



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 342 374**

(51) Int. Cl.:
C08F 293/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03722569 .5**
(96) Fecha de presentación : **29.04.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1501881**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2005**

(54) Título: **Polímeros producidos mediante técnica de polimerización por radicales por transferencia de átomos con grupos terminales estructuralmente modificados.**

(30) Prioridad: **08.05.2002 EP 02405377**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2010

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Camenzind, Hugo;**
Dubs, Paul;
Hänggi, Peter;
Martin, Roger;
Mühlebach, Andreas y
Rime, François

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 342 374 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros producidos mediante técnica de polimerización por radicales por transferencia de átomos con grupos terminales estructuralmente modificados.

La presente invención se relaciona con un copolímero de bloque preparado mediante ATRP, en donde el grupo terminal de la cadena polímero se modifica estructuralmente con el grupo funcionalmente efectivo de un lubricante o aditivo de polímero, con una composición que comprende el copolímero de bloque estructuralmente modificado y una composición de la materia objeto con degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz; con un proceso para preparar el copolímero de bloque modificado, y con el uso del copolímero de bloque modificado como un lubricante o aditivo de polímero.

Los lubricantes o aditivos de polímero, tales como estabilizadores contra la degradación oxidativa o térmica, agentes antidesgaste o de presión extrema o inhibidores de corrosión, se agregan en bajas concentraciones para mejorar las propiedades de los materiales base. Particularmente son deseables los aditivos "libres de metal" o composiciones aditivas que enfoquen las buenas propiedades oxidativas y antidesgaste de los dialquilditiofosfatos de zinc utilizados hasta ahora.

Se ha encontrado ventajoso utilizar aditivos con un alto peso molecular debido a su baja volatilidad a temperatura elevadas y baja extractabilidad en contacto con agua o otros disolventes. Son de interés los pesos moleculares en el rango de 500 a 50000, especialmente 1000 a 10 000.

Se han hecho varios intentos para incrementar el peso molecular de los lubricantes o aditivos de polímero. La patente estadounidense 5,116,523 describe aductos de azufre de poli- α -olefinas. Cuando se preparan utilizando mezclas poliméricas de composiciones lubricantes de sulfuros, disulfuros o polisulfuros aquellas son libres de dialquilditiofosfatos de zinc.

Patente estadounidense 5,274,102 describe copolímeros de olefinas, ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados y compuestos glicil olefínicos estructuralmente modificados con nitrógeno reactivo glicílico; compuestos de oxígeno, fósforo y/o azufre, por ejemplo con ácido dialquilditiofosfórico, ácido dialquilsulfónico, dimercaptotiadiazol o carbazol. Estos compuestos poliméricos son activos como agentes antidesgaste.

La patente estadounidense 5,472,627 describe co- o terpolímeros injertados con ácido carboxílicos olefínicos o anhídridos de ácido e imidatados con aminotiadiazoles. Estos aditivos poliméricos son activos como mejoradores de viscosidad, antioxidantes, dispersantes o agentes antidesgaste.

La EP-A-673 943 describe productos de adición de ácido ditiofosfórico libres de metal de hidrocarburos mono- o policíclicos mono- o poliinsaturados y ácidos alquil ditiofosfóricos o ácido alquil/aril ditiofosfóricos. Estos compuestos monoméricos funcionalizados de fósforo y azufre son efectivos como antioxidantes y agentes antidesgaste.

Muchos métodos diferentes bien establecidos están disponibles para preparar polímeros, pero la mayoría de métodos son desventajosos. Las reacciones de recombinación no controlables de los radicales iniciadores pueden ocurrir posterior a su formación con el efecto que se producen proporciones variables entre los radicales iniciadores y los radicales libres estables. Por consiguiente, en algunos casos existe un control ineficiente del proceso de polimerización, que tiene el efecto de que se obtienen polímeros de un amplio rango de peso molecular que se extiende mucho más allá de los rangos de peso molecular preferidos mencionados anteriormente.

La polimerización de transferencia de grupo (GTP) es un método bien establecido para producir copolímeros de bloque A-B de estructuras definidas a partir de monómeros de metacrilato. A pesar de su amplia aplicabilidad y utilidad el método GTP todavía tiene varios inconvenientes. Los iniciadores de polimerización utilizados en este método, tales como los silil cetén acetales descritos en patente estadounidense 4,656,226, por ejemplo 1-trimetilsililoxi-1-isobutoxi-2-metilpropeno, son difíciles de preparar en una síntesis de multietapa y son altamente reactivos. Para ello es necesario el uso de reactivos cuidadosamente purificados y secados, que limitan este método en aplicaciones industriales que operan a gran escala.

La WO 96/30421 describe un proceso de polimerización "viva" o controlado de polímeros etilénicamente insaturados, tales como estireno o (met) acrilatos, al emplear el método de Polimerización por radical de Transferencia de Átomo (ATRP). Este método produce homopolímeros y copolímeros oligoméricos definidos, que incluyen copolímeros de bloque. Se utilizan los iniciadores que generan átomos radicales, tales como-Cl, en la presencia de un sistema redox de metales de transición de diferentes estados de oxidación, por ejemplo Cu(I) y Cu(II), proporcionando polimerización por radical controlada o "viviente".

Un inconveniente general de este método de la técnica anterior se ve en el hecho de que las cadenas de polímero preparadas mediante ATRP contienen halógeno como un grupo terminal que se ha transferido del iniciador de polimerización.

Generalmente no se desea el contenido de halógeno en polímeros, debido a que el haluro de hidrógeno se puede eliminar a altas temperaturas, especialmente por encima de 150°C. Después se forma un enlace doble sensible a las reacciones con oxígeno atmosférico, que disminuye la resistencia antioxidativa del polímero. Más aún, el haluro de hidrógeno liberado del polímero también puede reaccionar con otros grupos funcionales presentes en el polímero, tales como los grupos éster presentes en acrilatos. Dependiendo del tipo del polímero, también se puede liberar cloro en la forma de un radical libre que puede iniciar reacciones en cadena indeseables en la estructura del polímero.

La WO 99/54365 describe polímeros preparados mediante ATRP que se deshalogenan *in situ* después de la etapa de polimerización ATRP mediante la adición de un enlace doble que contiene el compuesto con capacidad de polimerización limitada. La transferencia de haluro de hidrógeno posterior genera un enlace doble C-C en el extremo de la cadena.

La WO 00/18807 describe el reemplazo efectivo del halógeno terminal en los polímeros preparados mediante ATRP por las especies de radical libre R'R''NO, que pueden tener una cadena abierta o estructura cíclica.

Se ha encontrado de forma sorprendente que se obtienen lubricantes o aditivos de polímero de peso molecular incrementado, baja volatilidad, baja extractabilidad en agua y bajo halógeno residual al reemplazar los átomos de halógeno terminales en los polímeros obtenidos mediante ATRP con el grupo efectivo funcional de un lubricante o aditivo de polímero. Los aditivos de polímero ATRP funcionales o multifuncionales se obtienen con un contenido de halógeno residual por debajo de 200 o aún por debajo de 100 ppm.

Por lo tanto, la presente invención se relaciona con un compuesto polimérico de acuerdo con la reivindicación 1.

Los términos y definiciones utilizados en la descripción de la presente invención preferiblemente tienen los siguientes significados:

La fórmula I comprende cualquier compuesto polimérico en donde el menor número total de unidades de repetición A y B es dos. La fórmula I comprende compuestos poliméricos de bajo peso molecular, tales como oligómeros o co-oligómeros, o homopolímeros y copolímeros de mayor peso molecular, por ejemplo copolímeros de bloque, multibloque o gradiente así como también copolímeros caracterizados por una disposición aleatoria, hiper-ramificada, en forma de estrella o dendrítica de las unidades de polímero.

El término monómeros polimerizables etilénicamente insaturados aplica a compuestos monoméricos caracterizados por la presencia del grupo >C=C< que son polimerizables mediante métodos conocidos, tales como polimerización "viviente" o controlada o convencional. La polimerización "viviente" o controlada se define como un proceso en donde la polimerización se inicia a partir de un fragmento iniciador que agrega monómeros mediante reacciones de poliadición radical bajo condiciones que suprimen las reacciones colaterales indeseables, tales como transferencia de radical a disolvente, terminación bimolecular o denominado desproporción. La supresión de estas reacciones colaterales se efectúa a tal grado que permite la formación de un copolímero de bloque mediante la adición posterior de diferentes monómeros. El método de polimerización viviente se describe en la Especificación de Patente estadounidense No. 4,581,429.

En el polímero estructuralmente modificado de la fórmula (I) el grupo X representa el fragmento iniciador de polimerización de un iniciador de polimerización de la fórmula



en donde

X representa el fragmento de un iniciador de polimerización capaz de iniciar polimerización de monómeros etilénicamente insaturados mediante Polimerización por radical de Transferencia de Átomo (ATRP) en la presencia de un catalizador capaz de activar la polimerización por radical controlada mediante ATRP;

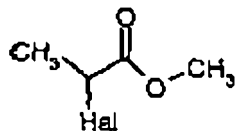
Y' representa a grupo o átomo radicalmente transferible ($\cdot Y'$); y

M representa un número de uno a seis.

Un iniciador de polimerización adecuado es capaz de iniciar Polimerización por radical de Transferencia de Átomo de los fragmentos A y B. La polimerización posteriormente procede mediante un mecanismo de reacción conocido bajo el término ATRP o métodos relacionados. Los iniciadores de polimerización adecuados que contienen el grupo o átomo radicalmente transferible $\bullet Y'$ se describen en la WO 96/30421 y WO 98/01480. Un grupo o átomo radicalmente transferible preferido $\bullet Y'$ es $\bullet Cl$ o $\bullet Br$, que se divide como un radical de la molécula iniciadora y que se puede reemplazar posteriormente después de polimerización como un grupo saliente. El índice m es uno si un grupo Y', por

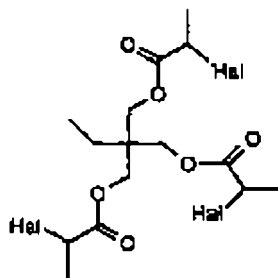
ES 2 342 374 T3

ejemplo cloro o bromo, está presente en la molécula iniciadora (II). Una molécula iniciadora representativa (II) en donde m es uno, es un compuesto de la fórmula

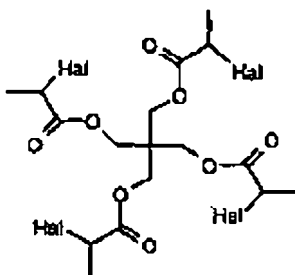


en donde Hal representa cloro o bromo.

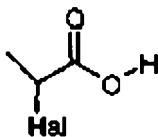
Una molécula iniciadora representativa, en donde m es el numeral tres, es un compuesto “en forma de estrella” o “tipo ave” de la fórmula



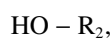
Y una molécula iniciadora representativa, en donde m es el numeral cuatro, es un compuesto “en forma de estrella” de la fórmula



En las fórmulas anteriores Hal representa cloro o bromo. Estas moléculas iniciadoras se preparan mediante la reacción de un derivado funcional reactivo de ácido α -halógeno carboxílico de la fórmula



por ejemplo el cloruro o bromuro de ácido de este compuesto, con un alcohol de la fórmula



en donde R_2 juntos con el grupo OH representan un trihidroxi alcohol ramificado, por ejemplo 1,1,1-(tris-hidroxi-metil)propano o a branched tetrahidroxi alcohol, por ejemplo pentaeritritol. Las moléculas iniciadoras, en donde m es el numeral cinco o seis, se pueden obtener a partir de alcoholes polihídricos que tienen cinco o seis grupos hidroxilo, por ejemplo xilitol ($m = 5$) o sorbitol o manitol ($m = 6$). La preparación de moléculas iniciadoras, en donde m representa un numeral de tres a seis, se describe en la WO 00/043344.

ES 2 342 374 T3

El uso de iniciadores (II) en donde m representa uno y un grupo transferible Y' se presenta por fragmento iniciador X, genera polímeros lineales (I). Los iniciadores de polimerización en donde m es mayor de uno, generan polímeros ramificados (I), en donde las "ramificaciones" de polímero individual se ligan juntas en el fragmento iniciador X. Los polímeros ramificados (I) se pueden obtener a partir de los iniciadores "en forma de estrella" de las fórmulas anteriores.

Un iniciador de polimerización preferido (II), que genera polímeros lineales o copolímeros de bloque, en donde m representa uno, se selecciona del grupo que consiste de haluros de alquilo C₁-C₈, haluros de aralquilo C₆-C₁₅, ésteres de haloalquilo C₂-C₈, cloruros de areno sulfonilo, α -halo alcano nitrilos, α -haloacrilatos y halolactonas.

Iniciadores específicos (II) se seleccionan del grupo que consiste de α, α' -dicloro- o α, α' -dibromoxileno, cloruro p-toluenosulfonilo (PTS), hexakis-(α -cloro- o α -bromometil)-benceno, cloruro o bromuro de 1-fenetilo, metilo o etil 2-cloro- o 2-bromopropionato, metilo o etil-2-bromo- o 2-clorooisobutirato, y el ácido 2-cloro o 2-bromopropiónico correspondiente, ácido 2-cloro- o 2-bromoisobutírico, cloro- o bromoacetoniitrilo, 2-cloro- o 2-bromopropioniitrilo, α -bromobenzacetoniitrilo, α -bromo- γ -butirolactona (= 2-bromo-dihidro-2(3H)-furanona) y los iniciadores derivados de 1,1,1-(tris-hidroximetil) propano y pentaeritritol de las fórmulas anteriormente.

En el compuesto polimérico (I) los bloques de polímero A y B se componen de unidades de repetición de monómeros etilénicamente insaturados adecuados para el método de polimerización viviente o controlada. En una realización alternativa los bloques de polímero A o B o A y B se componen adicionalmente de unidades de repetición de monómeros etilénicamente insaturados sustituidos con grupos básicos y ácidos.

Monómeros etilénicamente insaturados representativos como unidades de repetición en los bloques de polímero A y B se seleccionan del grupo que consiste de estirenos, ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de arilo C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de ariloxi C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de hidroxialquilo C₂-C₆ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de polihidroxialquilo C₃-C₆ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de (alquilo C₁-C₄)₃sililoxi-alquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de (alquilo C₁-C₄)₃silil-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de heterociclil-alquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico que tienen grupos de éster de poli-alquilenglicol C₂-C₄, en donde los grupos éster se pueden sustituir con grupos alcoxi C₁-C₂₄, amidas de ácido metacrílico y acrílico, (alquilo C₁-C₄)₁₋₂amida de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, acriloniitrilo, ésteres de ácido maleico o ácido fumárico, maleinimida y maleinimidias N-sustituidas.

En una realización preferida uno de los bloques de polímero A y B se compone esencialmente de unidades de repetición de monómeros etilénicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste de estirenos, ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácido metacrílico y acrílico, ésteres de hidroxialquilo C₂-C₆ de ácido metacrílico y acrílico, ésteres de dihidroxialquilo C₃-C₄ de ácido metacrílico y acrílico y ésteres de ácido metacrílico y acrílico que tienen grupos de éster de poli-alquilenglicol C₂-C₄, en donde los grupos éster se pueden sustituir con grupos alcoxi C₁-C₂₄.

Los estirenos adecuados se pueden sustituir en el grupo fenilo por uno a tres sustituyentes adicionales seleccionados del grupo que consiste de hidroxialcoxi C₁-C₄, por ejemplo metoxi o etoxi, halógeno, por ejemplo cloro, y alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo.

Los ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácido metacrílico o acrílico son ésteres de ácido metacrílico o ácido acrílico esterificados por metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, neopentilo, 2-etilhexilo, isobornilo, isodecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

Los ésteres de arilo C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico representativos son ésteres de ácido metacrílico o ácido acrílico esterificados por bencilo, 2-feniletilo, 1- o 2-naftilmetilo o 2-(1- o 2-naftil)-etilo. Los grupos fenilo o naftilo se pueden sustituir adicionalmente con uno a tres sustituyentes adicionales seleccionados del grupo que consiste de hidroxialcoxi C₁-C₄, por ejemplo metoxi o etoxi, halógeno, por ejemplo cloro, y alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo o metilo.

Los ésteres de ariloxi C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico representativos son ésteres de ácido metacrílico o ácido acrílico esterificados por 2-fenoxietilo o 2-benciloxietilo.

Los ésteres de hidroxialquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico son ésteres de 2-hidroxietilo ácido metacrílico o acrílico (HEA, HEMA) o éster de 2-hidroxipropilo de ácido metacrílico o acrílico (HPA, HPMA).

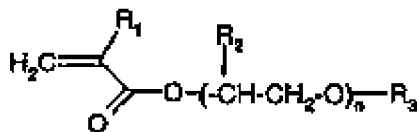
Los ésteres de polihidroxialquilo C₃-C₆ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico representativos son ácido metacrílico o acrílico esterificados por etilenglicol o glicerol.

Los ésteres de sililoxi-alquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílicos representativos son ésteres de 2-trimetilsililoxietilo de ácido metacrílico o ácido acrílico (TMS-HEA, TMS-HEMA).

Los ésteres de (alquilo C₁-C₄)₃silil-alquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ o ácido acrílico representativos son ésteres de 2-trimetilsililetilo de ácido metacrílico o ácido acrílico o ésteres de 3-trimetilsilil-n-propilo de ácido metacrílico o ácido acrílico.

ES 2 342 374 T3

Los ésteres de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico representativos que tienen grupos de éster de poli-alquilenglicol C₂-C₄, en donde los grupos éster se pueden sustituir con grupos alcoxi C₁-C₂₄ se ilustran por la fórmula dada adelante:



en donde

n representa un numeral de uno a 100;

R₁ y R₂ independientemente del otro representan hidrógeno o metilo; y

R₃ representa alquilo C₁-C₂₄, por ejemplo metilo, etilo, n- o isopropilo, n-, iso-, o terc-butilo, n- o neopentilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, o representa aril-alquilo C₁-C₂₄, por ejemplo bencilo o fenil-n-nonilo, así como también alquilarilo C₁-C₂₄ o alquilarilo C₁-C₂₄-alquilo C₁-C₂₄.

Los ésteres de heterocicilil-alquilo C₂ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y ácido acrílico representativos son ésteres de 2-(N-morfolinilo, 2-piridilo, 1-imidazolilo, 2-oxo-1-pirrolidinilo, 4-metilpiperidin-1-ilo o 2-oxoimidazolidin-1-il)-etil de ácido metacrílico o ácido acrílico.

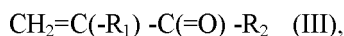
Los ésteres de ácido alquilacrílico C₁-C₄ representativos tienen grupos de éster de poli-alquilenglicol C₂-C₄ en donde los grupos éster se pueden sustituir con grupos alcoxi C₁-C₂₄, son ésteres de ácido metacrílico o ácido acrílico de decanol etoxilado o lauril o estearil alcohol etoxilado, en donde el grado de etoxilación, según se expresa por el índice n en la fórmula anterior, está típicamente en el rango de 5 a 30.

Las (alquilo C₁-C₄)₁₋₂amidas de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico son N-metil, N,N-dimetil, N-etil o N,N-dietil amida de ácido metacrílico o ácido acrílico.

Los ésteres de ácido maleico o ácido fumárico representativos son los ésteres de alquilo C₁-C₂₄, por ejemplo los ésteres de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, neopentilo, 2-etilhexilo, isobornilo, isodecilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo, los ésteres de arilo C₆-C₁₁, por ejemplo ésteres de fenilo o naftilo, o los ésteres de arilo C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄, por ejemplo ésteres de bencilo o 2-fenetilo. Los grupos fenilo o naftilo se pueden sustituir adicionalmente con uno a tres sustituyentes adicionales seleccionados del grupo que consiste de hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, por ejemplo metoxi o etoxi, halógeno, por ejemplo cloro, y alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo.

Las maleinimidas N-sustituídas representativas son las N-alquilo C₁-C₄, por ejemplo N-metilo o N-etilo, o N-arilo, por ejemplo maleinimidas N-fenil sustituidas.

En una realización alternativa los bloques de polímero A o B o A y B contienen unidades de repetición de monómeros etilénicamente insaturados sustituidos con grupos básicos. Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados sustituidos con un grupo básico se representan por compuestos de la fórmula



en donde

R₁ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄; y

R₂ representa un sustituyente básico seleccionado del grupo que consiste de amino-alcoxi C₂-C₁₈, alquilamino C₁-C₄-alcoxi C₂-C₁₈, di-alquilamino C₁-C₄-alcoxi C₂-C₁₈, hidroxil-alquilamino C₂-C₄-alcoxi C₂-C₁₈ y alquilo C₁-C₄-(hidroxil-alquilo C₂-C₄) amino-alcoxi C₂-C₁₈.

Otro monómero etilénicamente insaturado sustituido con un grupo básico es un monómero amino seleccionado del grupo que consiste de estireno amino sustituido, estireno (alquilo C₁-C₄)₁₋₂amino sustituido, N-mono-(alquilo C₁-C₄)₁₋₂amino-alquilo C₂-C₄(met)acrilamida y N,N-di-(alquilo C₁-C₄)₁₋₂amino-alquilo C₂-C₄(met)acrilamida, vinil piridina o vinil piridina alquilo C₁-C₄ sustituida, vinil imidazol y vinil imidazol alquilo C₁-C₄ sustituido.

Estirenos amino sustituidos representativos o estirenos (alquilo C₁-C₄)₁₋₂amino sustituidos se sustituyen en el grupo fenilo con uno o dos grupos amino o uno o dos grupos (alquilo C₁-C₄)₁₋₂amino, particularmente un grupo amino en la posición 4. Los sustituyentes adicionales se seleccionan del grupo que consiste de hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, por ejemplo metoxi o etoxi, halógeno, por ejemplo cloro, o alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo o etilo.

ES 2 342 374 T3

Las N-mono-(alquilo C₁-C₄)₁₋₂amino-alquilo C₂-C₄(met)acrilamida y N,N-di-(alquilo C₁-C₄)₁₋₂amino-alquilo C₂-C₄(met)acrilamida representativas son 2-N-terc-butilamino- o 2-N,N-dimetilaminoetilacrilamida o 2-N-terc-butilamino o 2-N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida.

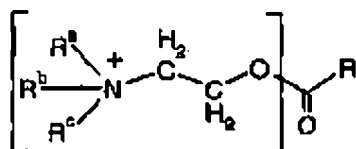
En una realización preferida de la invención la unidad de repetición de un monómero etilénicamente insaturado sustituido con un grupo básico presente en los bloques de polímero A o B o A y B se representa por un compuesto de la fórmula (III), en donde

R₁ representa hidrógeno o metilo; y

R₂ representa alcoxi C₂-C₁₈ amino sustituido seleccionado del grupo que consiste de amino-alcoxi C₂-C₄, alquilamino C₁-C₄-alcoxi C₂-C₄, di-alquilamino C₁-C₄-alcoxi C₂-C₄, hidroxil-alquilamino C₂-C₄-alcoxi C₂-C₁₈ y alquilo C₁-C₄-(hidroxil-alquilo C₂-C₄) amino-alcoxi C₂-C₄;

o es estireno amino sustituido, estireno (alquilo C₁-C₄)₁₋₂amino sustituido y N,N-di-(alquilo C₁-C₄)₂amino-alquilo C₂-C₄ (met)acrilamida.

En una realización preferida de la invención el monómero etilénicamente insaturado sustituido con un grupo básico presente en uno de los bloques de polímero A o B o A y B se representa por un grupo éster de 2-amoniometilo de la fórmula



en donde

R^a, R^b y R^c independientemente del otro representan hidrógeno o un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de alquilo C₁-C₄, aril-alquilo C₁-C₄ y (alquilo C₁-C₄)₁₋₃arilo.

Los ejemplos de unidades de repetición preferidas de monómeros etilénicamente insaturados sustituidos con un grupo básico se representan por monómeros amino seleccionados del grupo que consiste de 4-aminoestireno, 4-dimetilaminoestireno y un (met) acrilato de aminoalquilo seleccionado del grupo que consiste de acrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEMA), acrilato de 2-dietilaminoetilo (DEAEA), metacrilato de 2-dietilaminoetilo (DEAEMA), acrilato de 2-terc-butilaminoetilo (t-BAEA), metacrilato de 2-terc-butilaminoetilo (t-BAEMA) y 3-dimetilaminopropilmetacrilamida, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina y 1-vinilimidazol.

De acuerdo con otra realización alternativa los bloques de polímero A o B o A y B contienen unidades de repetición de monómeros etilénicamente insaturados sustituidos con grupos ácidos. Un monómero etilénicamente insaturado adecuado sustituido con un grupo ácido presente en uno de los bloques de polímero A o B o A y B se representa por un compuesto de la fórmula (III), en donde R₁ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄; y R₂ representa alquilo C₁-C₄ sustituido por carboxi, sulfo o fosfono.

En el compuesto polimérico (I) los números de índice x e y independientemente del otro definen el número de unidades de monómero presentes en los bloques de polímero A y B. Uno de x e y representa cero, uno o un número mayor de uno y el otro representa uno o un número mayor de uno, dado que la suma de x e y es por lo menos dos. Se prefiere un rango de dos a 1000 para la suma de x e y. El rango de peso molecular preferido de ambos bloques de polímero A y B es de aproximadamente 1000 a 100000, preferiblemente aproximadamente 1000 a 50000. Un rango de peso molecular particularmente preferido es de aproximadamente 1000 a 15000.

En el compuesto polimérico (I) Y representa el enlace directo o un grupo bivalente que liga el grupo Z con uno de los bloques de polímero A o B. En una realización preferida de la invención el grupo bivalente Y representa Alquileno C₁-C₂₅, -O- o p-fenileno o cicloalquileno C₅-C₈; o -(Alquileno C₁-C₂₅) O-, -[alquileno C₁-C₂₅-(C(=O)-O)]-, o -(alquileno C₁-C₂₅)S-; o Alquileno C₂-C₂₅ que se interrumpe por al menos un heteroátomo, un grupo funcional bivalente o grupo funcional bivalente sustituido seleccionado del grupo que consiste de -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=S)-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-NH-, -NH-, -N+H₂-, -C(=O)-O-, -C(=S)-S-, -NH-C(=O)-, -NH-C(=S)-, -O-C(=O)-O-, -NH-C(=O)-O-, -NH-C(=S)-O-, -NH-C(=S)-S-, -N(alquilo C₁-C₄)-, -N+H(alquilo C₁-C₄)-, -N+(alquilo C₁-C₄)₂-, -C(=O)-N(alquilo C₁-C₄)-, -C(=S)-N(alquilo C₁-C₄)-, -S-C(=S)-N(alquilo C₁-C₄)-Y-O-C(=O)-N(alquilo C₁-C₄)-; o representa

Un grupo funcional bivalente o grupo funcional sustituido seleccionado del grupo que consiste de -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=S)-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-NH-; -N-, -N+H₂-, -C(=O)-O-, -C(=S)-S-, -NH-C(=O)-, -NH-C(=S)-, -O-C(=O)-

ES 2 342 374 T3

O-, -NHC(=O)-O-, -NH-C(=S)-O-, -NH-C(=S)-S-, -N(alquilo C₁-C₄)-, -N+H(alquilo C₁-C₄)-, -N+(alquilo C₁-C₄)₂-, -C(=O)-N(alquilo C₁-C₄)-, -C(=S)-N(alquilo C₁-C₄)-, -S-C(=S)-N(alquilo C₁-C₄)- y -O-C(=O)-N(alquilo C₁-C₄)-.

El término alquileno C₁-C₂₅ comprende dentro de los límites de la definición dada metileno, 1,1- o 1,2-etileno, 1,2- o 1,3-propileno o α,ω -alquileno C₄-C₂₅ de cadena recta.

El término cicloalquileno C₅-C₈ comprende dentro de los límites de la definición dada 1,1,1,2- o 1,3-ciclopentileno o 1,1,1,2- o 1,4-ciclohexileno.

Los grupos -(alquileno C₁-C₂₅) O-, -(alquileno C₁-C₂₅)S- o comprenden dentro de las definiciones dadas las realizaciones -O-alquileno C₁-C₂₅-, -alquileno C₁-C₂₅-O-, -S-alquileno C₁-C₂₅-, -alquileno C₁-C₂₅-S-, en donde los heteroátomos de oxígeno y azufre están en posiciones adyacentes al grupo -(A_x-B_y)- o el grupo terminal -Z.

El grupo -[alquileno C₁-C₂₅-(C(=O)-O)]- comprende dentro de las definiciones dadas las realizaciones -Q-(C(=O)-alquileno C₁-C₂₅-, -alquileno C₁-C₂₅-O-(C(=O)-, -(C(=O)-O-alquileno C₁-C₂₅- o -alquileno C₁-C₂₅-(C(=O)-O-.

Los grupos funcionales bivalentes -S(=O)₂-NH-, -C=O-O-, -C(=S)-S-, -NH-(C=O)-, -NH-C(=S)-, -NH-C(=O)-O-, -NH-C(=S)-O-, -NH-C(=S)-S- comprenden dentro de las definiciones dadas las realizaciones isoméricas -NH-S(=O)₂-, -O-C(=O)-, -S-C(=S)-, -(C=O)-NH-, -C(=S)-NH-, -O-C(=O)-NH-, -O-C(=S)-NH- y -S-C(=S)-NH-, en donde los átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno se localizan en posiciones diferentes con respecto al grupo -(A_x-B_y)- y el grupo terminal -Z.

Los grupos funcionales sustituidos bivalentes -C(=O)-N(alquilo C₁-C₄)-, -C(=S)-N(alquilo C₁-C₄)-, -S-C(=S)-N(alquilo C₁-C₄)- y -O-C(=O)-N(alquilo C₁-C₄)- comprenden dentro de las definiciones dadas las realizaciones isoméricas -N(alquilo C₁-C₄)-C(=O)-, -N(alquilo C₁-C₄)-(C(=S)-, -N(alquilo C₁-C₄)-C(=S)-S- y -N(alquilo C₁-C₄)-C(=O)-O-, en donde los átomos de nitrógeno sustituidos se localizan en posiciones diferentes con respecto a el grupo -(A_x-B_y)- y el grupo terminal -Z.

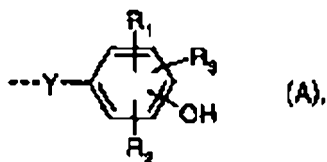
En una realización preferida de la invención el grupo bivalente Y representa Alquileno C₁-C₂₅; -(alquileno C₁-C₂₅) O-, -[alquileno C₁-C₂₆-(C(=O)-O)]- o -(alquileno C₁-C₂₅) S-; o Alquileno C₂-C₂₅ que se interrumpe por al menos un heteroátomo o un grupo funcional bivalente seleccionado del grupo que consiste de -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=S)-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-NH-, -NH-, -N+H₂-, -C(=O)-O-, -C(=S)-S-, -NH-C(=O)-, -NH-C(=S)-, -O-C(=O)-O-, -NH-C(=O)-O-, -NH-C(=S)-Q- y -NH-C(=S)-S-; o representa un grupo funcional bivalente seleccionado del grupo, que consiste de -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=S)-, -S(=O)-, -S(=O)₂-, -S(=O)₂-NH-, -NH-, -N+H₂-, -C(=O)-O-, -C(=S)-S-, -NH-C(=O)-, -NH-C(=S)-, -O-C(=O)-O-, -NH-C(=O)-O-, -NH-C(=S)-O-, -NH-C(=S)-S-, -N(alquilo C₁-C₄)-, -N+H(alquilo C₁-C₄)-, -N+(alquilo C₁-C₄)₂-, -C(=O)-N(alquilo C₁-C₄)-, -C(=S)-N(alquilo C₁-C₄)-, -SC(=S)-N(alquilo C₁-C₄)- y -O-C(=O)-N(alquilo C₁-C₄)-.

En el compuesto polimérico (I) Z representa un grupo terminal de cadena de polímero estructuralmente modificado con el grupo efectivo funcional de un lubricante o aditivo de polímero.

Los lubricantes o aditivos de polímero adecuados se seleccionan del grupo que consiste de antioxidantes, desactivadores de metal, aditivos antidesgaste y de presión extrema.

En una realización preferida de la invención el grupo terminal de la cadena polímero Z se deriva de una molécula antioxidante seleccionada del grupo que consiste de monofenoles alquilados, alquiltiometil fenoles, alquildeno bisfenoles, ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico, ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propiónico, ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil) propiónico o ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético, difenilaminas, benzofuranonas, fosfitos, fosfonitos y tiosinergistas.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula antioxidante seleccionada del grupo de monofenoles alquilados y alquiltiometil fenoles se ilustran por la fórmula parcial:



en donde

R₁ representa un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de alquilo C₁-C₁₂, C₂-C₁₂-S-alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₅-C₈, arilo C₆-C₁₀ y aralalquilo C₇-C₁₂;

ES 2 342 374 T3

R_2 y R_3 independientemente del otro representan hidrógeno o sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de alquilo C_1-C_{12} , C_2-C_{12} -S-alquilo C_1-C_4 , cicloalquilo C_5-C_8 , arilo C_6-C_{10} y aralalquilo C_7-C_{12} ; y

El grupo puente bivalente Y es como se definió anteriormente.

En una realización particularmente preferida de la invención el grupo terminal de la cadena polímero Z se representa por la fórmula parcial A, en donde

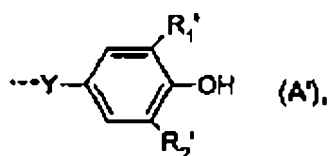
R_1 representa alquilo C_1-C_4 o alquiltiométilo C_6-C_{12} ;

R_2 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o alquiltiométilo C_6-C_{12} ;

R_3 representa hidrógeno; y

El grupo puente bivalente Y es como se definió anteriormente.

En una realización particularmente preferida de la invención el grupo terminal de la cadena polímero Z derivado de una molécula antioxidante se ilustra por la fórmula parcial de monofenoles alquilados:



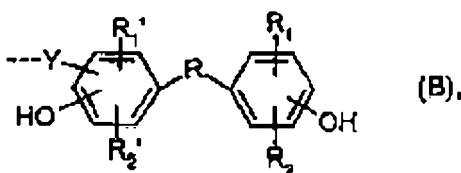
en donde

R_1 representa alquilo C_3-C_4 ;

R_2 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ; y

El grupo puente bivalente Y es como se definió anteriormente.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula antioxidante del grupo de alquilideno bisfenoles se ilustran por la fórmula parcial:



en donde independientemente uno del otro

R representa alquileno C_1-C_4 ;

R_1 y R_1' representan sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_8 , arilo C_6-C_{10} y aralalquilo C_7-C_{12} ;

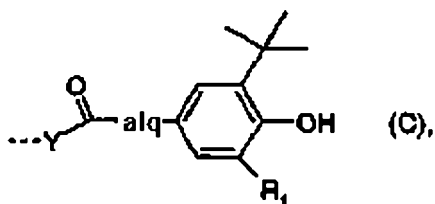
R_2 y R_2' representan hidrógeno o sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_8 , arilo C_6-C_{10} y aralquilo C_7-C_{10}

R representa alquileno C_1-C_4 ; y

El grupo puente bivalente Y es como se definió anteriormente.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula antioxidante seleccionada del grupo de ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico, ácido β -(3,5-di-terc-butil-

4-hidroxifenil)-propiónico, ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico y ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético se ilustran por la fórmula parcial:



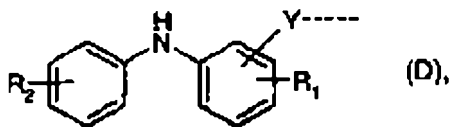
en donde

R_1 representa metilo o terc-butilo;

alq representa metileno, 1,2-etileno o tiodimetileno; y

Y representa -O-.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula antioxidante seleccionada del grupo de antioxidantes amínicos se ilustran por la fórmula parcial:

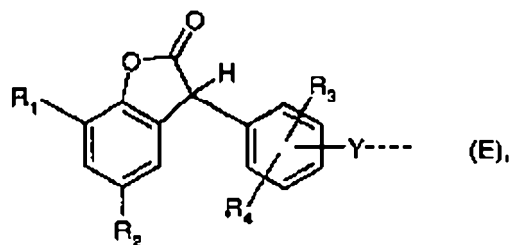


en donde

R_1 y R_2 independientemente del otro representan hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , fenilalquilo C_7-C_9 o fenilo; y

El grupo puente bivalente Y es como se definió anteriormente.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula antioxidante seleccionada del grupo de benzofuranonas se ilustran por la fórmula parcial



en donde

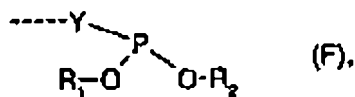
R_1 y R_2 independientemente del otro representan hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , fenilalquilo C_7-C_9 , fenilo o cicloalquilo C_5-C_8 ,

R_3 y R_4 son cada uno independientemente del otro hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_4 , -CN, trifluorometilo o alcoxi C_1-C_4 ,

Y es como se definió anteriormente.

ES 2 342 374 T3

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula antioxidante seleccionada del grupo de fosfitos y fosfonitos se ilustran por la fórmula parcial

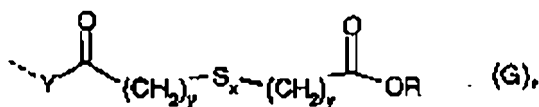


en donde

R₁ y R₂ independientemente del otro representan alquilo C₁-C₁₈, fenilalquilo C₇-C₉, ciclohexilo, fenilo o fenilo sustituido por uno a tres grupos alquilo C₁-C₆; y

Y representa -O- o el enlace directo.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula antioxidante seleccionada del grupo de tiosinergistas se ilustran por la fórmula parcial



en donde

R representa alquilo C₁-C₁₈;

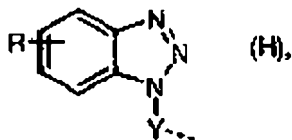
x es un numeral de uno a tres;

y es un numeral de uno a tres; y

Y representa -O-.

En otra realización preferida de la invención el grupo terminal de la cadena polímero Z se deriva de una molécula desactivadora de metal seleccionada del grupo que consiste de benzotriazoles, triazoles, bencimidazoles, imidazoles, benzotiazoles y tiadiazoles y derivados de los mismos.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula desactivadora de metal seleccionada del grupo de benzotriazoles y derivados de los mismos se ilustran por la fórmula parcial



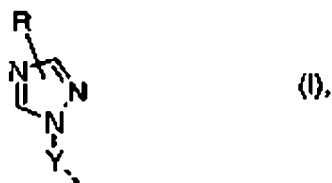
en donde

R representa alquilo C₁-C₉; y

Y representa el enlace directo.

ES 2 342 374 T3

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula desactivadora de metal seleccionado del grupo de 1,2,4-triazoles y derivados de los mismos se ilustran por la fórmula parcial

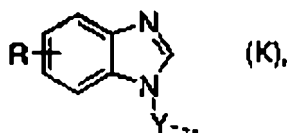


en donde

15 R representa alquilo C₁-C₉; y

Y representa el enlace directo.

20 Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula desactivadora de metal seleccionado del grupo de bencimidazoles y derivados de los mismos se ilustran por la fórmula parcial

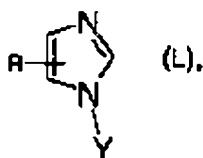


en donde

R representa alquilo C₁-C₉; y

35 Y representa el enlace directo.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula desactivadora de metal seleccionado del grupo de imidazoles y derivados de los mismos se ilustran por la fórmula parcial

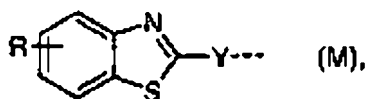


en donde

50 R representa alquilo C₁-C₉; y

Y representa el enlace directo.

55 Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula desactivadora de metal seleccionado del grupo de benzotiazoles y derivados de los mismos se ilustran por la fórmula parcial



en donde

R representa alquilo C₁-C₄; y

Y representa -S- o el enlace directo.

ES 2 342 374 T3

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de una molécula desactivadora de metal seleccionado del grupo de tiadiazoles y derivados de los mismos se ilustran por la fórmula parcial:



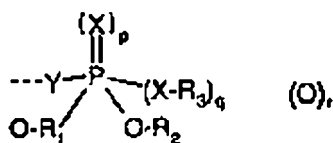
en donde

R representa alquilo C₁-C₁₈; fenilalquilo C₇₋₉, alquilo C₁-C₁₈-O-(C=O)-(CH₂)_x-, alquilo C₄-C₁₈-S- o alquilo C₁-C₁₈-O-(C=O)-(CH₂)_x-S-; y

Y representa -S-.

En otra realización preferida de la invención el grupo terminal de la cadena polímero Z se deriva de un antioxidante, molécula antidesgaste o de presión extrema (EP/AW) seleccionado del grupo que consiste de fosfatos, tiofosfatos, tiofosfitos, ditiofosfatos, fosfonatos, tiofosfonatos, ditiocarbamatos y ésteres de ácido tiodipropiónico o tiodiacético.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de fosfatos, tiofosfatos, fosfitos, tiofosfitos, ditiofosfatos, fosfonatos y tiofosfonatos se representan por la siguiente fórmula parcial:



en donde

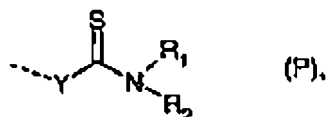
p y q independientemente del otro representa cero o uno;

X representa oxígeno o azufre;

R₁, R₂ y R₃ independientemente del otro representa alquilo C₃-C₆, cicloalquilo C₅-C₆, fenilo o (alquilo C₁-C₄)₁₋₃fenilo; y

Y representa el enlace directo, alquilenos C₁-C₄, -O- o -S-.

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de ditiocarbamatos se representan por la siguiente fórmula parcial:



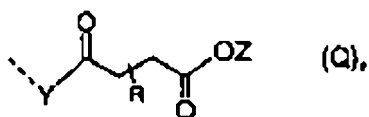
en donde

R₁ y R₂ representan alquilo C₁-C₁₈; y

Y representa -S-;

Ejemplos representativos de un grupo terminal de cadena de polímero Z derivado de ésteres de ácido tiodipropiónico o tiodiacético se representan por la fórmula parcial (G) y las definiciones dadas anteriormente.

En otra realización preferida de la invención el grupo terminal de la cadena polímero Z se deriva de una molécula inhibidora de corrosión que corresponde a la siguiente fórmula parcial:



en donde

R representa H o metilo;

Z representa H, un catión de metal álcali o alcalino, o los iones de amonio, (alquilo C₁-C₄)₁₋₄ amonio o etanol (alquilo C₁-C₄)₃ amonio; y

Y representa -O-.

Una realización preferida de la invención se relaciona con un compuesto polimérico (I), en donde

X representa el fragmento de un iniciador de polimerización que se selecciona del grupo que consiste de haluros de alquilo C₁-C₈, haluros de aralquilo C₆-C₁₅, ésteres de haloalquilo C₂-C₈, haluros areno sulfonilo, halo alcanonitrilos, α -haloacrilatos y halolactonas;

A y B representan bloques de polímero compuestos de unidades de repetición de ésteres de ácido metacrílico o ácido acrílico seleccionados del grupo que consiste de estirenos; ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de arilo C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de arilo C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de hidroxialquilo C₂-C₆ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de polihidroxialquilo C₃-C₆ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de (alquilo C₁-C₄)₃ sililoxi-alquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de (alquilo C₁-C₄)₃ silil-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de heterociclil-alquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico que tienen grupos de éster de poli-alquilenglicol C₂-C₄, en donde los grupos éster se pueden sustituir con grupos alcoxi C₁-C₂₄, amidas de ácido metacrílico y acrílico, (alquilo C₁-C₄)₁₋₂ amida de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico o ácido fumárico, maleinimida y maleinimidas N-sustituidas

x e y representan numerales mayores de cero y define el número de unidades de monómero en los bloques de polímero A y B;

Y representa un grupo puente bivalente; y

Z representa un grupo terminal de cadena de polímero como se define en la reivindicación 1.

Los compuestos poliméricos (I) de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuados como aditivos para cualquier composición orgánica de materia que se somete a degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz, por ejemplo aceites, grasas, combustibles o polímeros.

Los compuestos poliméricos (I) se caracterizan por su baja volatilidad y buena solubilidad en polímeros no polares grasos aceitosos. Ellos tienen el potencial para un coeficiente de fricción mejorado o mejoran la capacidad de dispersión en los aceites. Los compuestos poliméricos (I) son efectivos como antioxidantes, pasivadores de metal, agentes antidesgaste y/o de presión extrema o como inhibidores de corrosión. Ellos también pueden ser multifuncionales en combinación con dos o más de estos aditivos, por ejemplo como agente antioxidante y de presión extrema, como antidesgaste y metal, por ejemplo hierro o cobre, agente de pasivación o como agente antidesgaste e inhibidor de corrosión.

Otra realización de la invención se relaciona con un proceso para preparar el compuesto polimérico estructuralmente modificado (I), que comprende polimerizar mediante Polimerización por radical de Transferencia de Átomo (ATRP) monómeros etilénicamente insaturados o oligómeros que corresponden a los bloques de polímero A y B en la presencia de un iniciador de polimerización de la fórmula:



en donde

X representa el fragmento de un iniciador de polimerización capaz de iniciar polimerización de monómeros etilénicamente insaturados mediante ATRP;

Y' representa a grupo o átomo radicalmente transferible; y

m representa un número de uno a seis;

- 5 Y en la presencia de un catalizador capaz de activar la polimerización por radical controlada mediante ATRP y reemplazar Y' en un polimerizado de la fórmula



10

con un compuesto de la fórmula:



15

o un derivado funcional reactivo del mismo, por ejemplo una sal, bajo remoción de H-Y'.

- 20 El proceso de polimerización se puede llevar a cabo en la presencia de agua o un disolvente orgánico o mezclas de los mismos. Los codisolventes adicionales o tensoactivos, tales como glicoles o sales de amonio de ácidos grasos, se pueden agregar a la mezcla de reacción. La cantidad de disolvente se debe mantener lo más baja posible. La mezcla de reacción puede contener los monómeros o oligómeros anteriormente mencionados en una cantidad de 1.0 a 99.9% en peso, preferiblemente 5.0 a 99.9% en peso, y especialmente preferiblemente 50.0 a 99.9% en peso, con base en los monómeros presente en el polimerizado.

- 25 Si se utilizan disolventes orgánicos, los disolventes o mezclas de disolventes adecuados son alcanos típicamente puros (hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos (benceno, tolueno, xileno), alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicol monometil éter), ésteres (acetato de etilo, n-propilo, n-butilo o n-hexil) y éteres (dietilo o dibutil éter, etilenglicol dimetil éter, tetrahidrofurano), o mezclas de los mismos.

- 30 Si se utiliza agua como un disolvente la mezcla de reacción se puede complementar con un codisolvente miscible en agua o codisolvente hidrófilo. La mezcla de reacción luego permanecerá en una única fase homogénea en toda la conversión de monómero. Se puede utilizar cualquier codisolvente soluble en agua o miscible en agua, siempre y cuando el medio disolvente acuoso sea efectivo en proporcionar un sistema disolvente, que previene la fase de precipitación o separación de los reactivos o productos de polímero hasta la terminación completa de la polimerización.
- 35 Codisolventes de ejemplo útiles en el proceso se pueden seleccionar del grupo que consiste de alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicol éteres, pirrolidinas, N-alquilpirrolidinonas, N-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácido carboxílicos y sales de los mismos, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados de alcohol, derivados de hidroxiéter tales como butil carbitol o cellosolve, amino alcoholes, cetonas, y similares, así como también derivados y mezclas de los mismos. Ejemplos específicos incluyen metanol, etanol, propanol, dioxan,
- 40 etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, glicerol, dipropilenglicol, tetrahidrofurano, y otros materiales solubles en agua o miscibles en agua, y mezclas de los mismos. Cuando las mezclas de agua y disolventes orgánicos solubles en agua o miscibles en agua se seleccionan para los procesos, la proporción en peso de agua a codisolvente está típicamente en el rango de aproximadamente 99: 1 a aproximadamente 10: 90.

- 45 Cuando se utilizan mezclas de monómeros o mezclas de monómero/oligómero, el cálculo del % de mol se basa en un peso molecular promedio de la mezcla.

- 50 La temperatura de polimerización puede variar de aproximadamente 50°C a aproximadamente 180°C, preferiblemente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C. A temperaturas por encima de aproximadamente 180°C, la conversión controlada de los monómeros en polímeros puede disminuir, y se forman los subproductos no deseables como los polímeros iniciados térmicamente o puede ocurrir la descomposición de los componentes.

- 55 Un catalizador adecuado capaz de activar el ATRP es una sal de catalizador de complejo de metal de transición presente como un ión complejo no oxidable en el estado de oxidación inferior de un sistema redox. Los ejemplos preferidos de tales sistemas redox se seleccionan del grupo que consiste de los elementos del Grupo V(B), VI(B); VII (B), VIII, IB y IIB, tales como Cu⁺/Cu²⁺, Cu⁰/Cu⁺, Fe⁰/Fe²⁺, Fe²⁺/Fe³⁺, CR²⁺/CR³⁺, Co⁺/Co²⁺, Co²⁺/Co³⁺, Ni⁰/Ni⁺, Ni⁺/Ni²⁺, Ni²⁺/Ni³⁺, Mn⁰/Mn²⁺, Mn²⁺/Mn³⁺, Mn³⁺/Mn⁴⁺ o Zn⁺/Zn²⁺.

- 60 Las cargas iónicas se contrabalancean mediante ligandos aniónicos conocidos comúnmente en la química de complejos de metales de transición, tales como iones hidruro (H⁻) o aniones derivados de ácidos inorgánicos u orgánicos, ejemplos son haluros, por ejemplo F⁻, Cl⁻, Br⁻ o I⁻, complejos de halógeno con metales de transición, tales como Cu(I) BR₂⁻, iones complejos de bases Lewis del tipo BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻ o AsF₆⁻, aniones de ácidos de oxígeno, alcoholatos o acetiluros o el anión de ciclopentadieno.

- 65 Los aniones de ácidos de oxígeno son, por ejemplo, sulfato, fosfato, perclorato, perbromato, peryodato, antimonato, arsenato, nitrato, carbonato, el anión de un ácido carboxílico C₁-C₈, tal como formato, acetato, propionato, butirato, benzoato, fenilacetato, mono-, di- o tricloroacetato- o trifluoroacetato, sulfonatos, por ejemplo metil-, etil-, n-propil- o n-butilsulfonato, trifluorometilsulfonato(triflato), alquilo C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄- o halo-, especialmente fenilsulfonato

o bencilsulfonato flúor-, cloro- o bromo-sustituido o no sustituido, por ejemplo tosilato, mesilato, brosilato, p-metoxi- o p-etoxifenilsulfonato, pentafluorofenilsulfonato o 2,4,6-triisopropilsulfonato, fosfonatos, por ejemplo metilfosfonato, etilfosfonato, propilfosfonato, butilfosfonato, fenilfosfonato, p-metilfenilfosfonato o bencilfosfonato, derivados de carboxilatos de un ácido carboxílico C₁-C₈, por ejemplo formato, acetato, propionato, butirato, benzoato, fenilacetato, mono-, di- o tricloroacetato o mono-, di- o trifluoroacetato, y también alcoholatos C₁-C₁₂, tales como alcoholatos C₁-C₁₂ de cadena recta o ramificada, por ejemplo metanolato o etanolato.

Los ligandos aniónicos y neutros pueden estar presentes hasta el número de coordinación preferido de catión complejo, especialmente cuatro, cinco o seis. Las cargas negativas adicionales se contrabalancean mediante cationes, especialmente cationes monovalentes tales como Na⁺, K⁺, NH₄⁺ o (alquilo C₁-C₄)₄N⁺.

Los ligandos neutros adecuados son ligandos inorgánicos u orgánicos neutros comúnmente conocidos en la química de complejo de metales de transición. Ellos coordinan al metal a través de un enlace de tipo σ -, π -, μ - o η o cualesquier combinaciones del mismo hasta el número de coordinación preferido del catión complejo. Los ligandos inorgánicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste de agua (H₂O), amino, nitrógeno, monóxido de carbono y nitrosilo. Los ligandos orgánicos adecuados se seleccionan del grupo que consiste de fosfinas, por ejemplo (C₆H₅)₃P, (i-C₃H₇)₃P, (C₅H₉)₃P o (C₆H₁₁)₃P, di-, tri-, tetra- y hidroxiaminas, tales como etilenodiamina, etilenodiaminotetraacetato (EDTA), N,N-Dimetil-N',N'-bis(2-dimetilaminoetil)-etilenodiamina (Me₆TREN), catecol, N,N'-dimetil-1,2-benzene-diamina, 2-(metilamino) fenol, 3-(metilamino)-2-butanol o N,N'-bis(1,1-dimetiletil)-1,2-etanodiamina, N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina (PMDETA), glicoles C₁-C₈ o glicéridos, por ejemplo etilen o propilenglicol o derivados de los mismos, por ejemplo di-, tri- o tetraglicol, y ligandos donantes heterocíclicos e⁻ mono o bidentado.

Los ligandos donantes heterocíclicos e⁻ se derivan, por ejemplo, de heteroarenos sustituidos o no sustituidos del grupo que consiste de furano, tiofeno, pirrol, piridina, bis-piridina, picolilimina, γ -piran, γ -tiopiran, fenantrolina, pirimidina, bis-pirimidina, pirazina, indol, coumarona, tionafteno, carbazol, dibenzofuran, dibenzotiofeno, pirazol, imidazol, bencimidazol, oxazol, tiazol, bis-tiazol, isoxazol, isotiazol, quinolina, bis-quinolina, isoquinolina, bis-iso-quinolina, acridina, cromeno, fenazina, fenoxazina, fenotiazina, triazina, tiantreno, purina, bis-imidazol y bis-oxazol.

El catalizador de complejo de metal de transición oxidable se puede formar en una etapa de reacción preliminar separada de sus ligandos o se forma preferiblemente *in situ* a partir de su sal de metal de transición, por ejemplo Cu(I)Cl, que luego se convierte al compuesto del complejo mediante la adición de compuestos correspondientes a los ligandos presentes en el catalizador complejo, por ejemplo mediante adición de etilenodiamina, EDTA, Me₆TREN o PMDETA.

El metal de transición en la sal de complejo de metal de transición oxidable se convierte de su estado de oxidación inferior en los sistemas redox anteriormente mencionados a su estado de oxidación mayor. En una realización preferida del proceso una sal de catalizador de complejo Cu(I) se convierte al estado de oxidación de Cu(II) correspondiente.

Debido a la presente polimerización mediante ATRP es una polimerización “viviente”, se puede iniciar y terminar prácticamente a voluntad. Los copolímeros (I) obtenidos mediante el proceso tienen una baja polidispersidad. Preferiblemente la polidispersidad es de 1.01 a 2.20, más preferiblemente de 1.01 a 1.90, y más preferiblemente de 1.01 a 1.50.

Las varias ventajas del proceso de este tipo que permiten un rango grande de reacciones de polimerización se describen por K. Matyjaszewski in ACS Symp. Ser. Vol. 685 (1998), pg. 2-30.

La eliminación del grupo de transferencia Y', por ejemplo halógeno, con -Y-Z se desarrolla ventajosamente en tal una vía que se disuelve el polimerizado en un disolvente y se agrega el compuesto correspondiente a H-Y-Z (IV) en la presencia de una base no nucleófila tal como diazabicycloundeceno (DBU) u otras bases a altas temperaturas. La reacción, que es una reacción de sustitución nucleófila convencional, tiene lugar en un rango de temperatura de temperatura ambiente a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, preferiblemente de temperatura ambiente a 100°C.

La invención adicionalmente se relaciona con composiciones que comprenden

- a) Un compuesto polimérico (I) o mezclas de los mismos, en donde X, A, B, Y, Z, x, y y m son como se definió anteriormente; y
- b) una composición de la materia objeto para degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz.

Los compuestos poliméricos (I) son particularmente adecuados para estabilizar material orgánico, especialmente polímeros, específicamente (co)polímeros de estireno, tales como poliestireno, ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), IPS (poliestireno de impacto, copolímero injerto de estireno en polibutadieno), MBS (metacrilonitrilo-butadieno-estireno) y SBS (estireno-butadienoestireno). En este contexto, ellos actúan en particular como antioxidantes.

Esta invención adicionalmente se relaciona con composiciones que comprenden un compuesto polimérico de la fórmula I o mezclas de los mismos en combinación con un aceite base de viscosidad lubricante o un combustible.

La invención particularmente se relaciona con composiciones que comprenden

- a') Un compuesto polimérico (I) o mezclas de los mismos, en donde X, A, B, Y, Z, x, y y m son como se definió anteriormente; y
- b') un aceite base de viscosidad lubricante.

Se utilizan estas composiciones, por ejemplo en motores de combustión, por ejemplo en vehículos de motor equipados por ejemplo con motores del tipo Otto, diesel, dos tiempos, Wankel u orbital.

Una realización adicional de la invención se relaciona con un proceso para mejorar las propiedades de desempeño de los lubricantes o grasas de lubricación, tales como aceite para motor, aceite para turbina, aceite para engranajes, fluidos para trabajo hidráulico o metálico o combustibles líquidos, por ejemplo diesel o combustibles para carburador, que comprende agregar por lo menos un compuesto polimérico (I) para lograr un efecto un antioxidante, de pasivación de metal, antidesgaste o inhibidor de corrosión. De acuerdo con lo anterior, esta invención también se relaciona con el uso de los compuestos poliméricos de la fórmula I como aditivos en lubricantes o agentes de lubricación, tales como aceites para motor, aceites para turbina, aceites para engranaje, fluidos hidráulicos, fluidos para trabajo metálico, grasas lubricantes o diesel o combustibles para carburador.

Tales grasas de lubricación o lubricantes, fluidos para trabajos metálicos, engranaje e hidráulicos se basan, por ejemplo, en aceites minerales o sintéticos o en mezclas de los mismos, tales como las descritas en la bibliografía, por ejemplo en Chemistry and Technology of Lubricants; Mortier, R.M. and Orszulik, S. T. (Editors); 1992 Blackie and Son Ltd. for GB, VCH Publishers N.Y. for U. S., ISBN 0-216-92921-0, ver páginas 208 *et seq.* y 269 *et seq.*; in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, fourth Edición 1969, J. Wily & Sons, New York, Vol. 13, página 533 *et seq.* (Fluidos Hidráulicos); Performance Testing of Hydraulic Fluids; R. Tourret and E.P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, on behalf of The Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 317 6; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., Fifth Completely revised Edición, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers for U.S., Vol. A 15, página 423 *et seq.* (lubricantes), Vol. A 13, página 165 *et seq.* (fluidos hidráulicos).

Los lubricantes son preferiblemente aceites y grasas, basados por ejemplo en un aceite mineral.

Otro grupo de lubricantes, que se pueden utilizar, son aceites vegetales o animales, grasas, sebos y ceras o sus mezclas con cada una o sus mezclas con los aceites minerales o sintéticos mencionados. Los aceites vegetales o animales, grasas, sebos y ceras son, por ejemplo, aceite de palmiste, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de remolacha, aceite de colza, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de soya, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de semilla de calabaza, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de ricino, aceite de nuez y mezclas de los mismos, aceites de pescado, sebos de animales de sacrificio, tales como sebo de vaca, de aceite de pata de buey, grasa de hueso, así como también sus formas modificadas epoxidadas y sulfoxidadas, por ejemplo, aceite de soya epoxidado.

Ejemplos de lubricantes sintéticos incluyen lubricantes basados en carboxilatos alifáticos o aromáticos, ésteres poliméricos, óxidos de polialquileño, fosfatos, poli- α -olefinas o siliconas, en un diéster de ácidos divalentes con un alcohol monovalente, por ejemplo sebacato de dioctilo o adipato de dinonilo, en triéster de trimetilolpropano con un ácido monovalente o con una mezcla de tales ácidos, por ejemplo trimetilolpropano tripelargonato, tricaprilato de trimetilolpropano o mezclas de los mismos, en un tetraéster de pentaeritritol con un ácido monovalente o con una mezcla de tales ácidos, por ejemplo tetracaprilato de pentaeritritol, o en un éster complejo de ácidos monovalentes y divalentes con alcoholes polivalentes, por ejemplo un éster de complejo de trimetilolpropano con ácido caprílico y sebácico o de una mezcla de los mismos. Particularmente adecuados son, además de aceites minerales, por ejemplo poli- α -olefinas, lubricantes basados en éster, fosfatos, glicoles, poliglicoles y polialquilenglicoles y sus mezclas con agua.

Se pueden preparar los fluidos para trabajo metálico y fluidos hidráulicos sobre la base de las mismas sustancias como aquellas descritas anteriormente para los lubricantes. Son a menudo también emulsiones de tales sustancias con agua u otros líquidos.

Los compuestos poliméricos de la fórmula I son fácilmente solubles en lubricantes, en fluidos de trabajos metálicos hidráulicos y son por lo tanto particularmente adecuados como aditivos para lubricantes, fluidos para trabajo metálico e hidráulico.

Las composiciones comprenden convenientemente 0.005 hasta 10.0% en peso de los compuestos poliméricos de la fórmula I, preferiblemente 0.01 - 5.0% en peso, más preferiblemente 0.01 - 0.9% en peso.

Los compuestos poliméricos de la fórmula I se pueden mezclar con los lubricantes en una forma conocida *per se*. Los compuestos poliméricos son fácilmente solubles por ejemplo en disolventes oleofílicos, por ejemplo en aceites. También se pueden utilizar juntos con aditivos adicionales para preparar un concentrado denominado empaque aditivo, que, dependiendo del consumo, se puede diluir a las concentraciones a ser utilizadas para el lubricante correspondiente.

Los lubricantes, fluidos para trabajo metálico e hidráulicos pueden contener adicionalmente aditivos adicionales, que se agregan para mejorar adicionalmente sus propiedades básicas. Estos aditivos incluyen: antioxidantes adicionales, pasivadores de metal, inhibidores de corrosión, mejoradores del índice de viscosidad, depresores de punto de

vertido, dispersantes, detergentes, otros aditivos de presión extrema, aditivos antidesgaste y reductores de fricción. Cuando es apropiado, estos aditivos pueden actuar sinérgicamente con cada uno o con los compuestos poliméricos novedosos. Tales aditivos se agregan en las cantidades usuales varían de aproximadamente 0.01 a 10.0% en peso cada uno. Puede todavía necesario agregar aditivos que contienen fósforo- o metal, luego estos aditivos se agregan preferiblemente en cantidades pequeñas, por ejemplo de aproximadamente 0.01 a 0.5% en peso.

Una realización preferida de la invención particularmente se relaciona con composiciones que comprenden

a") Un compuesto polimérico (I) o mezclas de los mismos, en donde X, A, B, Y, Z, x e y son como se definió anteriormente; y

b") Un polímero material a ser estabilizado contra degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz.

En estas composiciones, el contenido de los compuestos poliméricos (I) puede ser de aproximadamente 0.01 a 10% en peso, por ejemplo de 0.05 a 5.0% en peso, preferiblemente de 0.05 a 3.0% en peso, pero en particular de 0.1 a 2.0% en peso.

La incorporación en los materiales de polímero se puede llevar a cabo, por ejemplo, al mezclar en los compuestos poliméricos (I) o mezclas y, si se desea, aditivos adicionales de acuerdo con métodos conocidos. La incorporación en el material polimérico puede tener lugar antes de o durante la operación de dar forma o al aplicar los compuestos poliméricos dispersos o disueltos (I) al polímero, con o sin evaporación posterior del disolvente. En el caso de elastómeros, estos también se pueden estabilizar como redes. Una posibilidad adicional, preferida para uso de los compuestos poliméricos (I) es su adición, durante la preparación de mezclas de caucho, juntos con los otros, constituyentes de mezcla habituales e ingredientes de cuerdo con las técnicas habituales, por ejemplo en mezcladores Banbury, en unidades de rollo de mezcla o en extrusores de mezcla.

La invención por lo tanto se relaciona en particular con composiciones en los que los compuestos poliméricos de la fórmula I se incorporan en y/o ligan químicamente con un elastómero/polímero.

Los compuestos poliméricos (I) o mezclas de los mismos también se pueden agregar en la forma de un lote maestro, que contiene estos compuestos en una concentración, por ejemplo, de 2.5 a 25.0% en peso, a los plásticos que se van a estabilizar.

Los compuestos poliméricos de la fórmula I se pueden incorporar convenientemente mediante los siguientes métodos:

- Como una emulsión o como una dispersión (por ejemplo para polímeros en red o de emulsión);
- Como una mezcla seca durante el mezclado en componentes adicionales o mezclas de polímero;
- Mediante adición directa al aparato de procesamiento (por ejemplo extrusor, mezclador interno, etc.);
- Como una solución o fundido.

Composiciones de polímero novedosas se pueden emplear en varias formas y procesar para dar varios productos, por ejemplo como o para películas, fibras, cintas, compuestos de moldeo o perfiles, o como aglutinantes para materiales de recubrimiento o adhesivos o masillas.

Ejemplos de materiales de polímero a ser estabilizados son:

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, poliisopreno o polibutadieno, así como también polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno, norborneno o dicitopentadieno; adicionalmente polietileno (que puede ser opcionalmente reticulado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HOPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad ramificado (BLDPE);

Poliolefinas, es decir polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo precedente, en particular el polietileno y polipropileno, se pueden preparar mediante, y especialmente mediante los siguientes, métodos:

- a) Polimerización por radical (normalmente bajo presión alta y a temperatura elevada).
- b) Polimerización catalítica utilizando un catalizador que contiene normalmente uno o más metales del grupo IVb, Vb, Vlb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales usualmente tienen uno o más ligandos, tales como óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden ser ya sea π - o σ -coordinados. Estos complejos de metal pueden estar en la forma libre o fijos en sustratos, por ejemplo en cloruro de magnesio activo, cloro titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser activos como tal en la polimerización o se pueden utilizar activadores adicionales, por ejemplo alquilos de metal, hidruros de metal, alquil haluros de metal, alquil óxidos

ES 2 342 374 T3

de metal o alquiloxanos de metal, los metales son elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores se pueden modificar, por ejemplo, con grupos de éster adicional, éter, amina o silil éter. Estos sistemas de catalizador se denominan usualmente Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalloceno o catalizadores de sitio único (SSC).

2. Mezclas de los polímeros mencionados bajo 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).
3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas con cada uno o con otros monómeros de vinilo, por ejemplo copolímeros de etilenopropileno, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno-but-1-eno, copolímeros de propileno-isobutileno copolímeros, etileno-but-1-eno copolímeros, etileno-hexeno, copolímeros de etileno-metilpenteno, copolímeros de etileno-hepteno, copolímeros de etileno-octeno, copolímeros de propileno-butadieno, copolímeros de isobutileno-isopreno, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo, copolímeros de etileno-metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros de etileno-ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como también terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitlopentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros con otro y con polímeros mencionados bajo 1), por ejemplo copolímeros de polipropileno-etileno-propileno, copolímeros de LDPE-etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LDPE-etileno-ácido acrílico, copolímeros de LLDPE-etileno-acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE-etileno-ácido acrílico y copolímeros de polialquilenos-monóxido de carbono alternantes o aleatorios y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.
4. Resinas de hidrocarburo (por ejemplo C₅-C₉) que incluyen modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo resinas fijadoras) y mezclas de polialquilenos y almidón.
5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(alfa-metilestireno).
6. Copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo, estireno-metacrilato de alquilo, estireno-butadieno-acrilato de alquilo, estireno-butadieno-metacrilato de alquilo, estireno-anhídrido maleico, estireno-acrilonitrilo-acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia al impacto copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliacrilato, un dieno polímero o un terpolímero de etileno-propileno-dieno; y copolímeros de bloque de estireno tal como estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno, estireno-etileno-butileno-estireno o estireno-etileno-propileno-estireno.
7. Copolímeros de injerto de estireno o alfa-metilestireno, por ejemplo estireno en polibutadieno, estireno en copolímeros de polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) en polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metil en polibutadieno; estireno y anhídrido maleico en polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida en polibutadieno; estireno y maleimida en polibutadieno, estireno y acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo en polibutadieno, estireno y acrilonitrilo en terpolímeros de etilenopropileno-dieno, estireno y acrilonitrilo en poliacrilatos de alquilo o metacrilatos de polialquilo, estireno y acrilonitrilo en copolímeros de acrilato-butadieno, así como también mezclas de los mismos con los copolímeros mencionados bajo 6), por ejemplo las mezclas de copolímero conocidos como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.
8. Los polímeros de contiene halógeno tales como policloropreno, caucho clorinado, polietileno clorinado o sulfoclorinado, copolímeros de etileno y etileno clorinado, homo- y copolímeros de epiclorohidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógeno, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno; así como también copolímeros de los mismos tal como cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo-acetato de vinilo o cloruro de vinilideno-acetato de vinilo.
9. Polímeros derivados de ácidos alfa, beta-insaturados y derivados de los mismos tales como poliacrilatos y polimetacrilatos, metacrilatos de polimetilo, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, de impacto modificado con acrilato de butilo.
10. Copolímeros de los monómeros mencionados bajo 9) con cada uno o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo-alcoxiacrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo-haluro de vinilo o terpolímeros acrilonitrilo-metacrilato de alquilo-butadieno.
11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o los derivados acilo o acetales de los mismos, tales como alcohol polivinílico, polivinilo, acetato, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, maleato de polivinilo, polivinil butiral, ftalato de polialilo o polialilmelamina; así como también sus copolímeros con olefinas mencionadas en el párrafo 1.

ES 2 342 374 T3

12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con bisglicil éteres.
13. Polietales tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos, que contienen comonómeros, por ejemplo óxido de etileno; polietales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
14. Óxidos de polifenileno y sulfuros, y mezclas de los mismos con polímeros de estireno o poliamidas.
15. Poliuretanos derivados de poliéteres terminados en hidroxilo, poliésteres y polibutadienos por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por la otra, así como también precursores de los mismos.
16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, tales como poliamida 4, 6, 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12,11 y 12, poliamidas aromáticas que parten de m-xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido isoftálico y/o tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametileno tereftalamida o poli-m-fenileno isoftalamida. Copolímeros de bloque de las poliamidas anteriormente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros unidos o injertados químicamente; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. Así como también poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante procesamiento (sistemas de poliamida RIM).
17. Poliureas, poliimidas, poliamida-imidas y polibencimidazoles.
18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilciclohexano, polihidroxibenzoatos, así como también estés de poliéter de bloque derivados de poliéteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.
19. Policarbonatos y carbonatos de poliéster.
20. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.
21. Polímeros derivados reticulados de aldehídos por una parte y fenoles, urea o melamina por la otra, tal como fenol/resinas de formaldehído, urea/resinas de formaldehído y melamina/resinas de formaldehído.
22. Resinas alquilatadas secas y no secas.
23. Resinas de poliéster insaturado derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihídricos y compuestos de vinilo como agentes de reticulación, y también modificaciones que contienen halógeno de los mismos de baja inflamabilidad.
24. Resinas acrílicas reticuladas derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo de acrilatos de epoxi, acrilatos de uretano o acrilatos de poliéster.
25. Resinas alquilatadas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, poliisocianatos o resinas epoxi.
26. Resinas epoxi reticuladas derivadas de poliepóxidos, por ejemplo de bisglicil éteres, o diepóxidos cicloalifáticos.
27. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho natural, gelatina y derivados de los mismos que se han modificado químicamente en una forma homóloga al polímero, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metilcelulosa; y también resinas y derivados.
28. Mezclas (polimezclas) de los polímeros mencionados anteriormente, por ejemplo PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico,
29. POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP o PA/PPO.
30. Emulsiones acuosas de caucho natural o sintético, por ejemplo látex de caucho natural o en red copolímeros de estireno-butadieno carboxilados.
31. Las sustancias orgánicas naturales y sintéticas que son compuestos monoméricos puros o mezclas de los mismos, por ejemplo aceites minerales, grasas animales o vegetales, aceites y ceras, o aceites, ceras y grasas basadas en ésteres sintéticos (por ejemplo ftalatos, adipatos, fosfatos o trimelitatos), y también mezclas de ésteres sintéticos con aceites minerales en cualesquier proporciones en peso deseadas, cuando se emplean, por ejemplo, como terminados en giro, y también las emulsiones acuosas de los mismos.

La invención por lo tanto también se relaciona con composiciones que comprenden los materiales de polímero a ser estabilizados contra degradación oxidativa, térmica y/o inducida por la luz, por lo menos un compuesto polimérico (I) y aditivos habitualmente presentes en las composiciones de polímero.

Se pueden agregar tales aditivos en pequeñas cantidades, por ejemplo absorbedores UV o estabilizadores de luz, por ejemplo de la serie de hidroxifenilbenzotriazoles, hidroxifenilbenzofenonas, oxalamidas y hidroxifenil-s-triazinas. Especialmente adecuados son los estabilizadores de luz del grupo de las denominadas aminas impedidas estéricamente (HALS), por ejemplo del tipo 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina o 2-hidroxifenil-2H-benzotriazol. Ejemplos de estabilizadores de luz el tipo 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina se conocen a partir de la bibliografía de patente, por ejemplo US A-4 619 956, EP A-434 608, US-A-5 798 498, US-A-5 322 868, US-A-5 369 140, US-A-5 298 067, WO-94/18278, EP-A-704 437, GB-A-2 297 091 o WO-96/28431.

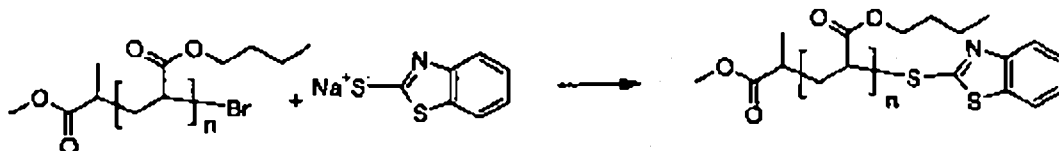
Las composiciones pueden comprender aditivos adicionales, por ejemplo rellenos, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, vidrio o material de fibra de vidrio, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxido e hidróxidos de metal, negro de humo, grafito, madera en polvo y materiales en polvo o fibra de otros productos naturales, fibras sintéticas, plastificadores, lubricantes, emulsificadores, pigmentos, auxiliares de flujo, catalizadores, abrillantadores ópticos, retardantes de llama, antiestáticos y agentes de soplado.

Las composiciones pueden contener, los aditivos habituales anteriormente mencionados y los componentes de polímero u oligómero en concentraciones de aproximadamente de 0.01 a 99.0% en peso, preferiblemente de 0.1 a 95% en peso, especialmente de 1.0 a 90.0% en peso, más especialmente de 5.0 a 80.0% en peso, con base en el contenido de monómero de la composición.

La invención por lo tanto también se relaciona con composiciones que comprenden materiales de polímero a ser estabilizados contra degradación oxidativa, térmica y/o inducida por la luz, y por lo menos un compuesto polimérico (I).

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención (h: hora(s)):

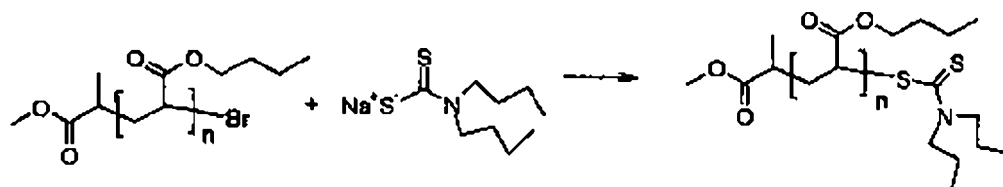
Ejemplo 1



Se agregan 0.7 g (4 mmol) de 2-mercaptobenzotriazol y ca. 0.1 g de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) a una solución de 3.7 g (ca. 3.9 mmol) del polímero ATRP terminado en bromo poli-n-acrilato de butilo*) en 10 ml de tolueno. Después de la adición de 2 ml de NaOH 2M la mezcla de reacción se agita a 70°C durante 1 h. Los disolventes se destilan y se agrega 50 ml de tolueno y se destila de nuevo. Después de calentamiento durante otras 4 h a 70°C la materia prima se disuelve en 50 ml de hexano, se lava con NaOH 1 M y agua, se acidifica con HCl 1M, se lava con más agua (-> pH 5-6), se filtra, se concentra a presión reducida (0.05 mbar) y se seca a 100°C. Se obtienen 3.7 g de un aceite amarillo, claro; n_D^{20} 1.4911; análisis elemental: 62.90% de C, 8.69% de H, 1.06% de N, 5.00% de S, Br residual < 30 ppm de Br.

*) El poli-n-butilacrilato de bajo peso molecular se prepara mediante ATRP de acuerdo con el método descrito en la WO 00/18807 (por ejemplo, Ejemplo 2b) con los siguientes datos específicos: M_n : 960; PDI 1.20; n_D^{20} : ~6.2.

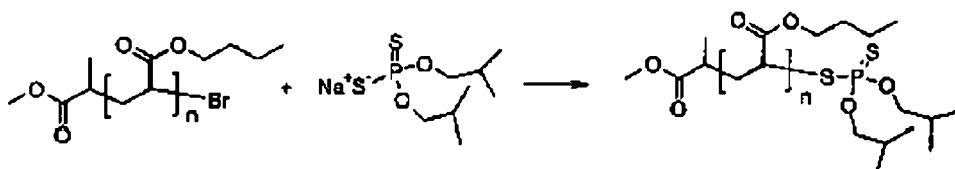
Ejemplo 2



Una solución de 1.2 g (5 mmol) de di-n-butil-ditiocarbamato de sodio en 10 ml de tolueno se agrega a 3.7 g (ca. 3.9 mmol) del polímero poli-n-acrilato de butilo ATRP terminado en bromo (WO 00/18807, Ejemplo 2b) utilizado en el Ejemplo 1. Después de agitar durante 1 h a 65°C y 3 h a 70°C bajo presión reducida los disolventes se remueven y la materia prima se disuelve con 30 ml de hexano, se lava con agua, se acidifica con HCl 1M y se lava con más agua.

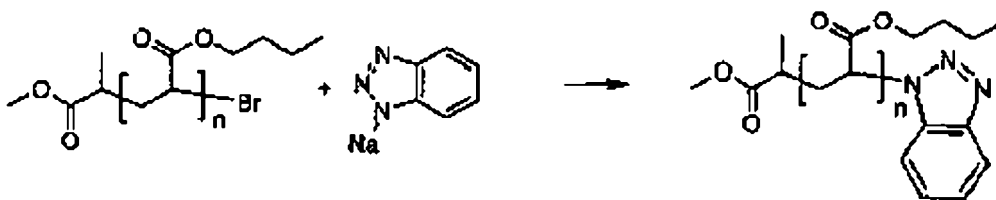
(-> pH 5-6). La solución orgánica se filtra, se concentra bajo presión reducida (ca. 0.05 mbar) y se seca a 100°C. Se obtienen 3.9 g de un aceite amarillo, claro (95% de th.); n_{D20}^D : 1.4787; análisis elemental: 63.08% de C, 9.58% de H, 1.06% de N, 4.92% de S, Br residual < 30 ppm.

Ejemplo 3



Se agregan 1.0 g (4 mmol) de ácido diisobutilditiofosfórico destilado y ca. 0.1 g de TBAB a una solución de 3.7 g (ca. 3.9 mmol) del polímero poli-n-acrilato de butilo ATRP terminado en bromo (WO 00/18807, Ejemplo 2b) en 10 ml de tolueno utilizado en el Ejemplo 1. Se agrega 2 ml de NaOH 2N y la emulsión se agita durante 60°C a 2 h. Los disolventes se destilan bajo presión reducida. El residuo se agita durante otras 4 h a 70°C, se disuelve en hexano, se lava con agua, se acidifica con HCl 1M, se lava en neutro con alguna más agua, se filtra, se concentra bajo presión reducida (0.05 mbar) y se seca a 100°C. Se obtienen 4.2 g de un aceite amarillento, claro (95% de th.); n_{D20}^D : 1.4708; análisis elemental: 60.30% de C, 9.58% de H, 2.16% P, 4.51% de S, Br residual <360 ppm.

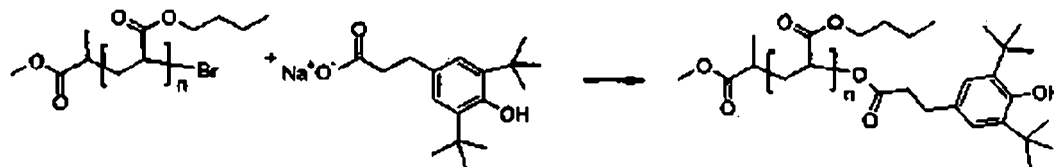
Ejemplo 4



Se agregan 0.9 g (7.5 mmol) de benzotriazol y 0.1 g de TBAB a una solución de 6.9 g (ca. 5.0 mmol) del polímero poli-n-acrilato de butilo ATRP terminado en bromo *) en 20 ml de tolueno. Después de la adición de 3.8 ml de NaOH 2M la mezcla de reacción se agita a 70°C durante 2 h. Los disolventes se destilan bajo presión reducida. Después de agregar 50 ml de tolueno adicional los disolventes se destilan de nuevo. Después de calentamiento durante otras 3 h a 70°C la materia prima se disuelve en 50 ml de hexano, se lava con agua, se filtra, se concentra a presión reducida (ca. 0.05 mbar) y se seca a 100°C. Se obtienen 5.5 g de aceite amarillo, claro; n_{D20}^D : 1.4759; análisis elemental: 64.69% de C, 8.99% de H, 2.71% de N, dejando solo 70 ppm de Br.

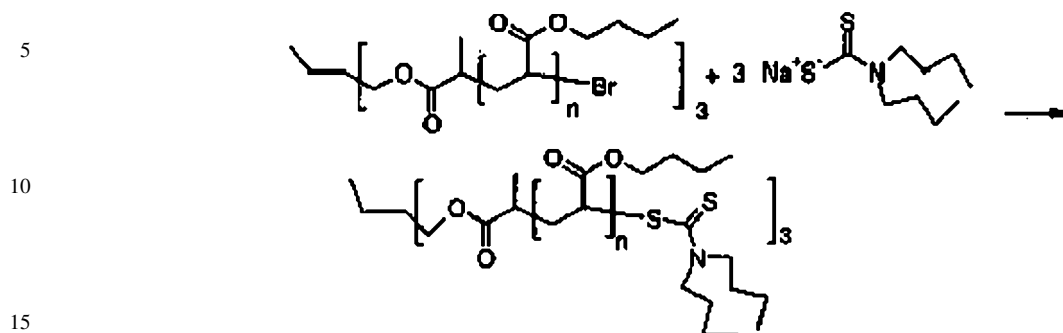
*) El poli-n-butylacrilato de bajo peso molecular se prepara mediante ATRP de acuerdo con el método como se describe en la WO 00/18807 (por ejemplo, Ejemplo 2b) con los siguientes datos específicos: M_n : 1380, n_{D20}^D : ~9.5.

Ejemplo 5



Se agregan 2.1 g (7.5 mmol) de 3-(2,6-di-tert-butyl-4-hydroxyfenil)-propionato de sodio y 0.1 g de TBAB a una solución de 6.9 g (ca. 5.0 mmol) del polímero poli-n-acrilato de butilo ATRP terminado en bromo (WO 00/18807, Ejemplo 2b) en 20 ml de tolueno utilizado en el Ejemplo 4. Después de la adición de 5.1 ml de NaOH 2M la mezcla de reacción se agita a 70°C durante 1 h. Los disolventes se destilan bajo presión reducida. Después de agregar otros 50 ml de tolueno y destilar el disolvente se agregan una tercera cantidad de 50 ml de tolueno y 10 ml de dimetilformamida seca y se destila bajo presión reducida a ca. 80°C en 3.5 h. La materia prima se disuelve en 50 ml de hexano, se lava con agua, NaOH 1N, HCl 1N y solución salina, se filtra, se concentra a presión reducida (ca. 0.05 mbar) y se seca a 100°C. Se obtienen 5.2 g de un aceite amarillo, claro; n_{D20}^D : 1.4737; análisis elemental: 66.28% de C, 9.36% de H, Br residual <41 ppm.

Ejemplo 6



Una solución de 3.3 g (13.5 mmol) de di-n-butil-ditiocarbamato de sodio en 40 ml de tolueno se agrega a 7.1 g (ca. 3.0 mmol) del polímero de poli-n-acrilato de butilo ATRP terminado en tris-bromo *). Después de agitar durante 1 h a 70°C y 2 h a 70°C bajo presión reducida y destilar los disolventes, la materia prima se disuelve con 100 ml de tolueno, se lava con agua, se acidifica con HCl 1M y se lava con más agua (-> pH 5-6). La solución orgánica se filtra, se concentra bajo presión reducida (ca. 0.05 mbar) y se seca a 100°C. Se obtienen 7.3 g de un aceite amarillo, claro (90% de th.). n_D^{20} : 1.4913; análisis elemental: 61.74% de C, 9.17% de H, 1.49% de N, 6.73% de S, Br residual < 940 ppm de Br.

*) El poli-n-butilacrilato de bajo peso molecular terminado en tris-bromo se prepara mediante ATRP de acuerdo con el método como se describe en la WO 20/0043344 (por ejemplo, Ejemplo 5a) con los siguientes datos específicos: M_n 2380, $n \sim 4.9$

Ejemplo 7

Prueba Antidesgaste: Para probar la adecuabilidad como aditivo antidesgaste, se aplica el método estándar ASTM D-2783-81 utilizando un probador de cuatro balones Shell. El aceite base utilizado es un aceite mineral VG 46 al que el compuesto de prueba de acuerdo con los Ejemplos anteriores se agrega en la cantidad indicada en la Tabla.

El diámetro de cicatriz de desgaste promedio WSD (en mm) se determina en una carga de a 40 kg a 1440 rpm después de 1 hora de operación. Los resultados obtenidos se compilan en la Tabla

TABLA

Compuesto de Ejemplo	Cantidad de aditivo [% en peso]	WSD [mm]
Aceite base		0.82
1	1.0	0.47
2	1.0	0.48
3	1.0	0.52

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto polimérico de la fórmula.



en donde

X representa el fragmento de un iniciador de polimerización capaz de iniciar polimerización de monómeros etilénicamente insaturados mediante la polimerización de radical de transferencia de átomo (ATRP) en la presencia de un catalizador capaz de activar la polimerización por radical controlada mediante ATRP;

A y B representan bloques de polímero compuestos de unidades de repetición de monómeros etilénicamente insaturados;

Uno de x e y independientemente del otro representa cero, uno o un número mayor de uno y el otro representa uno o un número mayor de uno, dado que la suma de x e y es por lo menos dos;

Y representa el enlace directo o un grupo bivalente;

Z representa un grupo terminal de cadena de polímero estructuralmente modificado con el grupo efectivo funcional de un antioxidante, un desactivador de metal, un aditivo antidesgaste o de presión extrema, en donde Z se deriva de una molécula antioxidante seleccionada del grupo que consiste de monofenoles alquilados, alquiltiometil fenoles, alquilideno bisfenoles, ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico, ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propiónico, ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil) propiónico o ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético, difenilaminas, benzofuranonas, fosfitos, fosfonitos y tiosinergistas, o

una molécula desactivadora de metal seleccionada del grupo que consiste de benzotriazoles, triazoles, bencimidazoles, imidazoles, benzotiazoles y tiadiazoles y derivados de los mismos, o

un antioxidante, molécula antidesgaste o de presión extrema (EP/AW) seleccionada del grupo que consiste de fosfatos, tiofosfatos, tiofosfitos, ditioposfatos, fosfonatos, tiofosfonatos, ditiocarbamatos y ésteres de ácido tiodipropiónico o tiodiacético y

m representa un número de uno a seis.

2. Un copolímero de bloque de acuerdo con la reivindicación 1, en donde X representa el fragmento de un iniciador de polimerización que se selecciona del grupo que consiste de haluros de alquilo C₁-C₈, haluros de aralquilo C₆-C₁₅, ésteres de haloalquilo C₂-C₈, haluros areno sulfonilo, halo alcanonitrilos, α -haloacrilatos y halolactonas; y

m representa uno.

3. Un copolímero de bloque de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los bloques de polímero A y B se componen esencialmente de unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste de estirenos, ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de arilo C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de arilo C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de hidroxialquilo C₂-C₆ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de polihidroxialquilo C₃-C₆ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de (alquilo C₁-C₄)₃sililoxi-alquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de (alquilo C₁-C₄)₃silil-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de heterociclicil-alquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico que tienen grupos de éster de poli-alquilenglicol C₂-C₄, en donde los grupos éster se pueden sustituir con grupos alcoxi C₁-C₂₄, amidas de ácido metacrílico y acrílico, (alquilo C₁-C₄)₁₋₂amida de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico o ácido fumárico, maleinimida y maleinimidas N-sustituidas.

4. Un copolímero de bloque de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los bloques de polímero A y B se componen esencialmente de unidades de repetición seleccionadas del grupo que consiste de estirenos, ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácido metacrílico y acrílico, ésteres de hidroxialquilo C₂-C₆ de ácido metacrílico y acrílico, ésteres de dihidroxialquilo C₃-C₄ de ácido metacrílico y acrílico y ésteres de ácido metacrílico y acrílico que tienen grupos de éster de poli-alquilenglicol C₂-C₄, en donde los grupos éster se pueden sustituir con grupos alcoxi C₁-C₂₄.

5. Un copolímero de bloque de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los bloques de polímero A y B o A y B contienen unidades de repetición de monómeros etilénicamente insaturados sustituidos con grupos básicos.

ES 2 342 374 T3

6. Un copolímero de bloque de acuerdo con la reivindicación 2, en donde monómeros etilénicamente insaturados sustituidos con grupos básicos se representan por monómeros amino seleccionados del grupo que consiste de 4-aminoestireno, 4-dimetilaminoestireno y un (met) acrilato de aminoalquilo seleccionado del grupo que consiste de acrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEA), metacrilato de 2-dimetilaminoetilo (DMAEMA), acrilato de 2-dietilaminoetilo (DEAEA), metacrilato de 2-dietilaminoetilo (DEAEMA), acrilato de 2-terc-butilaminoetilo (t-BAEA), metacrilato de 2-terc-butilaminoetilo (t-BAEMA) y 3-dimetilaminopropilmetacrilamida, 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina y 1-vinilimidazol.

7. Un compuesto polimérico (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde X representa el fragmento de un iniciador de polimerización que se selecciona del grupo que consiste de haluros de alquilo C₁-C₆, haluros de aralquilo C₆-C₁₅, ésteres de haloalquilo C₂-C₈, haluros areno sulfonilo, halo alcanonitrilos, α -haloacrilatos y halolactonas;

A y B representan bloques de polímero compuestos de unidades de repetición de ésteres de ácido metacrílico o ácido acrílico seleccionados del grupo que consiste de estirenos, ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de arilo C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de ariloxi C₆-C₁₁-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de hidroxialquilo C₂-C₆ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de polihidroxialquilo C₃-C₆ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de (alquilo C₁-C₄)₃sililoxi-alquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de (alquilo C₁-C₄)₃silil-alquilo C₁-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de heterociclicialquilo C₂-C₄ de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, ésteres de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico que tienen grupos de éster de poli-alquilenglicol C₂-C₄, en donde los grupos éster se pueden sustituir con grupos alcoxi C₁-C₂₄, amidas de ácido metacrílico y acrílico, (alquilo C₁-C₄)₁₋₂amida de ácido alquilacrílico C₁-C₄ y acrílico, acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico o ácido fumárico, maleinimida y maleinimidias N-sustituidas;

x e y representan numerales mayores de cero y definen el número de unidades de monómero en los bloques de polímero A y B;

Y representa un grupo puente bivalente; y

Z representa un grupo terminal de cadena de polímero como se define en la reivindicación 1.

8. Una composición que comprende

a') un compuesto polimérico (I), en donde X, A, B, Y, Z, x, y y m son como se define en la reivindicación 1; y

b') un aceite base de viscosidad lubricante.