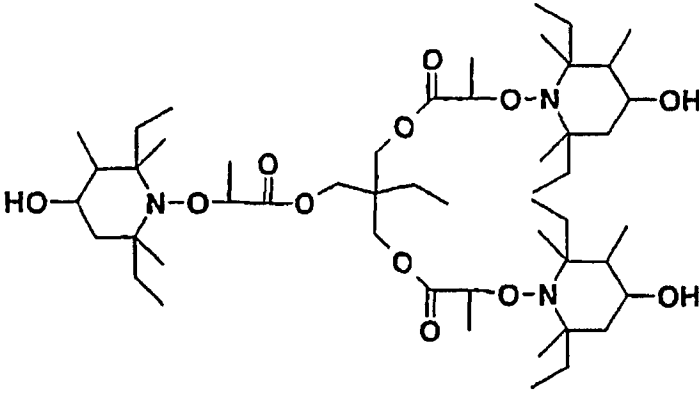
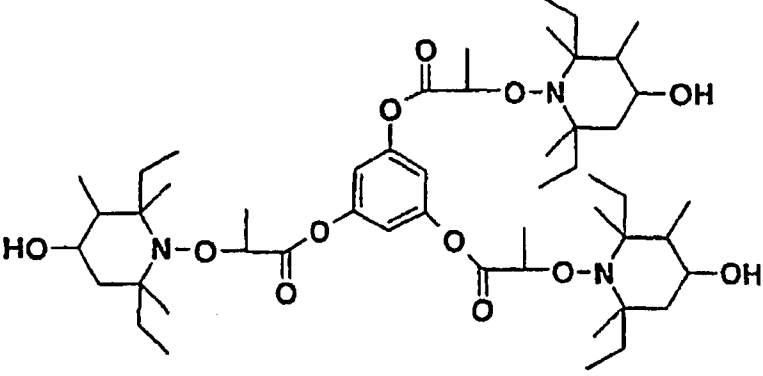
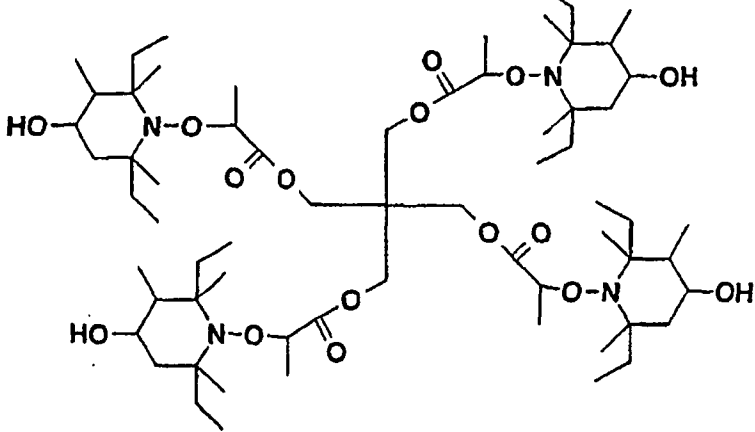
Elementaranalyse:

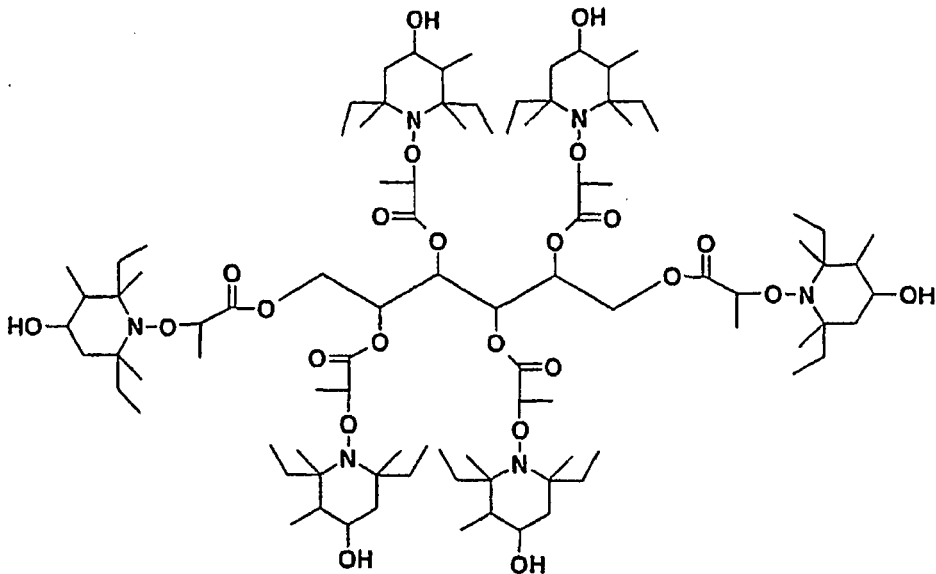
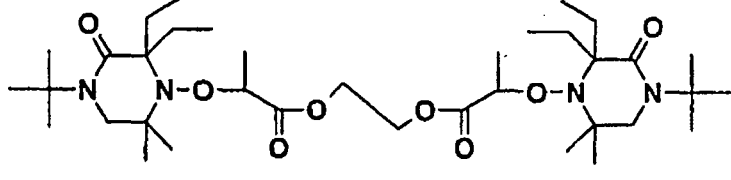
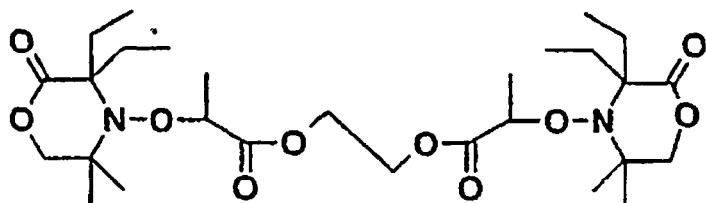
berechnet $C_{28}H_{48}N_2O_{10}$: C 58,72%, H 8,45%, N 4,89%; gefunden: C 58,98%, H 8,46%, N 4,78%.

[0118] Die Verbindungen werden in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1: hergestellte Verbindungen

Verbindung Nr.	Struktur
101	
102	
103	
104	
105	
106	

Verbin- dung Nr.	Struktur
107	 <p>Chemical structure 107: A central carbon atom is bonded to two ethyl groups and two ester groups. Each ester group is connected to a nitrogen atom of a 1,3-dimethyl-2-hydroxy-6-ethylpiperidine ring. The nitrogen atoms are also bonded to a methyl group and a hydroxyl group.</p>
108	 <p>Chemical structure 108: A central carbon atom is bonded to two ethyl groups and two ester groups. Each ester group is connected to a nitrogen atom of a 1,3-dimethyl-2-hydroxy-6-ethylpiperidine ring. The nitrogen atoms are also bonded to a methyl group and a hydroxyl group. The two ester groups are also connected to a central benzene ring at the para positions.</p>
109	 <p>Chemical structure 109: A central carbon atom is bonded to two ethyl groups and two ester groups. Each ester group is connected to a nitrogen atom of a 1,3-dimethyl-2-hydroxy-6-ethylpiperidine ring. The nitrogen atoms are also bonded to a methyl group and a hydroxyl group. The two ester groups are also connected to a central carbon atom, which is also bonded to two ethyl groups.</p>

Verbindung Nr.	Struktur
110	
111	
112	

B) POLYMERISATIONSBEISPIELE

POLYMERISATIONSBEISPIELE IN STYROL

Allgemeine Anmerkungen:

[0119] Styrol und die anderen Monomere werden über eine Vigreux-Kolonne unter Vakuum, kurz bevor sie verwendet werden, destilliert.

[0120] Um Sauerstoff zu entfernen, werden alle Polymerisationsreaktionsgemische vor der Polymerisation mit Argon gespült und unter Vakuum durch Anwenden eines Gefrier-Auftau-Zyklus evakuiert. Die Reaktionsgemische werden dann unter Argonatmosphäre polymerisiert.

[0121] Am Beginn der Polymerisationsreaktion werden alle Ausgangsmaterialien homogen gelöst.

[0122] Der Umsatz wird durch Entfernen von nicht umgesetzten Monomeren aus dem Polymer in einem Vakuumofen bei 70°C und 0,01 Torr für mindestens 24 Stunden, Wägen des verbleibenden Polymers und Subtrahieren des Gewichts von dem Starter, bestimmt.

[0123] Die Charakterisierung der Polymere wird durch GPC (Gel-Permeations-Chromatographie) ausgeführt.

[0124] GPC: Wird ausgeführt unter Verwendung von RHEOS 4000 von FLUR INSTRUMENTS. Tetrahydrofuran (THF) wird als ein Lösungsmittel verwendet und wird bei 1 ml/min gepumpt. Zwei Chromatographiesäulen werden in Reihe gestellt: Typ PI-Gel 5 µm gemischtes-C von POLYMER INSTRUMENTS, Shropshire, GB. Die Messungen werden bei 40°C ausgeführt. Die Säulen werden mit Nieder-Polydispersitäts-Polystyrolen mit Mn von 200 bis 2 000 000 Dalton geeicht. Der Nachweis wird unter Verwendung von RI-Detektor oder UV-Detektor bei 30°C ausgeführt.

BEISPIEL 31: Polymerisation von Styrol mit 0,5 Mol% Verbindung 102 (Tabelle 1) bei 130°C

[0125] In einem 100 ml-Schlenck-Kolben, ausgestattet mit Magnetrührer, werden 0,972 g (1,48 mMol) von Verbindung 102 und 30,9 g (297 mMol) Styrol vermischt und entgast. Die erhaltene, klare Lösung wird unter Argon bei 130°C gerührt und die Polymerisation wird innerhalb 6 h ausgeführt; das Reaktionsgemisch wird dann auf Raumtemperatur gekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfung unter Hochvakuum bei 70°C entfernt. 21,8 g (70,6%) des Anfangsmonomers haben reagiert. Ein leicht gelber Feststoff wird erhalten.

Mn = 13780, Mw = 17360, PD = 1,26

BEISPIEL 32: Polymerisation von Styrol mit 0,5 Mol% von Verbindung 103 (Tabelle 1) bei 130°C

[0126] In einem 100 ml-Schlenck-Kolben, ausgestattet mit Magnetrührer, werden 0,974 g (1,49 mMol) von Verbindung 103 und 31,0 g (297 mMol) Styrol vermischt und entgast. Die erhaltene klare Lösung wird unter Argon bei 130°C gerührt und die Polymerisation wird während 6 h ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf RT gekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfung unter Hochvakuum bei 70°C entfernt. 22,7 g (73,4%) des Anfangsmonomers haben reagiert. Ein weißer Feststoff wird erhalten.

Mn = 1520, Mw = 23980, PD = 1,58

BEISPIEL 33: Polymerisation von Styrol mit 0,5 Mol% von Verbindung 104 (Tabelle 1) bei 130°C

[0127] In einem 100 ml-Schlenck-Kolben, ausgestattet mit Magnetrührer, werden 0,525 g (0,81 mMol) von Verbindung 104 und 16,8 g (161 mMol) Styrol vermischt und entgast. Die erhaltene klare Lösung wird unter Argon bei 130°C gerührt und die Polymerisation wird während 6 h ausgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf RT gekühlt. Das verbleibende Monomer wird durch Verdampfung unter Hochvakuum bei 70°C entfernt. 13,1 g (78,1%) des Anfangsmonomers haben reagiert. Ein weißer Feststoff wird erhalten.

Mn = 17420, Mw = 25550, PD = 1,47

POLYMERISATIONSBEISPIELE IN ACRYLATEN

BEISPIEL 34: Polymerisation von n-BuA mit Verbindung 102 (Tabelle 1)

[0128] Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,383 g (0,59 mMol) von Verbindung 102 und 10 g (78 mMol) Acrylsäure-n-butylester beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,9 g (79%) des Monomers haben reagiert und eine gelbe, trübe, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 11000, Mw = 15070, Polydispersitätsindex = 1,37

BEISPIEL B5: Polymerisation von n-BuA mit Verbindung 103 (Tabelle 1)

[0129] Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,383 g (0,59 mMol) von Verbindung 103 und 10 g (78 mMol) Acrylsäure-n-butylester beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,9 g (79%) des Monomers haben reagiert und eine gelbe, viskose Flüssigkeit wird erhalten.

GPC: Mn = 11650, Mw = 17475, Polydispersitätsindex = 1,5

BEISPIEL B6: Polymerisation von n-BuA mit Verbindung 111

[0130] Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,403 g (0,59 mMol) von Verbindung 111 und 10 g (78 mMol) Acrylsäure-n-butylester beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf

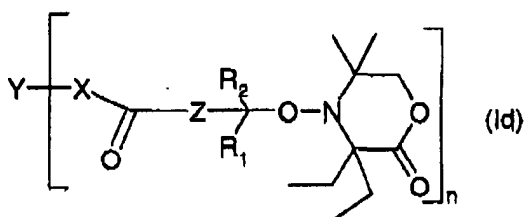
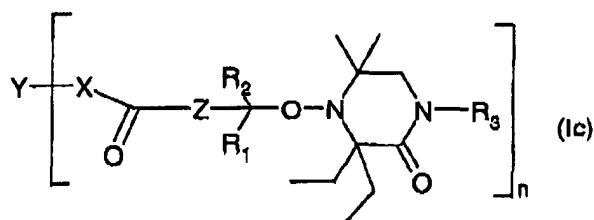
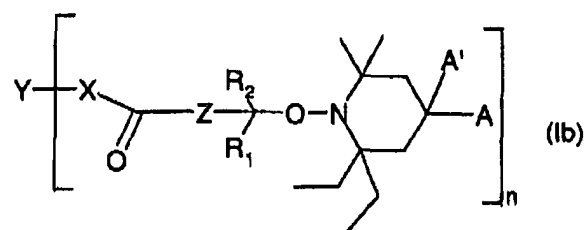
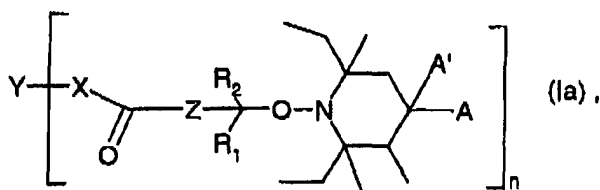
60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,2 g (72%) des Monomers haben reagiert und eine gelbe, viskose Flüssigkeit wird erhalten.
 GPC: Mn = 9710, Mw = 12050, Polydispersitätsindex PD = 1,24

BEISPIEL B7: Polymerisation von n-BuA mit Verbindung 112

[0131] Ein Dreihals-Rundkolben, ausgestattet mit Thermometer, Kühler und Magnetrührer, wird mit 0,338 g (0,59 mMol) von Verbindung 112 und 10 g (78 mMol) Acrylsäure-n-butylester beschickt und entgast. Die klare Lösung wird dann unter Argon auf 145°C erhitzt. Das Gemisch wird 5 Stunden bei 145°C gerührt und dann auf 60°C gekühlt und das verbleibende Monomer wird unter Hochvakuum verdampft. 7,8 g (78%) des Monomers haben reagiert und eine gelbe, viskose Flüssigkeit wird erhalten.
 GPC: Mn = 9890, Mw = 12960, Polydispersitätsindex PD = 1,31

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id



worin

n eine Zahl von 2 bis 20 ist;

R₃ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit OH, Halogen, C₁-C₈-Alkoxy oder C₁-C₈-Alkyl substituiert ist, darstellt;

X O oder NR₄ darstellt; worin R₄ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellt;

Z eine direkte Bindung darstellt;

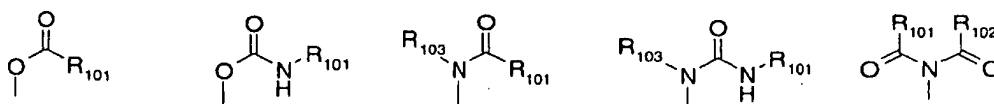
R₁ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellt; und

R₂ C₁-C₁₈-Alkyl darstellt;

A und A' zusammen =O darstellen; oder

A' Wasserstoff darstellt und

A Wasserstoff, OH, OR₁₀₀, NHR₁₀₀, NR₁₀₀R₁₀₃ oder eine Gruppe



darstellt,

worin R_{100} , R_{101} , R_{102} und R_{103} unabhängig Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen; oder A O - Y_1 darstellt und A' O - Y_2 darstellt, unter Bildung einer Ketalstruktur in der 4-Position; wobei Y_1 und Y_2 unabhängig C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen; oder Y_1 und Y_2 zusammen eine der zweiwertigen Gruppen $-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$, $CH(R_{301})-CH_2-C(R_{302})(R_{303})-$, $-CH(R_{302})-CH_2-C(R_{301})(R_{303})-$, $-CH_2-C(R_{301})(R_{302})-CH(R_{303})-$ oder $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ bilden, worin R_{301} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder COO -(C_1 - C_{12})-Alkyl darstellt; und R_{302} und R_{303} unabhängig Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder COO -(C_1 - C_{12})-Alkyl darstellen; Y einen von einem Polyol oder einem Polyamin mit 2 bis 20 Gruppen $-OH$ oder $-NR_5H$ abgeleiteten Rest darstellt, wobei R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl darstellt.

2. Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id nach Anspruch 1, worin Y ein aliphatisches Polyol darstellt.

3. Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id nach Anspruch 1, worin n eine Zahl von 2–10 ist.

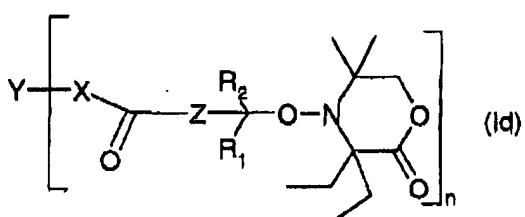
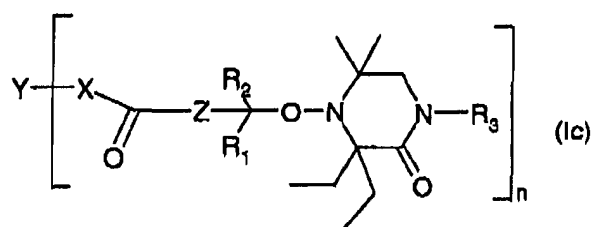
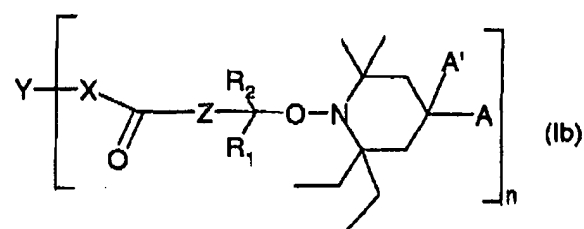
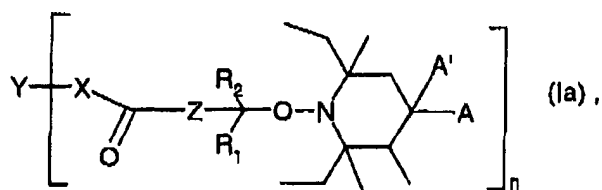
4. Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id nach Anspruch 3, worin n eine Zahl von 2–6 ist.

5. Verbindung der Formel Ia oder Ib nach Anspruch 1.

6. Polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend

a) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder Oligomer und

b) eine Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id oder ein Gemisch davon,



worin

n eine Zahl von 2 bis 20 ist;

X O oder NR_4 darstellt, worin R_4 Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellt;

Z eine direkte Bindung darstellt;

R_1 Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellt;

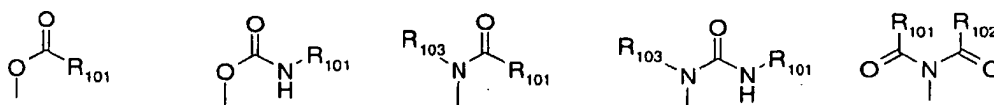
R_2 C_1 - C_{18} -Alkyl darstellt;

R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkyl, das mit OH substituiert ist, oder Phenyl, das unsubstituiert oder mit OH, Halogen, C_1 - C_8 -Alkoxy oder C_1 - C_8 -Alkyl substituiert ist, darstellt;

A und A' zusammen =O darstellen; oder

A' Wasserstoff darstellt und

A Wasserstoff, OH, OR_{100} , NHR_{100} , $\text{NR}_{100}\text{R}_{103}$ oder eine Gruppe



darstellt,

worin R_{100} , R_{101} , R_{102} und R_{103} unabhängig Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen; oder

A O- Y_1 darstellt und A' O- Y_2 darstellt, unter Bildung einer Ketalstruktur in der 4-Position; wobei

Y_1 und Y_2 unabhängig C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen; oder

Y_1 und Y_2 zusammen eine der zweiwertigen Gruppen $-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})-\text{CH}(\text{R}_{303})-$, $\text{CH}(\text{R}_{301})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{302})(\text{R}_{303})-$, $-\text{CH}(\text{R}_{302})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{303})-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_{301})(\text{R}_{302})-\text{CH}(\text{R}_{303})-$, oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ bilden, worin

R_{301} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder $\text{COO}-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkyl darstellt; und

R_{302} und R_{303} unabhängig Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder $\text{COO}-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkyl darstellen;

Y einen von einem Polyol oder einem Polyamin mit 2 bis 20 Gruppen $-\text{OH}$ oder $-\text{NR}_5\text{H}$ abgeleiteten Rest darstellt,

wobei R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl darstellt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer 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, (Meth)acrylnitrilen, (Alkyl)acrylamiden, Vinylhalogeniden oder Vinylidenhalogeniden, ausgewählt ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die ethylenisch ungesättigten Monomere Ethylen, Propylen, n-Butylen, 1-Butylen, Isopren, 1,3-Butadien, α - C_5 - C_{18} -Alken, Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$ darstellen, worin R_a Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt, R_b NH_2 , $\text{O}^-(\text{Me}^+)$, Glycidyl, unsubstituiertes C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_2 - C_{100} -Alkoxy, unterbrochen durch mindestens ein N- und/oder O-Atom, oder Hydroxy-substituiertes C_1 - C_{18} -Alkoxy, unsubstituiertes C_1 - C_{18} -Alkylamino, Di(C_1 - C_{18} -alkyl)amino, Hydroxysubstituiertes C_1 - C_{18} -Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C_1 - 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;

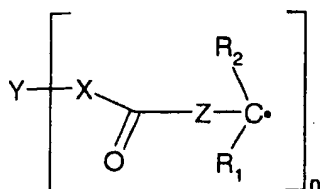
An^- ein Anion von einer einwertigen organischen oder anorganischen Säure darstellt;

Me ein einwertiges Metallatom oder das Ammoniumion darstellt,

Z Sauerstoff oder Schwefel darstellt.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id in einer Menge von 0,01 Mol% bis 20 Mol% vorliegt.

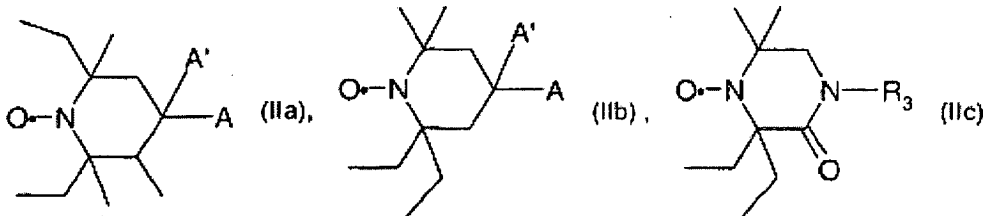
10. Verfahren zur Herstellung eines Oligomers, eines Co-Oligomers, eines Polymers oder eines Copolymers (Block oder statistisch) durch radikalische Polymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das (Co)polymerisieren des Monomers oder der Monomeren/Oligomeren in Gegenwart einer Starterverbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id nach Anspruch 1 unter Reaktionsbedingungen umfasst, die in der Lage sind, die Spaltung der O-C-Bindung zu bewirken, um zwei freie Radikale zu bilden, wobei das Radikal



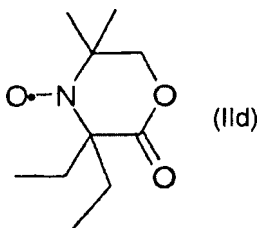
die Polymerisation starten kann.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Spaltung der O-C-Bindung durch Erhitzen bewirkt wird und bei einer Temperatur zwischen 50°C und 160°C stattfindet.

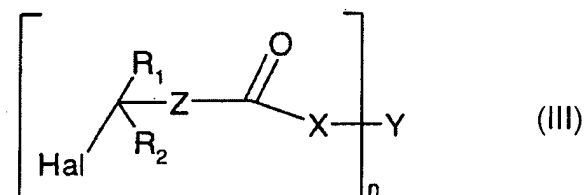
12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id, das die Schritte umfasst von a) Umsetzen einer Verbindung der Formel IIa, IIb, IIc oder IId



oder



mit einer Verbindung der Formel III



die eine radikalisch übertragbare Gruppe Hal aufweist, mit einem Übergangsmetall oder einer Übergangsmetallverbindung in Abwesenheit von Sauerstoff; wobei die Substituenten wie in Anspruch 1 definiert sind;

b) Unterziehen des Reaktionsgemisches einem Reduktionsschritt;

c) Waschen des erhaltenen Gemisches mit einer wässrigen Säurelösung und Isolieren des Produkts.

13. Verwendung einer Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id nach Anspruch 1 für die gesteuerte radikalische (Co)polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen