



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 356**

51 Int. Cl.:  
**C08F 291/00** (2006.01)  
**C08F 255/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02742962 .0**  
86 Fecha de presentación : **07.05.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1404729**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2004**

54 Título: **Método de injerto de derivados de ácido carboxílico etilénicamente insaturados en polímeros termo-plásticos utilizando ésteres de hidroxilamina.**

30 Prioridad: **15.05.2001 CH 89120/01**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2008**

73 Titular/es: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**  
**Klybeckstrasse 141**  
**4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Fink, Jochen;**  
**Roth, Michael;**  
**Pfaendner, Rudolf;**  
**Nesvadba, Peter y**  
**Kramer, Andreas**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 295 356 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

Método de injerto de derivados de ácido carboxílico etilénicamente insaturados en polímeros termoplásticos utilizando ésteres de hidroxilamina.

El invento se refiere a un método para injertar derivados de ácido carboxílico etilénicamente insaturados en polímeros termoplásticos utilizando ésteres de hidroxilamina. El invento se refiere también a una composición polimérica que comprende estos ésteres de hidroxilamina y a su empleo en la reacción de injerto.

Un método usual de modificación de plásticos y sus propiedades es la extrusión reactiva. En este método se adiciona aditivos al polímero termoplástico durante la extrusión con el fin de modificar las propiedades del polímero. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, en una reacción en donde se injerta un compuesto insaturado en el polímero. Estos procesos de injerto reactivos se llevan a cabo usualmente mediante el uso combinado de un compuesto insaturado y un peróxido como un formador de radical libre. Cuando se modifica el polímero con monómeros funcionales, por ejemplo anhídrido maleico, se obtienen copolímeros que se utilizan como compatibilizadores o promotores de adhesión.

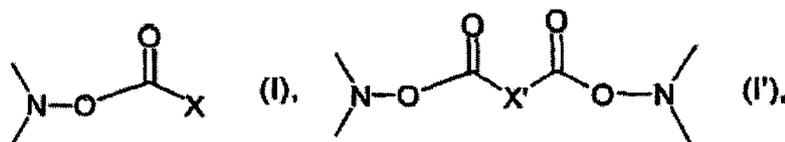
Sin embargo los métodos corrientes tienen desventajas cruciales, que son atribuibles al uso de peróxidos como formadores de radical libre. Si bien reacciones secundarias indeseables influyen el comportamiento de procesado de los polímeros (por ejemplo, puede producirse formación de reticulación/gel o puede producirse disgregación de polímero dependiendo del tipo de polímero utilizado), un deterioro en la estabilidad de largo plazo del polímero es causado por productos de reacción del peróxido y por residuos peroxídicos. Además, han de tomarse precauciones de seguridad considerables en el caso de procesado de plásticos con la adición de peróxidos.

Reacciones de injerto iniciados por peróxido proporcionan, en el caso de polipropileno como el polímero termoplástico, por ejemplo, un rendimiento del 0,2% a alrededor de 1,6% de anhídrido maleico enlazado (MAH). En US 5 001 197, por ejemplo, la cantidad injertada de anhídrido maleico se compara con el índice de flujo en fusión resultante (valor MFR) y se muestra que el peróxido causa disgregación considerable del polímero aún cuando se han injertado pequeñas cantidades de MAH.

La WO 00/14134 y WO 00/14135 describe reacciones de injerto en donde se utilizan radicales de nitroxilo libres estables opcionalmente junto con peróxidos, o alcoxiaminas junto con peróxidos. Sin embargo no se cita el uso de ésteres de hidroxilamina como iniciadores de la reacción de injerto.

El presente invento proporciona un método que aumenta el rendimiento de injerto de derivados de ácido carboxílico insaturado en el polímero termoplástico sin dar lugar, al mismo tiempo, ningún perjuicio significativo de las propiedades mecánicas del polímero que se obtienen mediante disgregación y/o reticulación de polímero. Se evitan por completo las desventajas de injerto inducido por peróxido. Por ejemplo no se requieren mayores medidas protectoras cuando se utilizan o almacenan ésteres de hidroxilamina. Los valores de flujo en fusión solo se varían ligeramente, lo que significa que las propiedades mecánicas del polímero termoplástico se conservan sustancialmente. Con el empleo del método de conformidad con el invento las cantidades de derivados de ácido carboxílico etilénicamente insaturado que pueden injertarse son significativamente mayores que en los métodos descritos en el arte anterior.

El invento se refiere a un método para injertar derivados de ácido carboxílico insaturados en polímeros termoplásticos, cuyo método comprenden calentar una mezcla de polímero termoplástico, ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico y un éster de hidroxilamina que tiene por lo menos una unidad estructural de fórmula (I) o (I')



en donde

X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub> que está sustituido por halógeno, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, biciclo- o tricicloalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -O-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -NH-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>;

## ES 2 295 356 T3

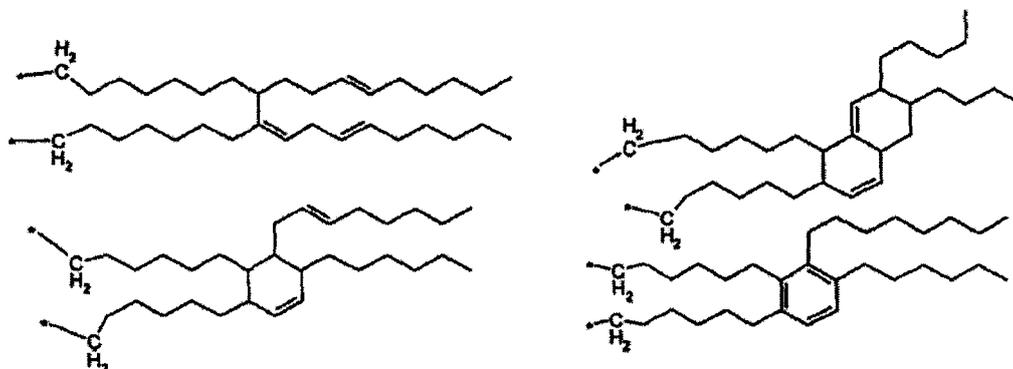
X' es un enlace directo o alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, alquinileno C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, -(alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-fenil-(alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un grupo

5

10

15

20



en un aparato de elaboración para polímeros termoplásticos, por encima del punto de ablandamiento/punto de fusión del polímero termoplástico y permitir que los componentes de la mezcla reaccionen entre sí.

25

\* indica el enlace al que se unen los grupos carbonilo.

Otros aspectos del invento residen en la materia objeto de cada una de las reivindicaciones 16 a 19.

30

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede reticularse), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y ultra-alto peso molecular (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

35

Las poliolefinas, o sea los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo precedente, de preferencia polietileno y polipropileno, pueden prepararse con métodos diferentes y especialmente los siguientes:

40

- polimerización radicalica (normalmente bajo alta presión y a temperatura elevada).
- polimerización catalítica utilizando un catalizador que contiene, normalmente, uno o mas de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica.

45

Estos metales tienen usualmente uno o mas de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden ser  $\pi$ - o  $\sigma$ -coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar en la forma libre o fijados sobre sustratos, típicamente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden utilizarse de por sí en la polimerización o pueden utilizarse otros activadores, típicamente metal alquilos, metal hidruros, metal alquil haluros, metal alquil óxidos o metal alquil-oxanos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden modificarse convenientemente con otros grupos de éster, éter, amina o silil éter.

50

Estos sistemas catalíticos se denominan usualmente, Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metalloceno o catalizadores de un solo sitio (SSC).

55

2. Mezclas de los polímeros citados 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).

60

3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros monómeros vinílicos, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) y sus mezclas con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo etileno/norborneno como COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, en donde la 1-olefina se genera *in-situ*; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/alquil acrilato, copolímeros de etileno/alquil metacrilato, copolímeros de etileno/vinil acetato o copolímeros de ácido etileno/acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexa-

65

## ES 2 295 356 T3

dieno, dicitopentadieno o etiliden-norborneno; y mezclas de estos copolímeros entre sí y con polímeros citados en 1) antes, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros de polialquilenos/monóxido de carbono alternantes o aleatorios y sus mezclas con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

4. Resinas hidrocarbúricas (por ejemplo C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>) incluyendo sus modificaciones hidrogenadas (por ejemplo espesantes) y mezclas de polialquilenos y almidón.

Homopolímeros y copolímeros de 1.) - 4.) pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en donde se prefieren polímeros atácticos. Se incluyen también polímeros de bloque estereo.

5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(alfa-metilestireno).

6. Homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros vinil aromáticos incluyendo estireno, alfa-metil-estireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil difenilo, vinil naftaleno, y vinil antraceno, y sus mezclas. Homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en donde se prefieren polímeros atácticos. Se incluyen también polímeros de bloque estereo.

6a. Copolímeros incluyendo los monómeros y comonómeros vinil aromáticos antes citados elegidos entre etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidias, vinil acetato y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y sus mezclas, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/alquil metacrilato, estireno/butadieno/alquil acrilato, estireno/butadieno/alquil metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/metil acrilato; mezclas de copolímeros de estireno de alta resistencia al impacto y otro polímero, por ejemplo un poliácilato, un polímero dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloque de estireno tal como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de hidrogenación de polímeros citados en 6.), especialmente incluyendo policiclohexileno (PCHE) preparado hidrogenando poliestireno atáctico, con frecuencia referido como polivinilciclohexano (PVCH).

6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de hidrogenación de polímeros citados en 6a.).

Homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; en donde se prefieren los polímeros atácticos. Se incluyen también polímeros de bloque estereo.

7. Copolímeros de injerto de monómeros vinil aromáticos tal como estireno o alfa-metilestireno, por ejemplo copolímeros de estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metil metacrilato sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y alquil acrilatos o metacrilatos sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre etileno/propileno/dieno terpolímeros; estireno y acrilonitrilo sobre polialquil acrilatos o polialquil metacrilatos, estireno y copolímeros de acrilonitrilo sobre acrilato/butadieno, así como sus mezclas con los copolímeros expuestos en 6), por ejemplo las mezclas de copolímero conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

8. Polímeros conteniendo halógeno tal como policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado y bromado de isobutilen-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros de epiclohidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo conteniendo halógeno, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como sus copolímeros tal como cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.

9. Polímeros derivados de ácidos alfa,beta-insaturados y sus derivados tal como poliácilatos y polimetacrilatos; polimetil metacrilatos, poliácilamidas y poliácilnitrilos, modificados al impacto con butil acrilato.

10. Copolímeros de los monómeros citados bajo 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/alquil acrilato, copolímeros de acrilonitrilo/alcoxialquil acrilato o acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/alquil metacrilato/butadieno.

11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o los derivados de acilo o sus acetales, por ejemplo alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato de polivinilo, benzoato de polivinilo, melato de polivinilo, butiral polivinilo, polialil ftalato o polialil melamina; así como sus copolímeros con olefinas citadas en 1) antes.

12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tal como polialquilenoglicoles, óxido de polietileno, óxido de poli-propileno o sus copolímeros con bisglicidil éteres.

## ES 2 295 356 T3

13. Poliacetales tal como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como un comonomero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

14. Óxidos y sulfuros de polifenileno y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros o poliamidas de estireno.

15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres o polibutadienos con terminación de hidroxilo por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otra, así como sus precursores.

16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poli-amida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas a partir de m-xilen diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico o/y tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametileno tereftalamida o poli-m-fenileno isoftalamida; y también copolímeros de bloque de las poliamidas antes citadas con poliolefinas, copolímeros olefínicos, ionómeros o elastómeros químicamente enlazados o injertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el proceso (sistemas de poliamida RIM).

17. Poliureas, poliimididas, poliamida-imidas, poliesterimididas, polihidantoinas y polibencimidazoles.

18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, por ejemplo polietileno tereftalato, polibutileno tereftalato, poli-1,4-dimetilciclohexano tereftalato y polihidroxibenzoatos, así como copoliésteres de bloque derivados de poliéteres con terminación hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

19. Policarbonatos y poliéster carbonatos.

20. Policetonas.

21. Polisulfonas, poliéster sulfonas y poliéster cetonas.

22. Mezclas de los polímeros antes citados (polimezclas, 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, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

El polímero termoplástico se elige de preferencia del grupo constituido por poliolefina, copolímero de bloque de estireno, polibutadieno, poliisopreno, EPDM (monómero de etileno-propilendieno) y EPR (elastómero de etileno-propileno).

Se da especial preferencia a poliolefinas, especialmente polietileno y polipropileno en varias formas comerciales.

Se utiliza una temperatura de preferencia entre 160°C y 280°C, especialmente entre 180°C y 260°C y mas especialmente entre 190°C y 250°C.

El ácido carboxílico insaturado o derivados de ácido carboxílico insaturado se elige, de preferencia, del grupo constituido por un anhídrido de un ácido dicarboxílico insaturado, un éster o diéster de un ácido mono- o di-carboxílico insaturado y una amida de un ácido mono- o di-carboxílico insaturado.

El ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico insaturado tiene, especialmente, de 3 a 40 átomos de carbono.

Ejemplos de ácidos carboxílicos apropiados y sus derivados incluyen ácido maleíco, ácido fumárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido vinilacético, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido aconítico, ácido itacónico y ácido norbornendicarboxílico, y ésteres, amidas y sus anhídridos.

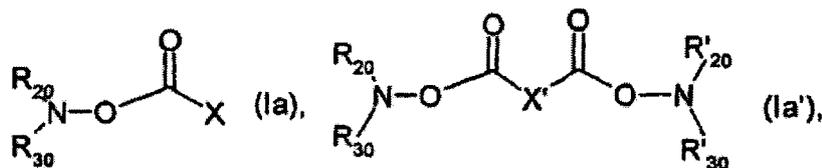
En adición a los derivados de ácido antes citados, pueden estar presentes también otros monómeros, por ejemplo vinilsilanos, estireno o glicidil acrilato.

Ácidos carboxílicos insaturados o derivados de ácido carboxílico insaturado especialmente preferidos son anhídrido maleíco, ácido maleíco, ácido fumárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido vinilacético, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido aconítico, ácido itacónico y anhídrido norbornen-dicarboxílico.

El ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico insaturado se utiliza en una cantidad de preferencia de 0,5 a 20% en peso, especialmente entre 1 y 10% en peso, basado en el peso del polímero termoplástico.

# ES 2 295 356 T3

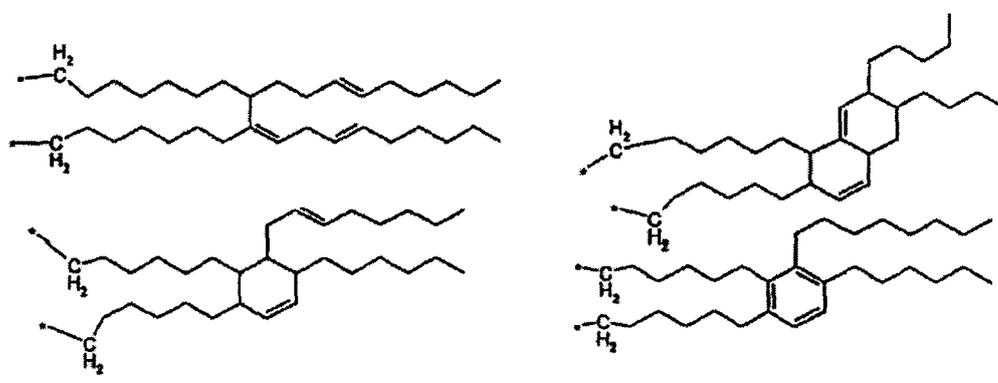
En calidad de éster de hidroxilamina se utiliza, de preferencia, un compuesto de fórmula (Ia) o (I'a)



en donde

X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub> que está sustituido por halógeno, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, biciclo- o tricicloalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -O-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -NH-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>;

X' es un enlace directo o alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, fenileno, (alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-fenil-(alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un grupo



R<sub>20</sub>, R'<sub>20</sub>, R<sub>30</sub> y R'<sub>30</sub> son cada uno independientemente de los otros no sustituido halo-, CN-, NO<sub>2</sub>- o -COOR<sub>40</sub> sustituido o

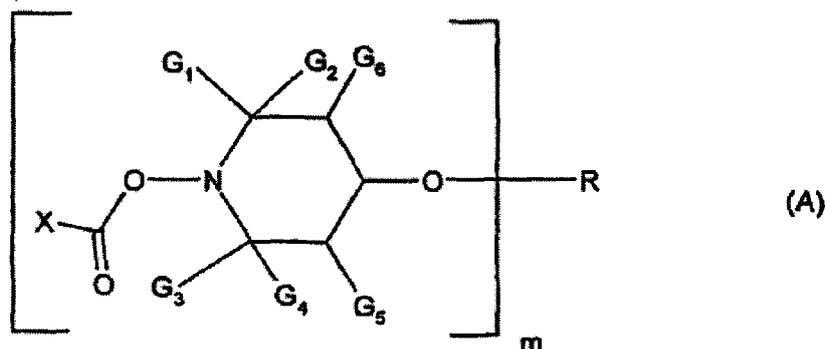
alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> O- o NR<sub>40</sub>-interrumpido;

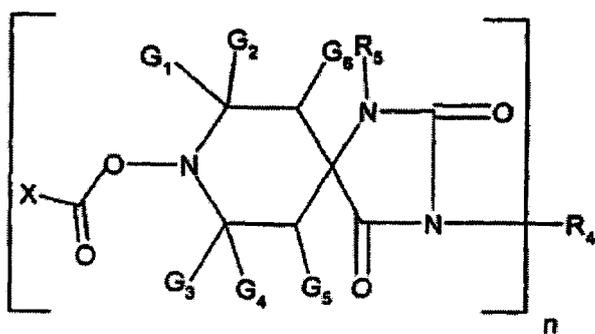
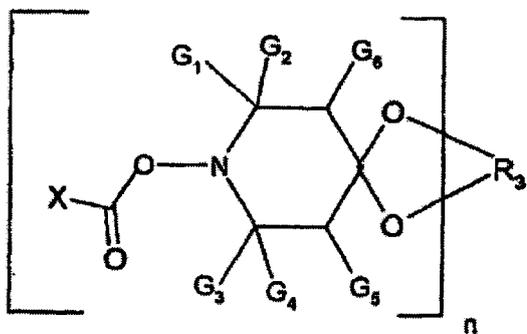
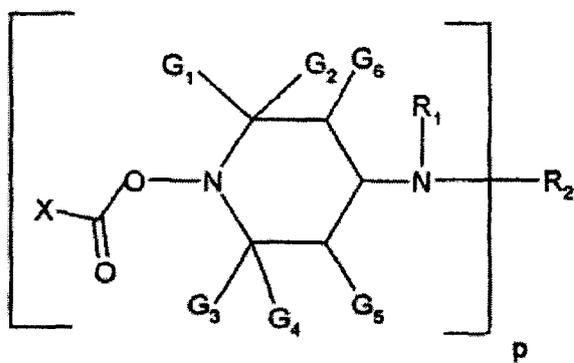
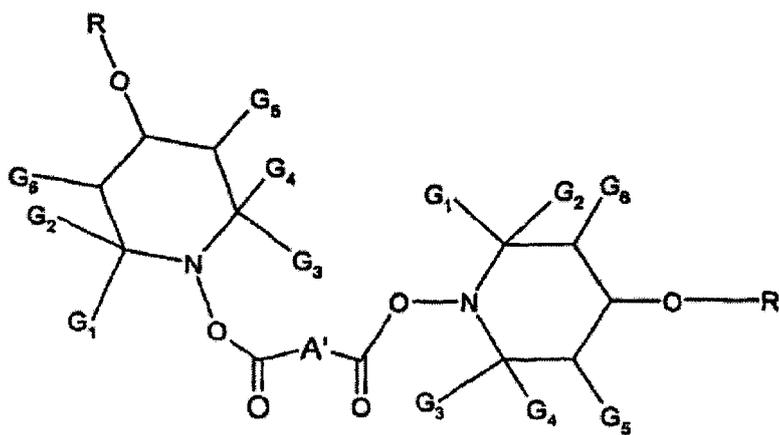
R<sub>40</sub> es hidrógeno, fenilo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; o

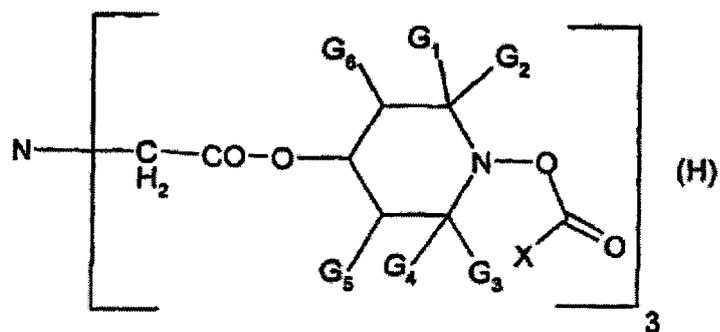
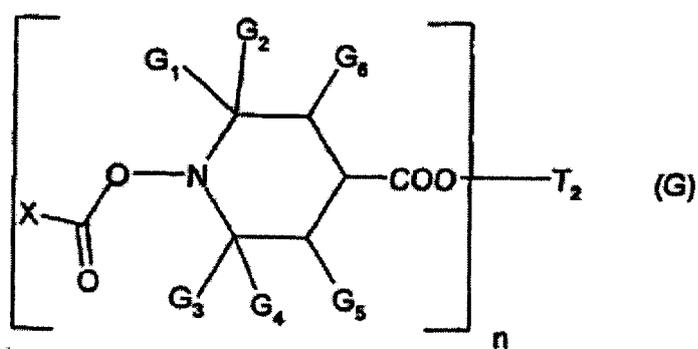
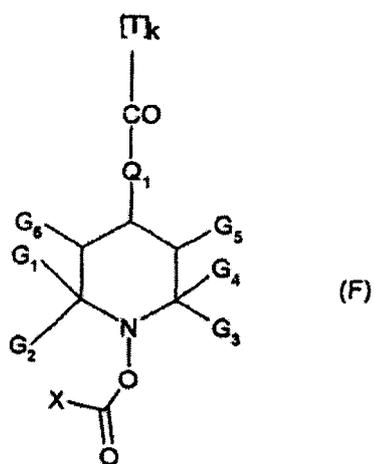
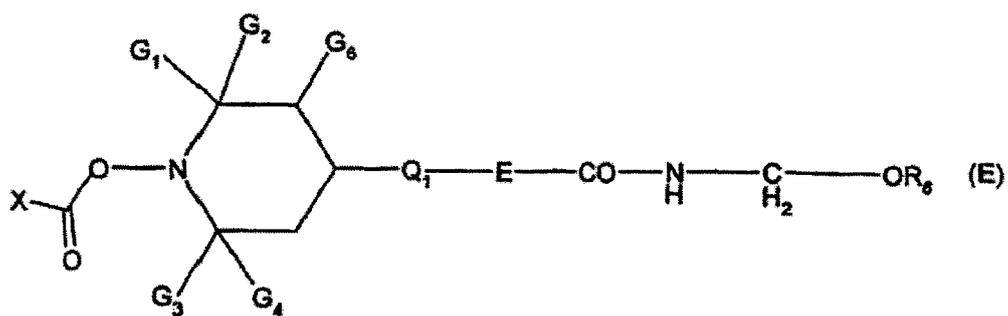
R<sub>20</sub> y R<sub>30</sub> y/o R'<sub>20</sub> y R'<sub>30</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, forman un anillo pentagonal o hexagonal que puede estar interrumpido por un átomo de nitrógeno u oxígeno y que puede estar sustituido una o mas veces por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y grupos carboxilo.

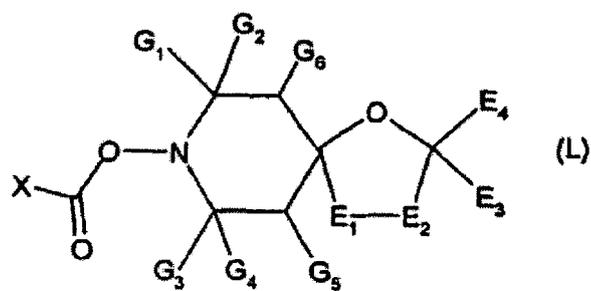
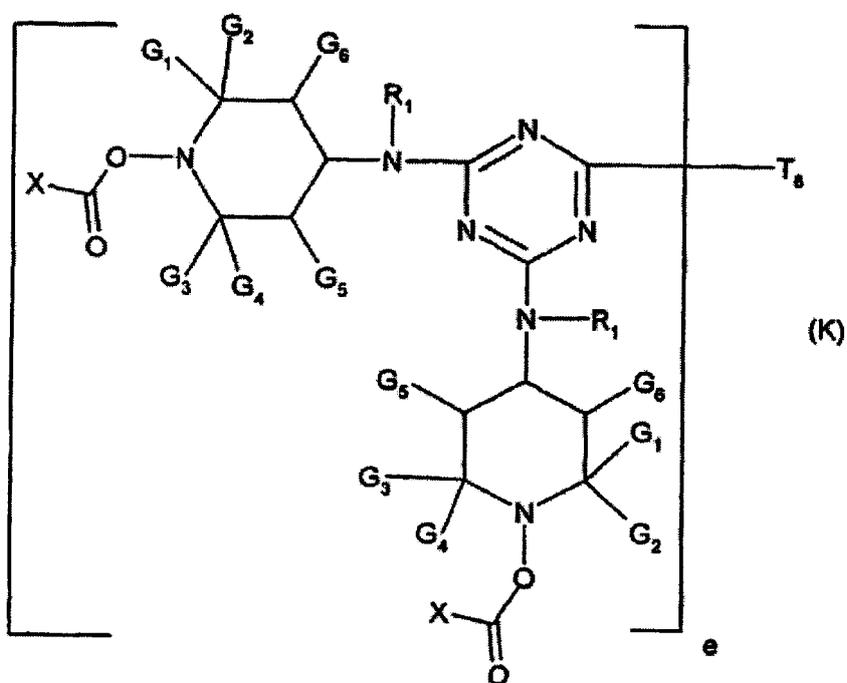
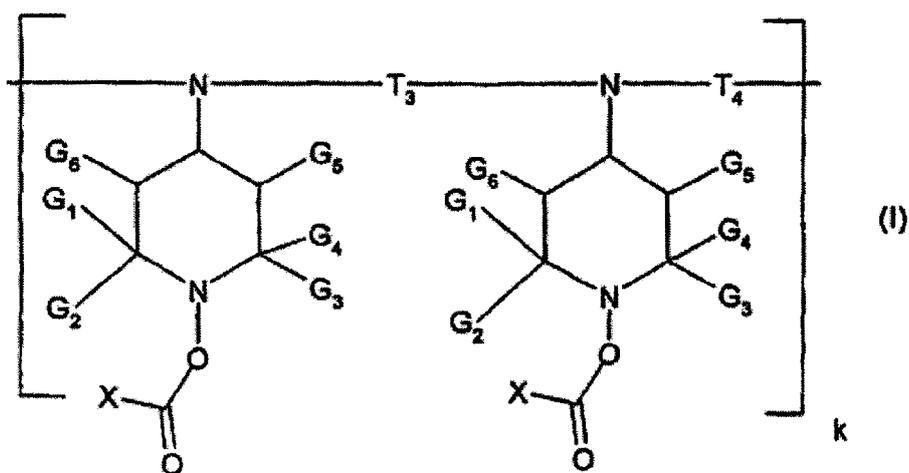
Se da preferencia a compuestos de fórmula (I), especialmente aquellos en donde R<sub>20</sub> y R<sub>30</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo de piperidina que está sustituido en las posiciones 2, y 6,6 por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y en la posición 4 tiene un grupo éter, amina, amida, uretano, éster o cetal. Se dá especial preferencia a cetales cíclicos.

Son especialmente apropiados compuestos en donde la unidad estructural de fórmula (I) o (I') es una de las fórmulas estructurales A a S.

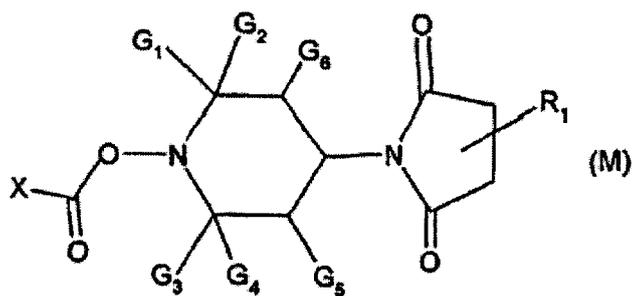






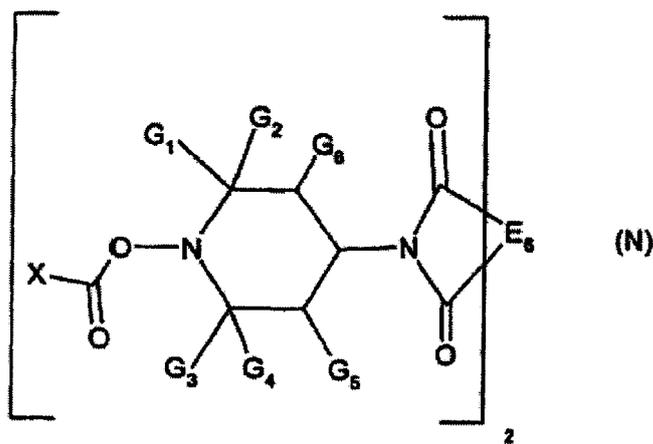


5



10

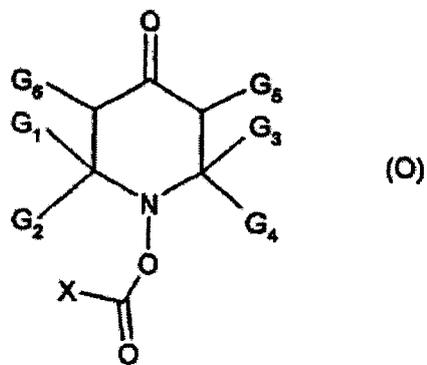
15



25

30

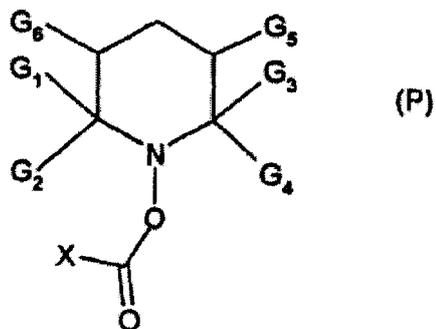
35



40

45

50



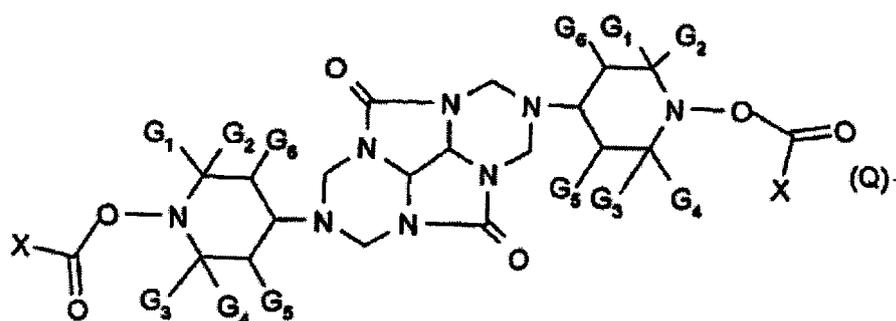
55

60

65

5

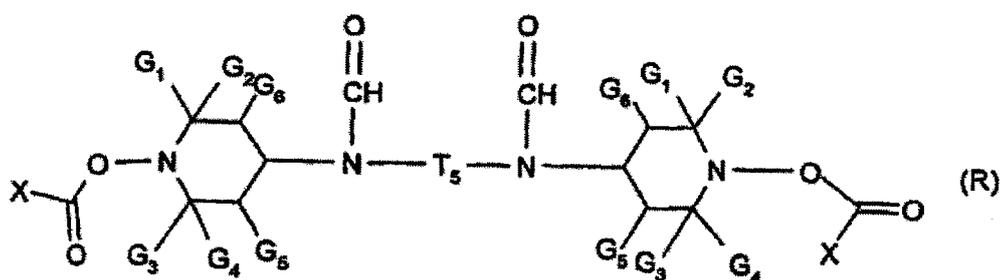
10



15

20

25



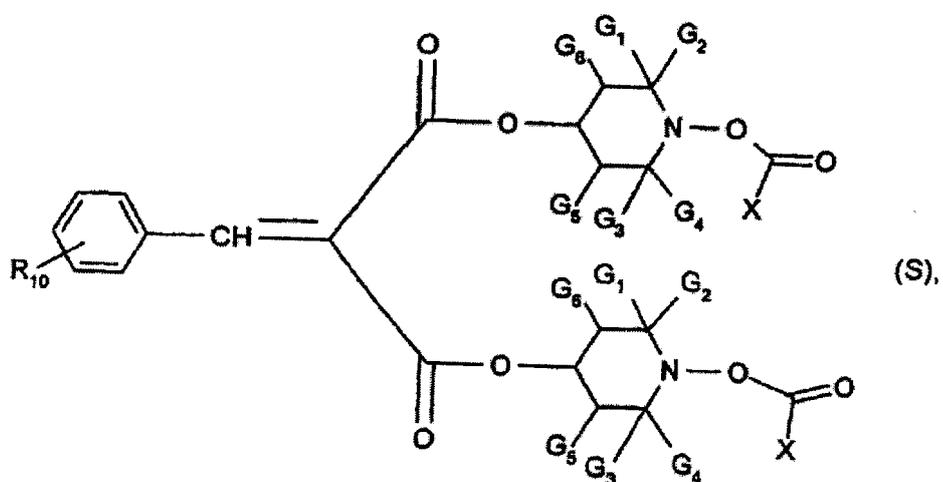
30

35

40

45

50



en donde

55

$G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  y  $G_4$  son independientemente alquilo  $C_1$ - $C_4$ , o  $G_1$  y  $G_2$  juntos y  $G_3$  y  $G_4$  juntos, o  $G_1$  y  $G_2$  juntos o  $G_3$  y  $G_4$  juntos son pentametileno;

$G_5$  y  $G_6$  son cada uno, independientemente del otro, hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_4$ ; y

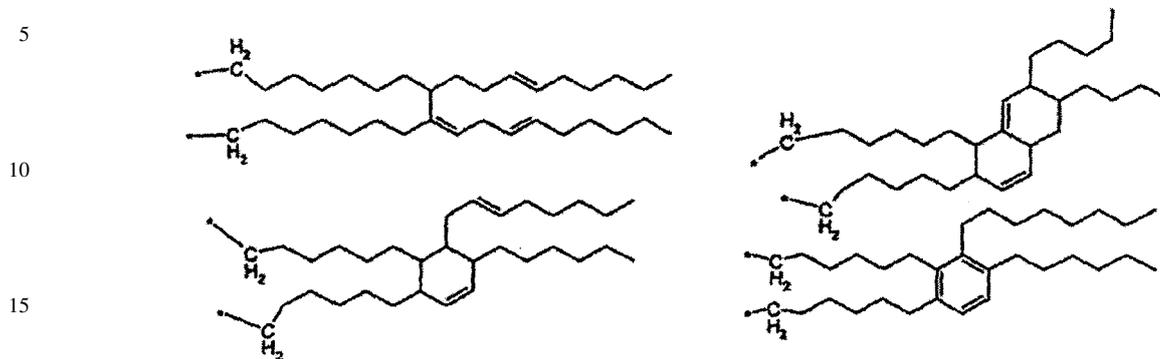
60

X es hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ , alqueno  $C_2$ - $C_{18}$ , alquino  $C_2$ - $C_{18}$ , arilo  $C_6$ - $C_{10}$ , -O-alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ , -O-arilo  $C_6$ - $C_{10}$ , -NH-alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ , -NH-arilo  $C_6$ - $C_{10}$ , -N(alquilo  $C_1$ - $C_6$ )<sub>2</sub>;

65

## ES 2 295 356 T3

A' es un enlace directo o alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alquenileno C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub>, alquinileno C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub>, fenileno, (alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-fenil-(alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un grupo



m es un número de 1-4;

R, cuando m es 1,

es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> que no está interrumpido o está interrumpido por uno o mas átomos de oxígeno, cianoetilo, bencilo, glicidilo, un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático con 2 a 18 átomos de carbono, de un ácido carboxílico cicloalifático con 7 a 15 átomos de carbono, de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado con 3 a 5 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 15 átomos de carbono, de un ácido carbámico o ácido conteniendo fósforo, o es un radical sililo monovalente, siendo posible que el ácido carboxílico esté sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática, según sea el caso, por 1 a 3 grupos -COOZ<sub>12</sub>, en donde

Z<sub>12</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo o bencilo;

R, cuando m es 2,

es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, alquenileno C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, xilileno, un radical bivalente de un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 36 átomos de carbono, de un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático con 8 a 14 átomos de carbono o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático o aromático con 8 a 14 átomos de carbono, siendo posible que el ácido dicarboxílico esté sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática, según sea el caso, por 1 o 2 grupos -COOZ<sub>12</sub>;

R, cuando m es 3,

es un radical trivalente de un ácido tricarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, cuyo radical puede estar sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática por -COOZ<sub>12</sub>, o es un radical trivalente de un ácido tricarbámico aromático o de un ácido conteniendo fósforo, o es un radical sililo trivalente;

R, cuando m es 4,

es un radical tetravalente de un ácido tetra carboxílico alifático, cicloalifático o aromático;

p es 1, 2 o 3,

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, alcanilo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>, alquenoilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> o benzoilo;

R<sub>2</sub> cuando p es 1,

es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> sin sustituir o sustituido por ciano, carbonilo o carbamida, o es glicidilo, un grupo de la fórmula -CHCH(OH)-Z o de fórmula -CO-Z o -CONH-Z, en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo; o

R<sub>2</sub>, cuando p es 2,

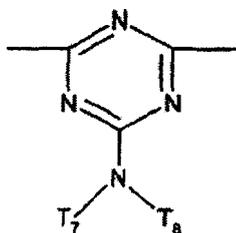
es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, xilileno, un grupo

-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-B-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- en donde B es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> o cicloalquileo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; o, cuando R<sub>1</sub> no es alcanilo, alquenoilo o benzoilo, R<sub>2</sub> puede ser también un radical acilo bivalente de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático o ácido carbámico o es el grupo -CO-; o,

## ES 2 295 356 T3

cuando p es 1, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos pueden ser también un radical de acilo cíclico de un ácido 1,2- o 1,3-dicarboxílico alifático o aromático; o

R<sub>2</sub> es un grupo



en donde

T<sub>7</sub> y T<sub>8</sub> son cada uno, independientemente del otro, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, o

T<sub>7</sub> y T<sub>8</sub> juntos son alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> o 3-oxapentametileno;

R<sub>2</sub>, cuando p es 3,

es 2,4,6-triacinilo;

cuando n es 1,

R<sub>3</sub> es alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o aciloxialquileno C<sub>4</sub>-C<sub>36</sub>; o,

cuando n es 2,

R<sub>3</sub> es (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>;

cuando n es 1,

R<sub>4</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alco-xialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, glicidilo, un grupo de fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COO-Q o de fórmula -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-CO-Q en donde m es 1 o 2 y Q es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo; o,

cuando n es 2,

R<sub>4</sub> es alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, un grupo

-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-D-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- en donde D es alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> o cicloalquileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; o un grupo

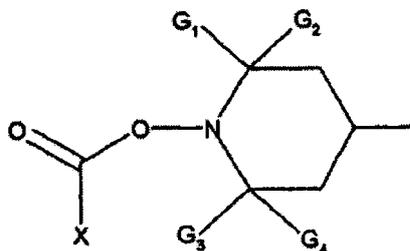
-CH<sub>2</sub>CH(OZ<sub>1</sub>)CH<sub>2</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH(OZ<sub>1</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, en donde Z<sub>1</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alilo, bencilo, alcanilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> o benzoilo;

R<sub>5</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alilo, bencilo, glicidilo o alcoxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;

Q<sub>1</sub> es -N(R<sub>7</sub>)- u -O-;

E es alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, el grupo -CH<sub>2</sub>CH(R<sub>6</sub>)-O- en donde R<sub>6</sub> es hidrógeno, metilo o fenilo, el grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH- o un enlace directo;

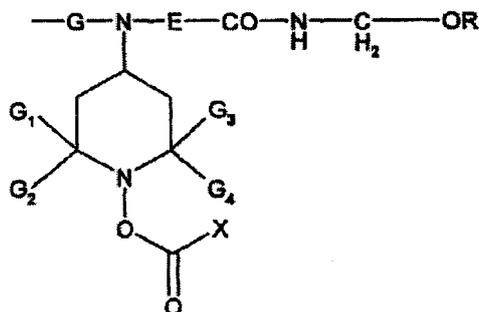
R<sub>7</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, cianoetilo, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, el grupo -CH<sub>2</sub>CH(R<sub>8</sub>)-OH; o un grupo de fórmula



# ES 2 295 356 T3

o un grupo de fórmula

5



10

15

en donde

G es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> y R es como se ha definido antes; o

20

R<sub>7</sub> es un grupo -E-CO-NH-CH<sub>2</sub>-OR<sub>6</sub>;

R<sub>6</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>;

25

la fórmula (F) es una unidad repetitiva estructural de un oligómero en donde T es etileno o 1,2-propileno o una unidad repetitiva estructural que se deriva de un copolímero alfa-olefínico con un alquil acrilato o metacrilato;

k es un número entre 2 y 100;

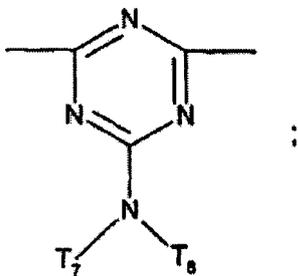
30

R<sub>10</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;

T<sub>2</sub> es como se ha definido para R<sub>4</sub>;

T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> son cada uno independientemente del otro alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, o T<sub>4</sub> es un grupo

35



40

45

T<sub>5</sub> es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, cicloalquileo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alquilendi (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>(cicloalquileo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>), fenileno o fenilendi(alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

50



T<sub>6</sub> es  $-NH(CH_2)_a-N(CH_2)_b-N[(CH_2)_c-N-]_dH$

55

en donde

a, b y c son cada uno independientemente de los otros 2 o 3, y d es 0 o 1;

60

e es 3 o 4;

E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub> son oxo o imino.

65

E<sub>3</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, fenilo, naftilo, siendo posible que el fenilo o naftilo estén sustituidos por cloro o por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o es fenilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> sustituido por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y

E<sub>6</sub> es un radical tetravalente alifático o aromático.

## ES 2 295 356 T3

Los radicales A' se derivan de ácidos dicarboxílicos alifáticos, aromáticos o alifático/aromáticos saturados o insaturados. Ejemplos de estos ácidos se dan a continuación. Son especialmente apropiados los radicales que se derivan de ácidos dicarboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos o de ácidos diméricos expuestos a continuación.

5 Cualquier sustituyente que sea alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo o n-dodecilo. Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> como un significado de R puede ser, por ejemplo los grupos antes citados y también, además, por ejemplo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo y n-octadecilo.

10 Cuando R es alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> este puede ser, por ejemplo, 1-propenilo, alilo, metalilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-hexenilo, 2-octenilo o 4-ter-butil-2-butenilo.

Alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

15 Cuando R es un radical monovalente de un ácido carboxílico, R es, por ejemplo, un ácido acético, ácido caproíco, ácido esteárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido benzoico o un radical de ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)-propiónico.

20 Cuando R es un radical de sililo monovalente, Z<sub>12</sub> es, por ejemplo, un radical de fórmula -(C<sub>j</sub>H<sub>2j</sub>)-Si(Z')<sub>2</sub>Z'' en donde j es un número entero de la gama de 2 a 5 y Z' y Z'' son cada uno independientemente del otro alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

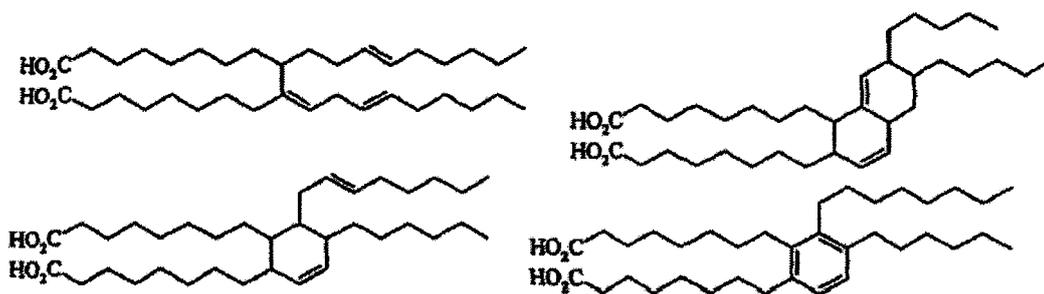
25 Cuando R es un radical bivalente de un ácido dicarboxílico, R es, por ejemplo, un radical de ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido ftálico, ácido dibutilmalónico, ácido dibencilmalónico, ácido butil-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-malónico o ácido bicicloheptendicarboxílico.

Otros ácidos dicarboxílicos apropiados con hasta 36 átomos de carbono son los ácidos diméricos o sus mezclas siguientes

30

35

40



45 Cuando R es un radical trivalente de un ácido tricarboxílico, R es, por ejemplo, un radical de ácido trimelítico, ácido cítrico o ácido nitrilotriacético.

Cuando R es un radical tetravalente de un ácido tetracarboxílico, R es, por ejemplo, el radical tetravalente de ácido butan-1,2,3,4-tetracarboxílico o de ácido piromelítico.

50 Cuando R es un radical bivalente de un ácido dicarbámico, R es, por ejemplo, un radical de ácido hexametilendicarbámico o ácido 2,4-toluiden-dicarbámico.

Aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> es, especialmente, fenetilo y, mas especialmente, bencilo.

55 Alcanoilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> es, por ejemplo, formilo, propionilo, butirilo, octanoilo, pero de preferencia acetilo y, como alquenoilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, especialmente acrililo.

Cualquier sustituyente que sea alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> son como se ha definido anteriormente.

60 Cualquier sustituyente que sea cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> es, especialmente, ciclohexilo.

Hidroalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> es, especialmente, 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo.

Alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> es, por ejemplo, alilo, metalilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-hexenilo o 2-octenilo.

65

Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido por un grupo hidroxilo, ciano, alcoxicarbonilo o carbamida puede ser, por ejemplo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-cianoetilo, metoxicarbonilmetilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-aminocarbonilpropilo o 2-(dimetilaminocarbonil)-etilo.

## ES 2 295 356 T3

Cualquier sustituyente que sea alquileo  $C_2-C_{12}$  es, por ejemplo, etileno, propileno, 2,2-dimetilpropileno, tetrametileno, hexametileno, octametileno, decametileno o dodecametileno.

Cualquier sustituyente que sea arilo es, por ejemplo fenilo o naftilo.

Cualquier sustituyente que sea arileno  $C_6-C_{15}$  es, por ejemplo, o-, m- o p-fenileno, 1,4-naftileno o 4,4'-difenileno.

En calidad de cicloalquileo  $C_6-C_{12}$  debe hacerse especial mención a ciclohexileno.

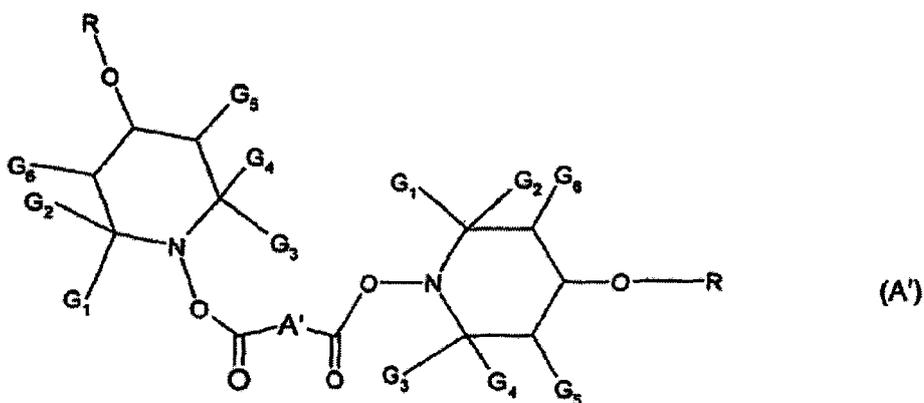
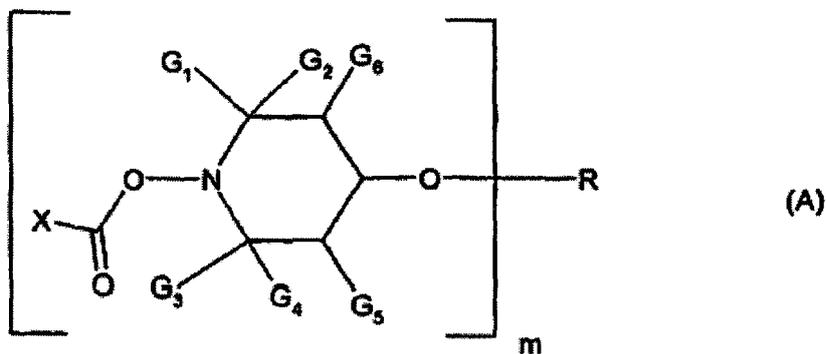
Aciloxialquileo  $C_4-C_{36}$  es, por ejemplo, 2-etil-2-acetoximetilpropileno,  $R_3$  es especialmente un grupo de la fórmula



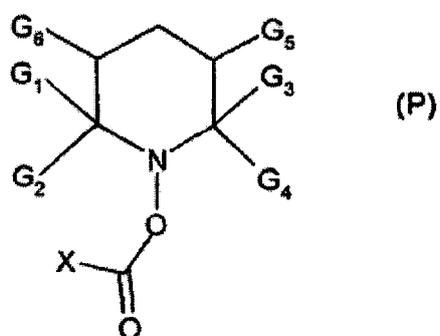
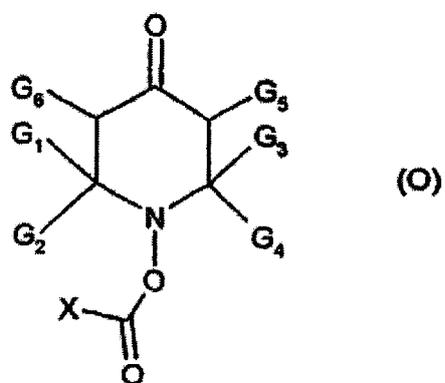
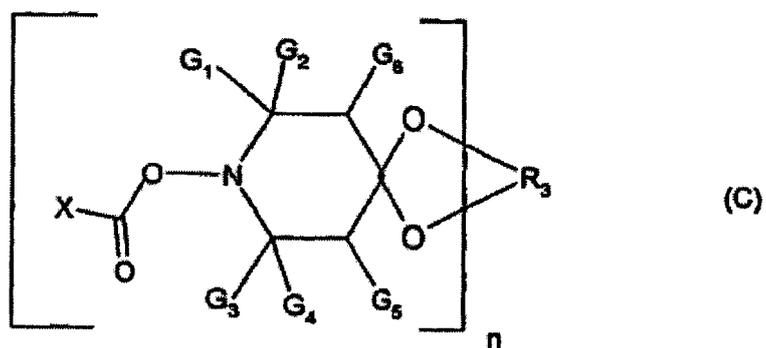
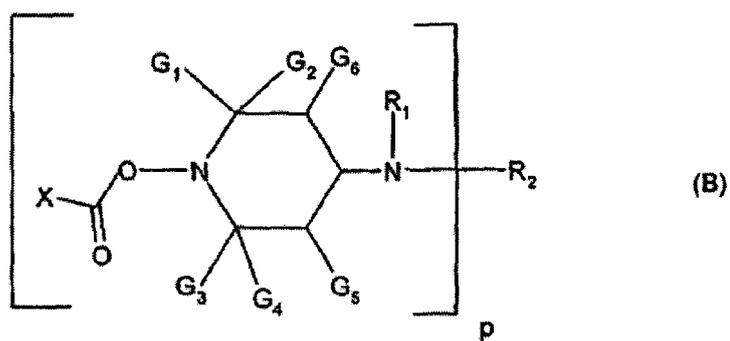
Cualquier sustituyente que sea alcoxilquilo  $C_2-C_6$  es, por ejemplo, metoximetilo, etoximetilo, propoximetilo, terbutoximetilo, etoxietilo, etoxipropilo, n-butoxietilo, ter-butoxietilo, isopropoxietilo o propoxipropilo.

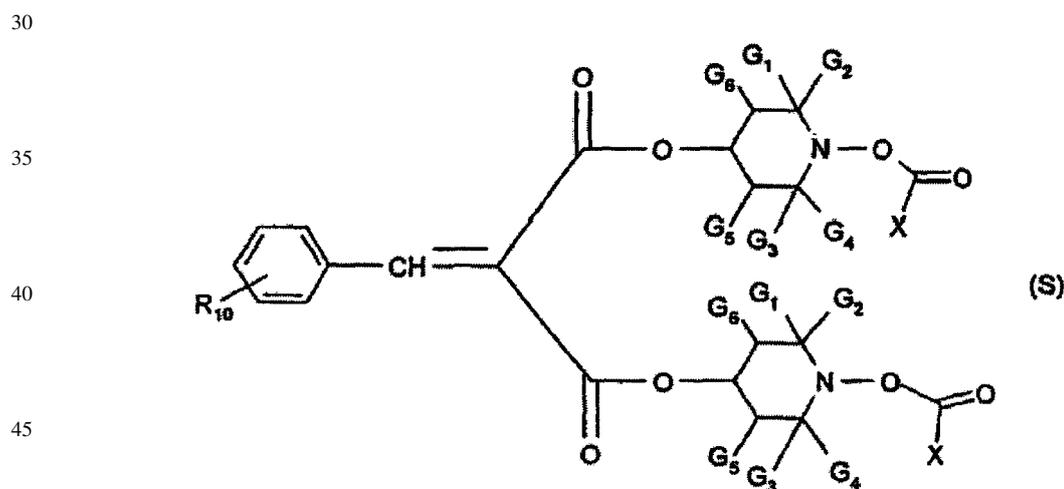
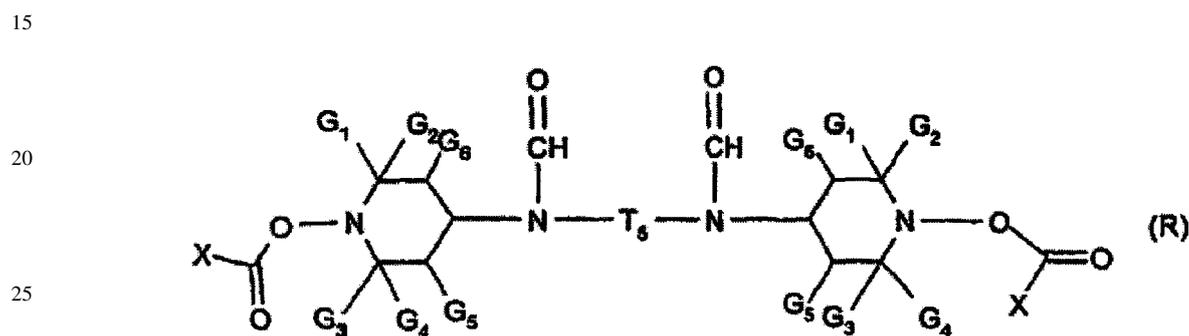
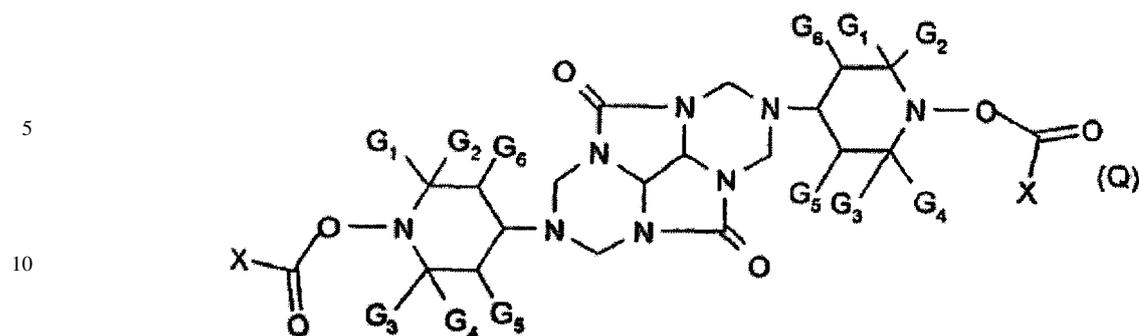
Halógeno es F, Cl, Br e I. Alquilo sustituido por halógeno es, por ejemplo, trifluorometilo.

Un sub-grupo preferido se forma por los ésteres de hidroxilamina de las fórmulas A, A', B, C, O, P, Q, R y S



5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65





50 en donde

$G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  y  $G_4$  son independientemente alquilo  $C_1$ - $C_4$ , o  $G_1$  y  $G_2$  juntos y  $G_3$  y  $G_4$  juntos, o  $G_1$  y  $G_2$  juntos o  $G_3$  y  $G_4$  juntos son pentametileno;

55  $G_5$  y  $G_6$  son cada uno, independientemente del otro, hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_4$ ;

$m$  es un número 1-4;

$R$ , cuando  $m$  es 1,

60 es hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_{18}$  que no está interrumpido o está interrumpido por uno o mas átomos de oxígeno, cianoetilo, bencilo, glicidilo, un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático con 2 a 18 átomos de carbono, de un ácido carboxílico cicloalifático con 7 a 15 átomos de carbono, de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado con 3 a 5 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 15 átomos de carbono, siendo posible que cada ácido carboxílico esté sustituido en la unidad alifática, cicloalifática o aromática por 1 a 3 grupos  $-COOZ_{12}$ , en donde

65  $Z_{12}$  es hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ , alquenoilo  $C_3$ - $C_{12}$ , cicloalquilo  $C_5$ - $C_7$ , fenilo o bencilo;

## ES 2 295 356 T3

R es un radical monovalente de un ácido carbámico o ácido conteniendo fósforo o es un radical de sililo monovalente;

R, cuando m es 2,

es alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, alquenileno C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, xilileno, un radical bivalente de un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 36 átomos de carbono, de un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático con 8 a 14 átomos de carbono o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático o aromático con 8 a 14 átomos de carbono, siendo posible que el ácido dicarboxílico esté sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática, según sea el caso, por 1 o 2 grupos -COOZ<sub>12</sub>;

R es un radical bivalente de un ácido conteniendo fósforo o es un radical sililo bivalente;

R, cuando m es 3,

es un radical trivalente de un ácido tricarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, cuyo radical puede estar sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática por -COOZ<sub>12</sub>, o es un radical trivalente de un ácido tricarbámico aromático o de un ácido conteniendo fósforo, o es un radical sililo trivalente;

R, cuando m es 4,

es un radical tetravalente de un ácido tetra carboxílico alifático, cicloalifático o aromático;

p es 1, 2 o 3,

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, alcanilo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>, alquenoilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> o benzoilo;

R<sub>2</sub> cuando p es 1,

R<sub>2</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alquenoilo C-C<sub>8</sub>, cada uno no sustituido o sustituido por un grupo de ciano, carbonilo o carbamida, o es glicidilo, un grupo de la fórmula -CHCH(OH)-Z o de fórmula -CO-Z o -CONH-Z, en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo; o

R<sub>2</sub>, cuando p es 2,

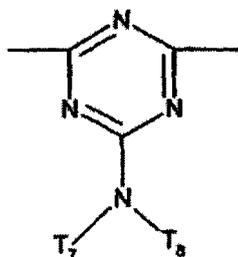
es alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, xilileno, un grupo

-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-B-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- en donde B es alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> o cicloalquileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>; o con la condición de que R<sub>1</sub> no sea alcanilo, alquenoilo o benzoilo, R<sub>2</sub> puede ser también un radical acilo bivalente de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático o ácido dicarbámico o puede ser el grupo

-CO-; o,

cuando p es 1, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos pueden ser también un radical de acilo cíclico de un ácido 1,2- o 1,3-dicarboxílico alifático o aromático; o

R<sub>2</sub> es un grupo



en donde

T<sub>7</sub> y T<sub>8</sub> son cada uno, independientemente del otro, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, o

T<sub>7</sub> y T<sub>8</sub> juntos son alquileno C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> o 3-oxapentametileno;

## ES 2 295 356 T3

R<sub>2</sub>, cuando p es 3,

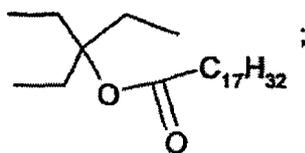
es 2,4,6-triacinilo;

5 n es un número 1 o 2;

cuando n es 1,

R<sub>3</sub> es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquileo o acioxialquileo C<sub>4</sub>-C<sub>36</sub>; especialmente un grupo de fórmula

10



15

o,

20 cuando n es 2,

R<sub>3</sub> es (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>;

R<sub>10</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>;

25

T<sub>5</sub> es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, cicloalquileo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alquilendi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (cicloalquileo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>), fenileno o fenilendi (alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>);

30

X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -O-arilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, -NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -NH-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>;

A' es alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> o alquino C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub>.

Se da especial preferencia a ésteres de hidroxilamina de fórmulas A, B, C y O.

35

Entre los compuestos de fórmulas A, B, C y O se da preferencia a aquellos en donde G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> y G<sub>4</sub> son cada uno, independientemente de los otros alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

40

G<sub>5</sub> y G<sub>6</sub> son cada uno, independientemente del otro, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

m es un número 1-2;

R, cuando m es 1,

45

es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> que no está interrumpido o está interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, cianoetilo, bencilo, glicidilo, un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático con 2 a 18 átomos de carbono, de un ácido carboxílico cicloalifático con 7 a 15 átomos de carbono, de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado con 3 a 5 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 15 átomos de carbono, siendo posible que cada ácido carboxílico esté sustituido en la unidad alifática, cicloalifática o aromática por 1 a 3 grupos -COOZ<sub>12</sub>, en donde Z<sub>12</sub> es

50

hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo o bencilo;

R es un radical monovalente de un ácido carbámico o ácido conteniendo fósforo o es un radical de sililo monovalente;

55

R, cuando m es 2,

es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, xilileno, un radical bivalente de un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 36 átomos de carbono, de un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático con 8 a 14 átomos de carbono o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático o aromático con 8 a 14 átomos de carbono, siendo posible que el ácido dicarboxílico esté sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática, según sea el caso, por 1 o 2 grupos -COOZ<sub>12</sub>;

60

R es un radical bivalente de un ácido conteniendo fósforo o es un radical sililo bivalente;

65

p es 1,

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, alcanilo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>, alquenoilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> o benzoilo;

## ES 2 295 356 T3

R<sub>2</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alqueno C-C<sub>8</sub>, cada uno no sustituido o sustituido por un grupo de ciano, carbonilo o carbamida, o es glicidilo, un grupo de la fórmula -CHCH(OH)-Z o de fórmula -CO-Z o -CONH-Z, en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo;

5 n es un número 1 o 2;

cuando n es 1,

10 R<sub>3</sub> es alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquileo o acioxialquileo C<sub>4</sub>-C<sub>36</sub>; especialmente un grupo de fórmula



20 o,

cuando n es 2,

25 R<sub>3</sub> es (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub>.

Un grupo asimismo preferido consiste en hidroxilaminas

en donde G<sub>1</sub> y G<sub>2</sub> son etilo y G<sub>3</sub> y G<sub>4</sub> son metilo, o G<sub>1</sub> y G<sub>3</sub> son etilo y G<sub>2</sub> y G<sub>4</sub> son metilo; y

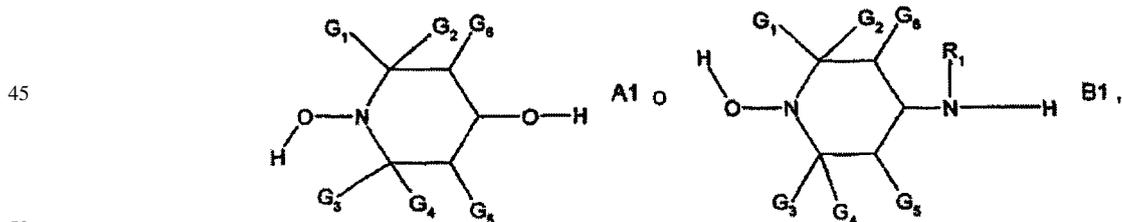
30 G<sub>5</sub> y G<sub>6</sub> son cada uno, independientemente del otro, hidrógeno o metilo.

Los otros sustituyentes tienen las definiciones, incluyendo los significados preferidos, antes indicadas.

35 El sustituyente X se elige especialmente del grupo constituido por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>.

Otras hidroxilaminas apropiadas son oligómeros o polímeros que se obtienen haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico con un compuesto de fórmula A1 o B1 o haciendo reaccionar un diisocianato con un compuesto de fórmula A1.

40



50

en donde los radicales G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, G<sub>4</sub>, G<sub>5</sub> y R<sub>1</sub> tienen el significado, incluyendo los significados preferidos, antes indicados.

55

Los compuestos de fórmula A1 pueden hacerse reaccionar para formar poliésteres. Los poliésteres pueden ser mono- o co-poliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y dioles y un compuesto de fórmula A1.

60

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos pueden contener de 2 a 40 átomos de carbono, los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos de 6 a 10 átomos de carbono, los ácidos dicarboxílicos aromáticos de 8 a 14 átomos de carbono, los ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos de 2 a 12 átomos de carbono y los ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos y cicloalifáticos de 7 a 14 átomos de carbono.

65

Es también posible que los poliésteres, en pequeñas cantidades, por ejemplo de 0,1 a 3 % molar, basado en los ácidos dicarboxílicos presentes, se ramifiquen por medio de mas monómeros difuncionales (por ejemplo pentarritol, ácido trimelítico, 1,3,5-tri(hidroxifenil)benceno, ácido 2,4-dihidroxibenzoico o 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)propano).

## ES 2 295 356 T3

Ácidos dicarboxílicos apropiados son ácidos dicarboxílicos alifáticos ramificados saturados, ácidos dicarboxílicos aromáticos y ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos.

Ácidos dicarboxílicos alifáticos apropiados son los que tienen de 2 a 40 átomos de carbono, por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido dimetilamónico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido sebácico, ácido azelaico y ácidos diméricos (productos de dimerización de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados tal como ácido oleico), ácidos malónico y succínico alquilados tal como ácido octadecilsuccínico.

Ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos apropiados son: ácido 1,3-ciclobutandicarboxílico, ácido 1,3-ciclopentandicarboxílico, ácido 1,3- y 1,4-ciclohexandicarboxílico, 1,3- y 1,4-(dicarboxilmetil)ciclohexano y ácido 4,4'-dicrohildicarboxílico.

Ácidos dicarboxílicos aromáticos apropiados son: especialmente ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, y ácido 1,3-, 1,4-, 2,6- o 2,7-naftalendicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico, ácido 4,4'-benzofenondicarboxílico, 1,1,3-trimeti-5-carboxil-3-(p-carboxil-fenil)-indano, ácido dicarboxílico de éter 4,4'-difenílico, bis-p-(carboxilfenil)-metano o bis-p-(carboxilfenil)-etano.

Se da preferencia a los ácidos dicarboxílicos aromáticos y, entre estos, especialmente, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalendicarboxílico.

Otros ácidos dicarboxílicos apropiados son los que contienen grupos -CO-NH; estos se describen en DE-A 2 414 349. Ácidos dicarboxílicos que contienen anillos N-heterocíclicos son también apropiados, por ejemplo los que se derivan de ácidos monoamin-s-triazindicarboxílicos carboxialquilados, carboxilfenilados o carboxibencilados (véase DE-A 2 121 184 y 2 533 675), mono- o bis-hidantoinas, bencimidazoles opcionalmente halogenados o ácido parabánico. Los grupos carboxialquílicos pueden contener de 3 a 20 átomos de carbono.

Cuando se utilizan dioles adicionales los dioles alifáticos apropiados son los glicoles alifáticos lineales y ramificados, especialmente los que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, mas especialmente de 2 a 6, en la molécula, por ejemplo: etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,2-, 1,3-, 2,3- o 1,4-butandiol, pentilglicol, neopentil glicol, 1,6-hexandiol y 1,12-dodecandiol. Un diol cicloalifático apropiado es, por ejemplo, 1,4-dihidroxiclohexano. Otros dioles alifáticos apropiados son, por ejemplo, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, dioles alifáticos aromáticos tal como p-xililen glicol o 2,5-dicloro-p-xililen glicol, 2,2-( $\beta$ -hidroxietoxifenil)-propano y también polioxialquilenglicoles tal como dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol. Los alquilen dioles son de preferencia lineales contienen, especialmente de 2 a 4 átomos de carbono.

Son también apropiados polioxialquilenglicoles con pesos moleculares de 150 a 40 000.

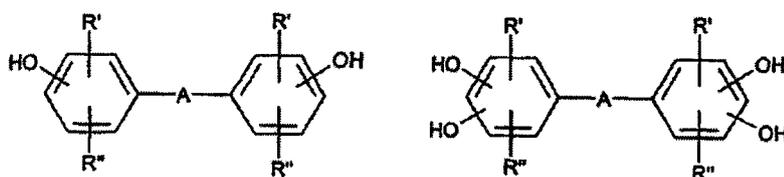
En calidad de dioles aromáticos se hace mención de aquellos en donde se enlazan dos grupos hidroxilo a uno o a diferente(s) radical(es) hidrocarbúrico(s) aromático(s).

Los dioles preferidos son los alquilendioles, y 1,4-dihidroxiclohexano y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano. Se da especial preferencia a etilenglicol, 1,4-butandiol y también 1,2- y 1,3-propilenglicol.

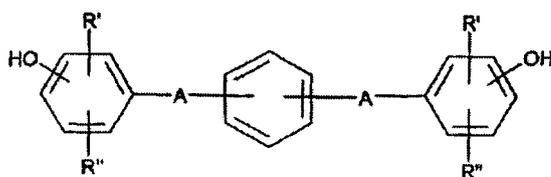
Otros dioles alifáticos apropiados son los bisfenoles  $\beta$ -hidroxialquilados, especialmente  $\beta$ -hidroxietilados, tal como 2,2-bis[4'-( $\beta$ -hidroxietoxi)fenil]propano. Otros bisfenoles son los citados a continuación.

Un grupo adicional de dioles alifáticos apropiados comprende los dioles heterocíclicos descritos en German Offenlegungsschriften 1 812 003, 2 343 432, 2 342 372 y 2 4543 326. Ejemplos son: N,N-bis( $\beta$ -hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoina, N,N'-bis( $\beta$ -hidroxipropil)-5,5-dimetilhidantoina, metilbis[N-( $\beta$ -hidroxietil)-5-metil-5-etil-hidantoina], metilbis[N-( $\beta$ -hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoina, N,N'-bis( $\beta$ -hidroxietil)benzimidazolona, N,N'-bis( $\beta$ -hidroxietil)-(tetracloro)-bencimidazolona y N,N'-bis( $\beta$ -hidroxietil)-(tetra bromo)-bencimidazolona.

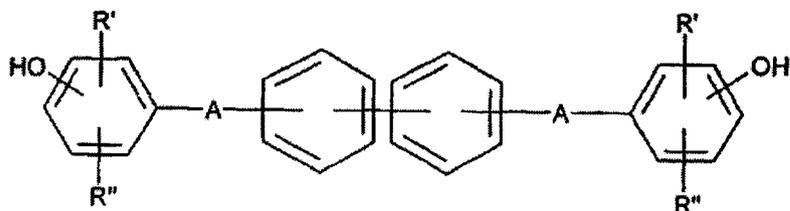
Dioles aromáticos apropiados incluyen difenoles mononucleares y, especialmente, difenoles binucleares que comportan un grupo hidroxilo en cada núcleo aromático. "Aromático" se entiende que hace referencia, de preferencia, a radicales hidrocarbon-aromáticos, por ejemplo fenileno o naftileno. Además, por ejemplo, hidroxiquinona, resorcinol y 1,5-, 2-, y 2,7-dihidroxi-naftaleno, deben citarse como especial mención de bisfenoles que pueden representarse por las fórmulas siguientes:



5

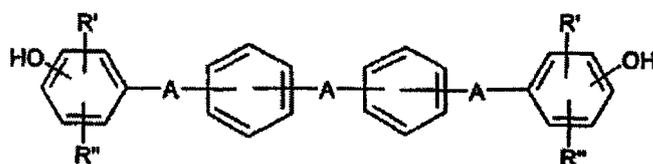


10



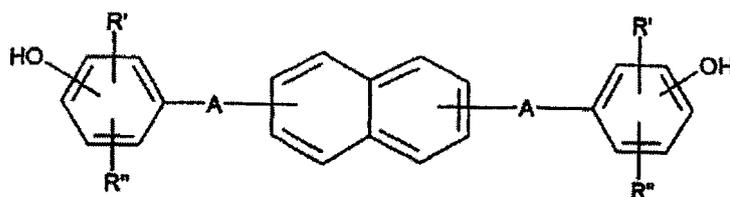
15

20



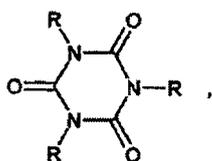
25

30



35

40



45

Los grupos hidroxilo pueden estar en la posición m, pero especialmente en la posición p; R' y R'' en estas fórmulas pueden ser alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, halógeno tal como cloro o bromo, y especialmente átomos de hidrógeno. A puede denotar un enlace directo u -O-, -S-, -(O)S(O)-, -C(O)-, -P(O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-, alquilideno no sustituido o sustituido, cicloalquilideno o alquileno.

50

Ejemplos de alquilideno no sustituido o sustituido son: etilideno, 1,1- o 2,2-propilideno, 2,2-butilideno, 1,1-isobutilideno, pentilideno, hexilideno, heptilideno, octilideno, dicloroetilideno y tricloroetilideno.

55

Ejemplos de alquileno no sustituido o sustituido son metileno, etileno, fenilmetileno, difenilmetileno y metilfenilmetileno. Ejemplos de cicloalquilideno son ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno y ciclooctilideno.

60

Ejemplos de bisfenoles son: bis(p-hidroxifenil) éter o tioéter, bis(p-hidroxifenil)-sulfona, bis(p-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)-2,2'-difenilo, fenilhidroquinona, 1,2-bis(p-hidroxifenil)etano, 1-fenil-bis(p-hidroxifenil)metano, difenil-bis(p-hidroxifenil)metano, difenil-bis(p-hidroxifenil)etano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-di-isopropilbenceno, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-m-di-isopropilbenceno, 2,2-bis(3',5'-dimetil-4'-hidroxifenil)-propano, 1,1- o 2,2-bis(p-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(p-hidroxifenil)hexafluoropropano, 1,1-dicloro- o 1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-hidroxifenil)-etano, 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclopentano y especialmente 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano (bisfenol A) y 1,1-bis(p-hidroxifenil)ciclo-hexano (bisfenol C).

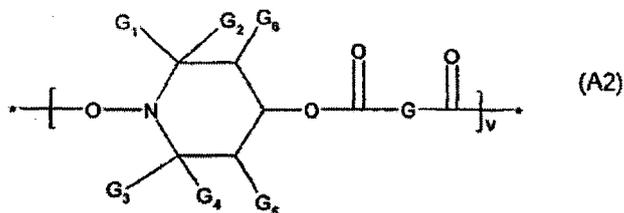
65

Poliésteres apropiados de ácidos hidroxicarboxílicos son, por ejemplo, policaprolactona, polipivalolactona y los poliésteres de ácido 4-hidroxiciclohexancarboxílico, ácido 2-hidroxi-6-naftalencarboxílico o ácido 4-hidroxibenzoico.

## ES 2 295 356 T3

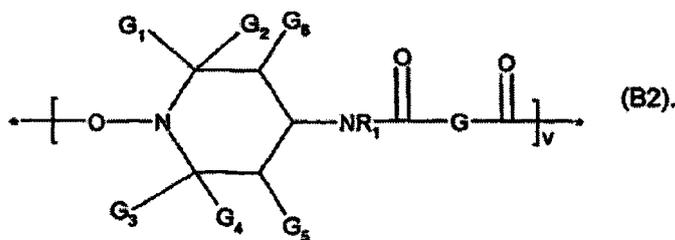
Además son también apropiados polímeros que pueden contener principalmente enlaces de éster, pero también otros enlaces, por ejemplo amidas de poliéster e imidas de poliéster.

Se obtienen oligómeros/polímeros que contienen, como unidad repetitiva estructural, un grupo de fórmula A2



en donde los sustituyentes  $G_1$ - $G_6$  son como se ha definido antes,  $v$  es un número 2-200 y el significado de  $G$  resulta del ácido dicarboxílico utilizado. Los ácidos dicarboxílicos apropiados se han citado anteriormente.

Cuando un compuesto de fórmula B1 se hace reaccionar con los ácidos dicarboxílicos descritos y, opcionalmente, otros dioles, se obtienen amidas de poliéster que tienen la unidad repetitiva estructural (B2)



Las definiciones de los sustituyentes se dan mas adelante.

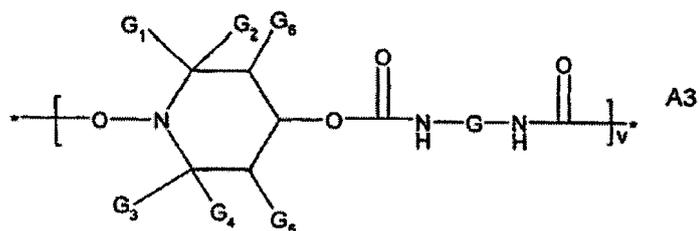
Un tercer grupo de oligómeros/polímeros muy apropiados comprende poliuretanos que se obtienen haciendo reaccionar diisocianatos con compuestos de fórmula A1 y, opcionalmente, otros dioles.

Diisocianatos muy apropiados son 1,6-bis[isocianato]hexano, 5-isocianato-3-(isocianato-metil)-1,1,3-trimetilciclohexano, 1,3-bis[5-isocianato-1,3,3-trimetil-fenil]-2,4-dioxo-1,3-diacetidina, 3,6-bis[9-iso-cianato-nonil]-4,5-di(1-heptenil)ciclohexeno, bis[4-iso-cianato-ciclohexil]metano, trans-1,4-bis[isocianato]ciclo-hexano, 1,3-bis[isocianato-metil]benceno, 1,3-bis[1-isocianato-1-metil-etil]benceno, 1,4-bis[2-isocianato-etil]-ciclohexano, 1,3-bis[isocianato-metil]ciclohexano, 1,4-bis[isocianato]benceno, 2,4-bis[isocianato]tolueno, 2,6-bis[isocianato]tolueno, 2,4-/2,6-bis[isocianato]tolueno, 2-etil-1,2,4-tris[3-isocianato-4-metil-anilino-carboniloxi]-propano,  $N,N'$ -bis[3-isocianato-4-metilfenil]urea, 1,4-bis[3-isocianato-4-metilfenil]2,4-dioxo-1,3-diacetidina, 1,3,5-tris[3-isocianato-4-metilfenil]2,4,6-trioxo-hexahidro-1,3,5-triacina, 1,3-bis[3-isocianato-4-metilfenil]-2,4,5-trioxo-imidazolidina, bis[2-isocianatofenil]metano, 2,4-bis-[4-isocianatobencil]-1-isocianatobenceno, [4-isocianato-3-(4-isocianato-bencil)-fenil]-[2-isocianato-5-(4-isocianato-bencil)-fenil]metano, tris[4-isocianato-fenil]metano, 1,5-bis[isocianato]-naftaleno y 4,4'-bis[isocianato]-3,3'-dimetil-difenilo.

Diisocianatos especialmente preferidos son 1,6-bis[isocianato]hexano, 5-isocianato-3-(isocianatometil)-1,1,3-trimetilciclohexano, 2,4-bis[isocianato]tolueno, 2,6-bis[isocianato]-tolueno, 2,4-/2,6-bis[isocianato]tolueno o bis[4-isocianato-fenil]metano.

# ES 2 295 356 T3

Se obtienen poliuretanos que tienen la unidad repetitiva estructural (A3)



Los sustituyentes se definen mas adelante. El significado de G resulta de los diisocianatos utilizados.

El éster de hidroxilamina se utiliza en una cantidad de preferencia de 0,01 a 5% en peso, especialmente entre 0,1 y 2% en peso, basado en el peso del polímero termoplástico utilizado.

A continuación se citan compuestos individuales especialmente apropiados.

TABLA 1

25

30

35

40

45

50

55

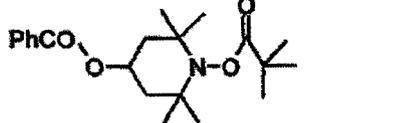
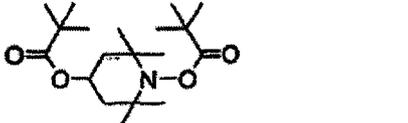
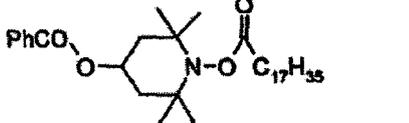
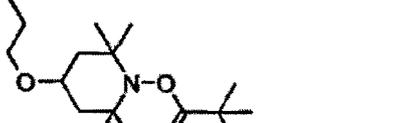
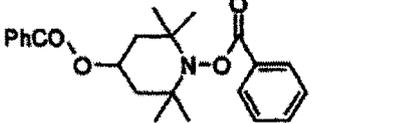
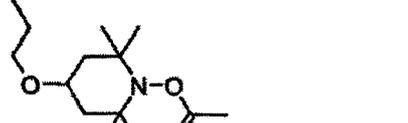
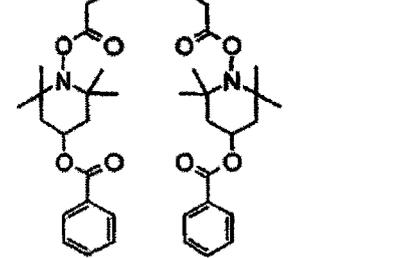
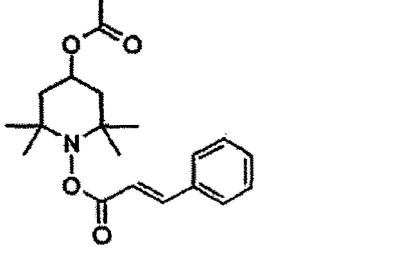
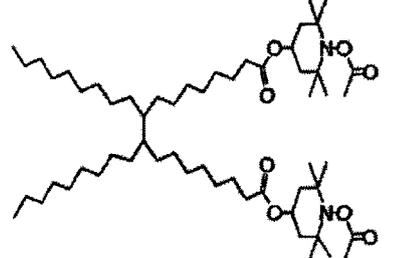
60

compuesto	Formula estructural	compuesto	Formula estructural
<u>101</u>		<u>102</u>	
<u>103</u>		<u>104</u>	
<u>105</u>		<u>106</u>	

65

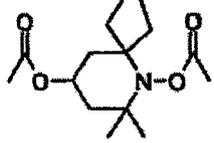
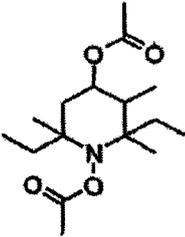
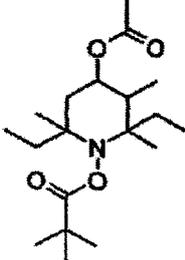
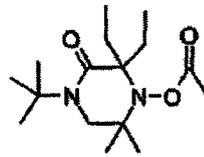
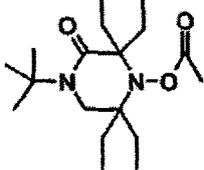
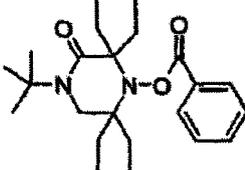
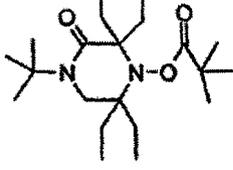
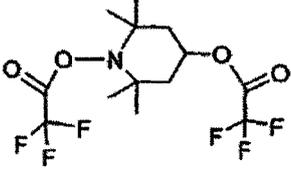
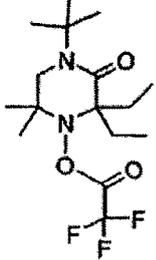
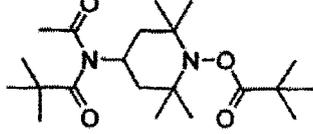
ES 2 295 356 T3

TABLA 1 (continuación)

compuesto	Formula estructural	compuesto	Formula estructural
107		108	
109		110	
111		112	
113		114	
115			

ES 2 295 356 T3

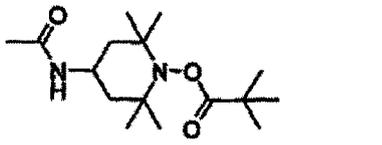
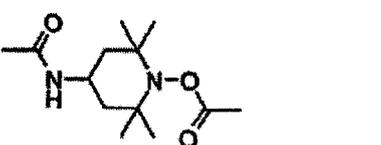
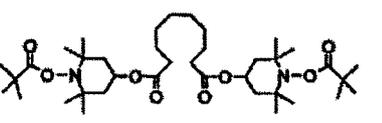
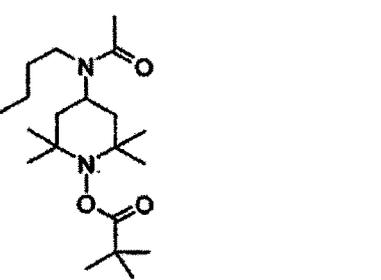
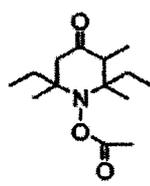
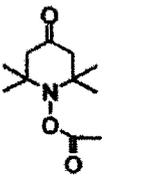
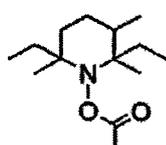
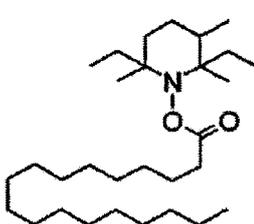
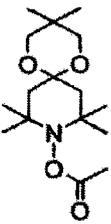
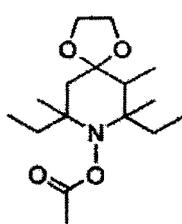
TABLA 1 (continuación)

compuesto	Formula estructural	compuesto	Formula estructural
116		117	
118		119	
120		121	
122		123	
124		125	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

ES 2 295 356 T3

TABLA 1 (continuación)

compues to	Formula estructural	compues to	Formula estructural
<b>126</b>		<b>127</b>	
<b>128</b>		<b>129</b>	
<b>130</b>		<b>131</b>	
<b>132</b>		<b>133</b>	
<b>134</b>		<b>135</b>	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

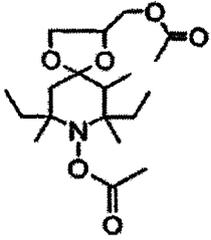
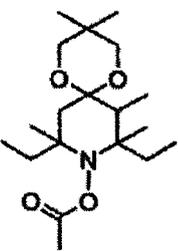
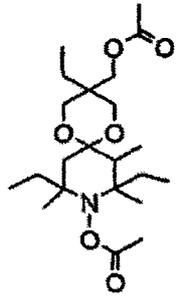
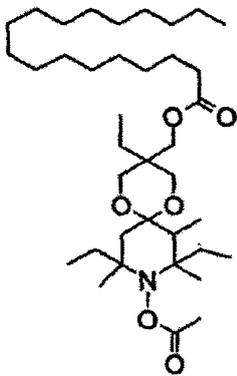
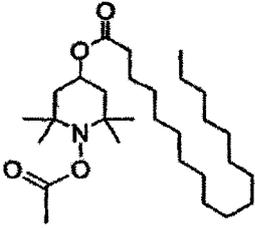
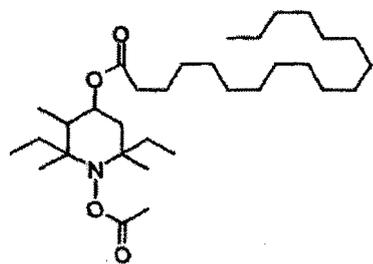
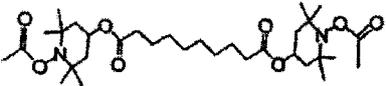
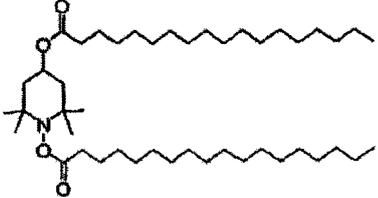
55

60

65

ES 2 295 356 T3

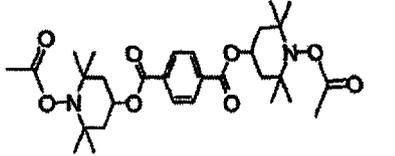
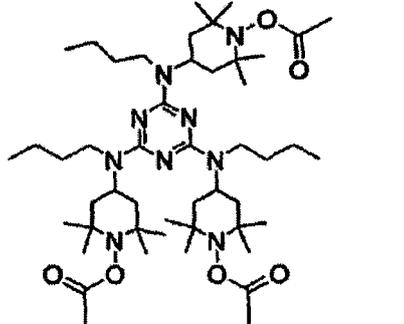
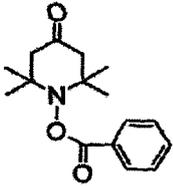
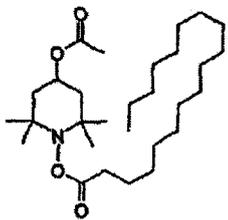
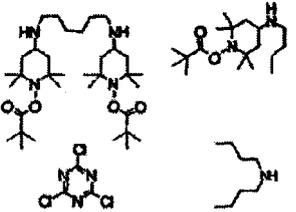
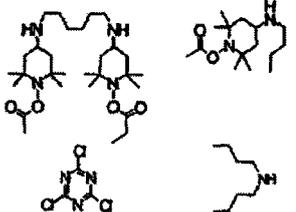
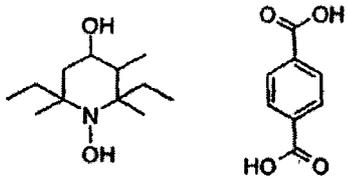
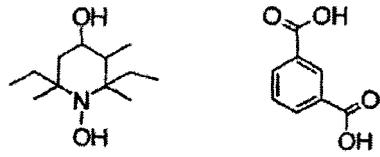
TABLA 1 (continuación)

compuesto	Formula estructural	compuesto	Formula estructural
136		137	
138		139	
140		141	
142		143	

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

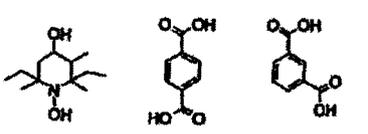
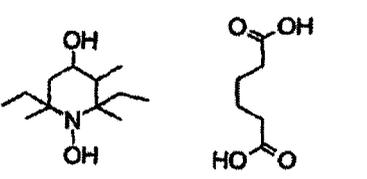
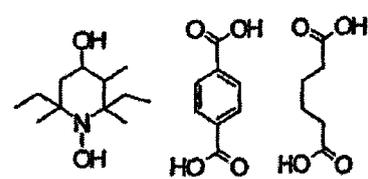
ES 2 295 356 T3

TABLA 1 (continuación)

compues to	Formula estructural	compues to	Formula estructural
144		145	
146		147	
148	<p>Polimero de</p> 	149	<p>Polimero de</p> 
150	<p>Polimero de</p> 	151	<p>Polimero de</p> 

# ES 2 295 356 T3

TABLA 1 (continuación)

compuesto	Formula estructural	compuesto	Formula estructural
152	Polimero de 	153	Polimero de 
154	Polimero de 		

El método puede llevarse a cabo en cualquier recipiente calentable provisto con un dispositivo de agitación. De preferencia el calentamiento se lleva a cabo en un aparato cerrado, con la exclusión de oxígeno atmosférico, por ejemplo bajo una atmósfera de gas inerte (Ar o N<sub>2</sub>), en una amasadora, mezcladora o recipiente de agitación. Sin embargo, es asimismo posible llevar a cabo el método en una extrusora y también en presencia de aire.

La adición al polímero puede llevarse a cabo en cualquier aparato de mezcla convencional en donde el polímero se funde y mezcla con los aditivos. Aparatos apropiados serán conocidos por el experto en el arte y, en la práctica, comprende mezcladoras, amasadoras y extrusoras.

Se utiliza, de preferencia, una amasadora o extrusora como el aparato de elaboración.

Aparatos de procesado especialmente preferidos son extrusoras de un tornillo, extrusoras de doble tornillo con tornillos que giran en la misma dirección o en direcciones opuestas, extrusoras de rodillos planetarios, extrusoras de anillo y co-amasadoras. Además máquinas de procesado que tienen por lo menos una zona de eliminación de gas y a las que pueden aplicarse un vacío parcial pueden también ser utilizadas. La zona de separación de gas se utiliza de preferencia para la eliminación de monómero sin reaccionar o de sub-productos.

Extrusoras y amasadoras apropiadas se describen, entre otros, en Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, ed. F. Hense, W. Knappe, H Potente, 1989, p. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).

La longitud del tornillo es, por ejemplo, de 1 a 60 veces, y de preferencia de 35 a 48 veces, el diámetro del tornillo. La velocidad de giro del tornillo es, de preferencia, de 10 a 400 revoluciones por minuto (rev./min.) y especialmente de 25 a 200 rev./min.

El rendimiento máximo depende del diámetro del tornillo, velocidad de giro y potencia de accionamiento. El método del presente invento puede llevarse a cabo también a rendimiento inferior al máximo variando los parámetros citados u operando con alimentadores de peso.

Cuando se adiciona una pluralidad de componentes estos pueden pre-mezclarse o pueden adicionarse de forma independiente.

Los polímeros han de someterse a una temperatura elevada durante un período de tiempo adecuado con el fin de proporcionar el injerto deseado. La temperatura se encuentra por encima del punto de ablandamiento en el caso de polímeros amorfos o por encima del punto de fusión en el caso de polímeros cristalinos.

El período de tiempo requerido para la reacción de injerto puede variar de conformidad con la temperatura, la cantidad del material que han de injertarse y, cuando sea aplicable, el tipo de extrusora utilizado. Es usualmente de alrededor de 10 segundos a 30 minutos, especialmente entre 20 segundos y 10 minutos.

Alternativamente la incorporación puede llevarse a cabo también a temperaturas que no sean tan altas que causen la descomposición de los compuestos de conformidad con el invento (compuestos latentes). Los polímeros preparados

## ES 2 295 356 T3

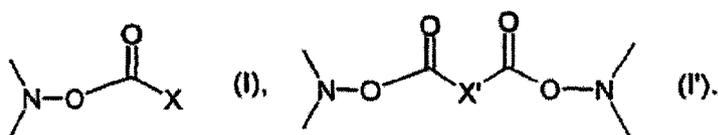
de este modo pueden luego calentarse por segunda vez y someterse a una temperatura elevada durante un periodo de tiempo adecuado con el fin de proporcionar la reacción de injerto deseada.

Es también posible preparar primero una partida maestra del éster de hidroxilamina y el polímero, procediendo a una temperatura que no sea tan alta que produzca la descomposición del éster de hidroxilamina. La concentración del éster de hidroxilamina en la partida maestra es típicamente de 1 a 20% en peso, de preferencia entre 2 y 15% en peso y especialmente de 5 a 10% en peso, basado en el polímero. La partida maestra puede a continuación procesarse junto con material polimérico adicional y el ácido insaturado o derivado de ácido y hacerse reaccionar.

El calentamiento por encima del punto de fusión se lleva a cabo generalmente sin agitación hasta obtenerse distribución homogénea, siendo la temperatura dependiente del polímero utilizado. Con el fin de llevar a cabo la reacción se utiliza una temperatura en la región entre el punto de fusión (polímeros cristalinos) o punto de ablandamiento (polímeros amorfos) y una temperatura de alrededor de 10-150°C sobre el punto de fusión/ablandamiento.

Temperaturas de procesamiento preferidas para poliolefinas que pueden citarse son: para LDPE 160 - 240°C, para HDPE 180 - 260°C, para PP 220 - 300°C y para copolímeros de PP 180 - 280°C.

El invento se refiere también a una composición que comprende un polímero termoplástico, un ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico y un éster de hidroxilamina que tiene la unidad estructural de fórmula (I) o (I')



El invento se refiere asimismo al uso de un éster de hidroxilamina con una unidad estructural de fórmula (I) o (I') como un iniciador para el injerto de un ácido carboxílico insaturado o derivados de ácido carboxílico sobre un polímero termoplástico y al uso de un copolímero de injerto obtenible de conformidad con el método descrito anteriormente como un compatibilizador en mezclas poliméricas.

A continuación se citan las definiciones y significados preferidos de X y X'. Todas las demás definiciones y significados preferidos son aplicables asimismo a la composición y al uso.

Preparación de ésteres de hidroxilamina que pueden utilizarse ventajosamente en el método antes citado se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 4 590 231, 5 300 647, 4 831 134, 5 204 473, 5 004 770, 5 096 950, 5 021 478, 5 118 736, 5 021 480, 5 015 683, 5 021 481, 5 019 613, 5 021 486, 5 021 483, 5 145 893, 5 286 865, 5 359 069, 4 983 737, 5 047 489, 5 077 340, 5 021 577, 5 189 086, 5 015 682, 5 015 678, 5 051 511, 5 140 081, 5 204 422, 5 026 750, 5 185 448, 5 180 829, 5 262 538, 5 371 125, 5 216 156 y 5 300 544.

Otros ésteres de hidroxilamina y su preparación se describen en WO 01/90113.

En muchos casos puede añadirse adicionalmente de forma ventajosa formadores de radical libre. Ejemplos de formadores de radical libre serán conocidos por el experto en el arte y se encuentran en el comercio, por ejemplo:

2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo)=AIBN, 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azo-bis(4-metoxi-2,4-dimetil-valeronitrilo), 1,1'-azo-bis(1-ciclohexanarbonitrilo), 2,2'-azo-bis(isobutiramida) dihidrato, 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, dimetil-2,2'-azo-bisisobutirato, 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo, 2,2'-azo-bis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azo-bis(2-metilpropano), 2,2'-azo-bis(N,N'-dimetilen-isobutiro-amidina) en la base libre o forma clorhidrato, 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano) en la base libre o forma clorhidrato, 2,2'-azo-bis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi)etil]propionamida} o 2,2'-azo-bis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroxi)etil]propionamida}. Acetilciclohexan-sulfonil peróxido, diisopropil-peroxi-dicarbonato, ter-amil perneo-decanoato, ter-butil perneo-decanoato, ter-butil perpivalato, ter-amil perpivalato, di(2,4-diclorobenzoil) peróxido, diisononanoil peróxido, didecanoil peróxido, dioctanoil peróxido, dilauroil peróxido, di(4-metil-benzoil)peróxido, peróxido de ácido disuccínico, diacetil peróxido, dibenzoil peróxido = BPO, ter-butil per-2-etil hexanoato, di(4-cloro-benzoil) peróxido, ter-butil perisobutirato, ter-butil permaleinato, 1,1-bis(ter-butilperoxi)3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(ter-butilperoxi)ciclohexano, ter-butil-peroxi-isopropil carbonato, ter-butil perisononoato, 2,5-dimetilhexano-2,5-dibenzoato, ter-butil peracetato, ter-amil perbenzoato, ter-butil perbenzoato, diisopropil peroxidicarbonato, bis(4-ter-butilciclohexil)peroxidicarbonato, 2,2-bis(ter-butilperoxi)butano, 2,2-bis(ter-butil-peroxi)propano, dicumil peróxido = DCP, 2,5-dimetilhexan-2,5-di-ter-butil peróxido, 3-ter-butilperoxi-3-fenil ftalida, di-ter-amil peróxido, 1,3-bis(ter-butilperoxi-isopropil)benceno, 3,5-bis(ter-butil-peroxi)-3,5-dimetil-2-dioxolano, di-ter-butil peróxido, 2,5-dimetil-hexin-2,5-di-ter-butil peróxido, n-butil 4,4-di(ter-butilperoxi)valerato, 3,3-di(ter-butilperoxi)butirato de etilo, di(1-hidroxiciclohexil)peróxido, dibencil peróxido, ter-butil-cumil peróxido, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano, p-mentano hidroperóxido, pignano hidroperóxido, diisopropilbenceno monohidroperóxido, cumeno hidroperóxido, metil etil cetona peróxido y ter-butil hidroperóxido.

## ES 2 295 356 T3

Puede citarse también los “formadores de radical libre C” que se encuentran en el comercio, por ejemplo: 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano o poli-1,4-diisopropilbenceno.

En donde sea apropiado pueden utilizarse también combinaciones de estos formadores de radical libre.

Se ha encontrado además que puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción de injerto en presencia de radicales de nitroxilo libres, usualmente en pequeñas cantidades. Como resultado se obtiene una reacción aún mejor controlada sin que se vean perjudicadas las propiedades mecánicas del polímero, que se ven influenciado por la descomposición o reticulación del polímero. Radicales de nitroxilo apropiados son conocidos y descritos, por ejemplo, en US-A-4 581 429 o EP-A-621 878. Estructuras de cadena abierta se describen, por ejemplo, en WO 99/03894 y WO 00/07981. Además se describen derivados de piperidina en WO 99/67298 y GB 2 335 190. Compuestos heterocíclicos se encuentra en GB 2 342 649.

Los polímeros termoplásticos pueden comprender también otros aditivos. Ejemplos incluyen estabilizadores de procesado, estabilizadores de luz, rellenos y pigmentos. A continuación se citan ejemplos típicos.

### 1. Antioxidantes

1.1. *Monofenoles alquilados*, por ejemplo 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol, 2-ter-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-etilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopropil-4-metilfenol, 2-(alfa-metil-ciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-ter-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)-fenol, 2,4-di-metil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y sus mezclas.

1.2. *Alquiltiometilfenoles*, por ejemplo 2,4-dioctil-tiometil-6-ter-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctil-tiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltio-metil-4-nonilfenol.

1.3. *Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas*, por ejemplo 2,6-di-ter-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-ter-butil-hidroquinona, 2,5-di-ter-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadec-ciclohexifenol, 2,6-di-ter-butilhidroquinona, 2,5-di-ter-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil estearato, bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)adipato.

1.4. *Tocoferoles*, por ejemplo alfa-tocoferol, beta-tocoferol, gamma-tocoferol, delta-tocoferol y sus mezclas (Vitamina E).

1.5. *Tiodifenil éteres hidroxilados*, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis-(6-ter-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis-(6-ter-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis-(3,6-di-sec-amil-fenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)disulfuro.

1.6. *Alquilidenbisfenoles*, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-ter-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(alfa-metilciclo-hexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-ter-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-ter-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-ter-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(6-ter-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)butano, 2,6-bis(3-ter-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-ter-butilo-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-ter-butil-4'-hidroxifenil)-butirato] de etilenglicol, bis(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diclo-pentadieno, bis[2-(3'-tri-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-ter-butil-4-metil-fenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-ter-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)pentano.

1.7. *Compuestos O-, N- y S-bencilo*, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-ter-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridec-il-4-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditio-tereftalato, bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, iso-octil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-bencilmercaptoacetato.

1.8. *Malonatos hidroxibencilados*, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-2-hidroxibencil)-malonato, dioctadecil-2-(3-ter-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)-malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato, di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonato.

1.9. *Compuestos hidroxibencilicos aromáticos*, por ejemplo 2,3,5-tris-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetil-benceno, 1,4-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)-fenol.

1.10. *Compuestos triazínicos*, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-

## ES 2 295 356 T3

hidroxibencil)-isocianurato, 1,3,5-tris(4-ter-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil)isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)etil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-ciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

5 1.11. *Bencilfosfonatos*, por ejemplo dimetil-2,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil-fosfonato, dioctadecil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-ter-butil-4-hidroxi-3-metil-bencilfosfonato, la sal cálcica del éster mono-etílico de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

10 1.12. *Acilaminofenoles*, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, octil N-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)carbamato.

15 1.13. *Ésteres de ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propiónico* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, tri-metilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octano.

20 1.14. *Ésteres de ácido beta-(5-ter-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico* con alcoholes mono- o poli-hídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, penta-eritritol, tris(hidroxi-etil)-isocianurato, diamida de ácido N,N'-bis(hidroxi-etil)oxálico, 3-tiaundecanol, 3-tia-pentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilol-propano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-terbutil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetil-etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecano.

25 1.15. *Ésteres de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilacético* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)-oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexandiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octano.

30 1.16. *Ésteres de ácido 3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil acético* con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexandiol, 1,9-nonandiol, etilenglicol, 1,2-propandiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, penta-eritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetil-hexandiol, trimetilol-propano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octano.

35 1.17. *Amidas de ácido beta-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propiónico* por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametildiamida, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetildiamida, N,N'-bis-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)-etil]oxamida (Naurgard<sup>®</sup>XL-1 suministrado por Uniroyal).

1.18. *Ácido ascórbico* (vitamina C)

45 1.19. *Antioxidantes amínicos*, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilen-diamina, N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metil-pentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilen-diamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilen-diamina, N-iso-propil-N'-fenil-p-fenilen-diamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilen-diamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluensulfamoil)-difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxi-difenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-ter-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-ter-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoil-aminofenol, 4-octadecanoil-aminofenol, bis(4-metoxi-fenil)amina, 2,6-di-ter-butil-4-dimetil-aminometilfenol, 2,4'-diaminodifenil-metanol, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)-amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina ter-oc-tilada, una mezcla de ter-butil/teroctildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de ter-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de ter-butil/ter-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de ter-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperdi-4-il-hexametilendiamina, bis(2,2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)sebacato, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol.

60 2. *Absorbedores de UV y estabilizadores de luz*

65 2.1. *2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles*, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fe-

nil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-ter-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-ter-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarbonil-etil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-ter-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)-benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de trans-esterificación de 2-[3'-ter-butil-5'-(2-metoxi-carbonil-etil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300;  $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$  en donde R = 3'-ter-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-5'-(1,1,2,2-tetra-metilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-5'-(alfa,alfa-dimetil-bencil)-fenil]benzotriazol.

2.2. *2-hidroxibenzofenonas*, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

2.3. *Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos e insustituidos*, como, por ejemplo, 4-terbutilfenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoilresorcinol, bis(4-ter-butil-benzoil)-resorcinol, benzoilresorcinol, 2,4-di-ter-butilfenil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-benzoato, octadecil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-benzoato, 2-metil-4,6-di-ter-butilfenil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-benzoato.

2.4. *Acrilatos*, por ejemplo alfa-ciano-beta,beta-difenil-acrilato de etilo, alfa-ciano-beta,beta-difenilacrilato de isooctilo, alfa-carbometoxicianamato de metilo, alfa-ciano-beta-metil-p-metoxicinamato de metilo, alfa-ciano-beta-metil-p-metoxicinamato de butilo, alfa-carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo y N-(beta-carbometoxi-beta-ciano-vinil)-2-metilindolina.

2.5. *Compuestos de níquel*, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tal como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexil-dieta-nolamina, dibutil-ditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres monoalquílicos, por ejemplo del éster metílico o etílico, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, tal como de 2-hidroxi-4-metilfenilundecil cetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazol, con o sin enlaces adicionales.

2.6. *Aminas estéricamente impedidas*, por ejemplo bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-penta-metil(4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetra-metil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-ter-octilamino-2,6-di-cloro-1,3,5-triacina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-nitrido-triacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butantetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etandiil)-bis-(3,3,5,5-tetra-metilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetra-metilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina, bis(1,2,2,6,6-penta-metilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-ter-butilbencil)-malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-diona, bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexa-metilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triacina y 1,2-bis-(3-amino-propil-amino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetra-metil-1,3,8-tri-azaspiro[4.5]decan-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,-6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-penta-metil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. nº [136504-96-6]; un condensado de 1,6-hexandiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina, así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. Nº [192268-64-7]; N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetra-metil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro-[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4,5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiloxi-carbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil) hexa-metilendiamina, diéster de ácido 4-metoximetilenoalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxi-piperidina, poli [metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, producto de reacción de anhídrido-alfa-olefina-copolímero de ácido maleico con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.

2.7. *Oxamidas* por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-ter-butil oxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-ter-butil oxanilida, 2-etoxi-2'-etil oxanilida, N,N'-bis(3-dimetil-aminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-ter-butil-2'-etil oxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-ter-butil oxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi- y también de o- y p-etoxi-di-sustituidas.

2.8 *2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triacinas*, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis-(4-metilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-trideci-

## ES 2 295 356 T3

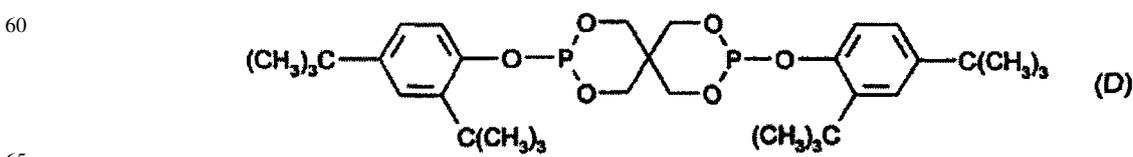
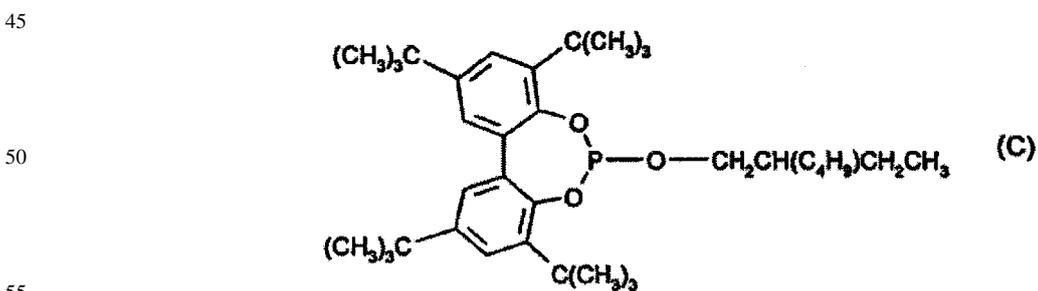
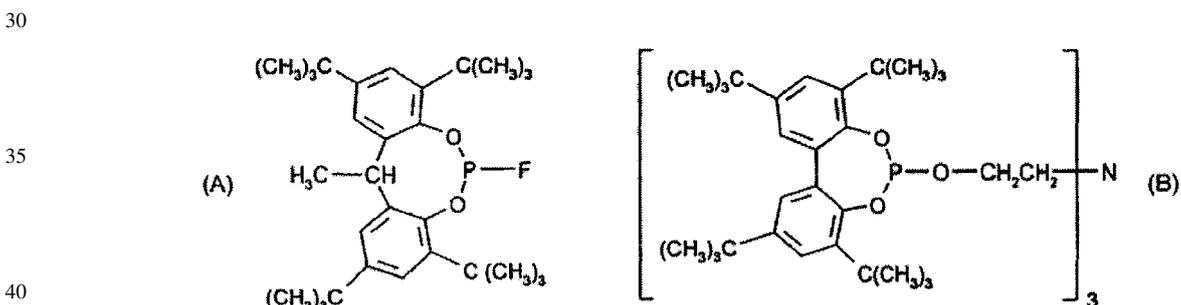
loxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxi-propoxi)-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxi-propiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triacina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxi-propoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxi-propoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triacina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi)fenil]-1,3,5-triacina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triacina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etil-hexil-1-oxi)-2-hidroxi-propiloxi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triacina.

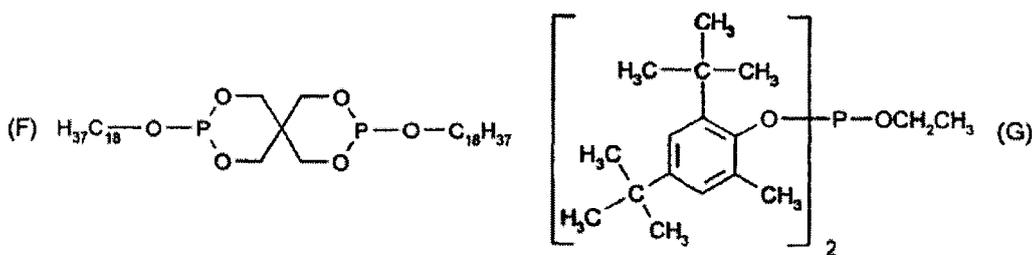
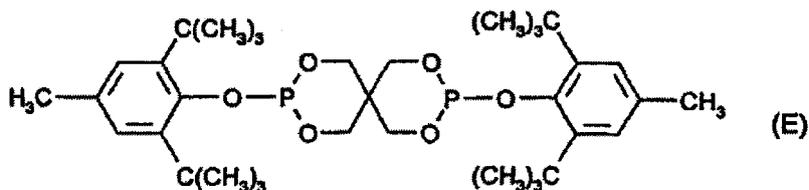
10 3. *Desactivadores metálicos*, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidracina, N,N'-bis(saliciloil)-hidracina, N,N'-bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidracina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, dihidrazida de ácido bis(benciliden)oxálico, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenil-hidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)-tiopropionoil dihidrazida.

15 4. *Fosfitos y fosfonitos*, por ejemplo trifenil fosfito, difenil alquil fosfitos, fenil dialquil fosfitos, tris(nonil-fenil) fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-ter-butil-fenil)fosfito, diisodocil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-ter-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4-dicumil-fenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-ter-butil-4-metil-fenil)-pentaeritritol difosfito, diisodociloxipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol difosfito, bis-(2,4,6-tri-ter-butilfenil)pentaeritritol difosfito, tris-tearilsorbitol trifosfito, tetra-  
20 kis(2,4-di-ter-butilfenil)-4,4'-difenil difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-ter-butil-6-metilfenil)-etilfosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-ter-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxa-fosfocina, 2,2',2''-nitriilo[tri-etil-tris(3,3',5,5'-tetra-ter-butil-1,1'-difenil-2,2'-diil)-fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-ter-butil-1,1'-difenil-2,2'-diil)-fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-ter-butil-fenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

25 Se prefiere especialmente los fosfitos siguientes:

Tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito (Irgafos<sup>R</sup> 168, Ciba-Geigy), tris(nonilfenil)fosfito,





25 5. *Hidroxilaminas*, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilauril-hidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecil-hidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octa-decilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivados de aminas grasas de sebo hidrogenado.

30 6. *Nitronas*, por ejemplo N-bencil-alfa-fenil-nitrona, N-etil-alfa-metil-nitrona, N-octil-alfa-heptil-nitrona, N-lauril-alfa-undecil-nitrona, N-tetradecil-alfa-tridecil-nitrona, N-hexa-decil-alfa-pentadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-pentadecil-nitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecil-nitrona, N-octadecil-alfa-hexadecil-nitrona, derivado de nitrona de la N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina grasa de sebo hidrogenado.

35 7. *Tiosinergistas*, por ejemplo dilauril tiodipropionato o distearil tiodipropionato.

40 8. *Captadores de peróxido*, por ejemplo ésteres de ácido beta-tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditio-carbamato de zinc, disulfuro de diotadecilo, tetrakis(beta-dodecil-mercaptopropionato de pentaeritritol.

9. *Estabilizadores de poliamida*, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

45 10. *Co-estabilizadores básicos*, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, dicianidamida, trialil cianurato, derivados de urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal alcalino y sales de metal alcalino-terreo de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato cálcico, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato sódico y palmitato potásico, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.

50 11. *Agentes nucleantes*, por ejemplo sustancias inorgánicas tal como talco, óxidos metálicos tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de preferencia de metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos tales como ácidos mono- o policarboxílicos y sus sales, por ejemplo ácido 4-ter-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato sódico o benzoato sódico; compuestos poliméricos tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Se prefiere especialmente 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)-sorbitol, 1,3:2,4-di(parametildibenciliden)sorbitol y 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol.

55 12. *Rellenos y agentes de refuerzo*, por ejemplo carbonato cálcico, silicatos, fibras de vidrio, bulbos de vidrio, asbestos, talco, caolin, mica, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos, negro de humo, grafito, harina de madera y polvos o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

60 13. *Otros aditivos*, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulgentes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes a prueba de llama, agentes antiestáticos y agentes de soplado.

65 14. *Benzofuranonas e indolinonas*, por ejemplo los descritos en U.S. 4.325.863; U.S. 4.338.244; U.S. 5.175.312; U.S. 5.216.052; U.S. 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 o EP-A-0591102 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)-fenil]-5,7-di-ter-butylbenzofuran-2-ona, 5,7-di-ter-butyl-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]-benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-ter-butyl-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenil)-benzofuran-2-ona], 5,7-di-ter-butyl-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butyl-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-

## ES 2 295 356 T3

di-ter-butylbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butylbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-ter-butylbenzofuran-2-ona.

Otra modalidad del invento es un método en donde se adiciona al polímero termoplástico además un estabilizador elegido del grupo constituido por un antioxidante fenólico, un fosfito o fosfonito y benzofuranona o indolinona.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

*Injerto de anhídrido maleico (MAH) en una poliolefina utilizando un éster de hidroxilamina como generador de radical libre*

Como polímero se utiliza polipropileno, Profax 6501 de Basell con un ratio de flujo en fusión, 230°C, 2,16 kg de MFR = 6.

El polímero se mezcla primero con 10% max. de MAH (anhídrido maleico) que se encuentra en el comercio. Una solución de éster de hidroxilamina (NOR) (0,5 - 2,0% en 5 ml de pentano) se rocía luego y se seca la mezcla durante 10 minutos a una presión de 1 mbar y a temperatura ambiente en un armario de secado en vacío. Luego se extruye la mezcla (Haake TW 100) a 50 rev./min. y a una temperatura prefijada (véase Tabla). El filamento extruido de polímero se granula luego y se mide el MFR (ratio de flujo en fusión, 230°C, 2,16 kg) de conformidad con ISO 1133. Para las mediciones de FT-IR (transmitancia), se disuelve la muestra en diclorobenceno previamente y reprecipita de metanol, como resultado de lo cual se separa MAH no unido.

TABLA 1

Muestra	Temp. °C	MAH %	NOR/pe- róxido	NOR %	MFR	Ratio de Señal FT-IR (transm.)
Exxelor PO 1020 (Comp.Ej./prod.comer- cial					105	0,45
Muestra comparativa	220	2,5	DCP	0,5	>220	0,60
Ejemplo 1	220	10	NOR 1	2,0	130	0,68
Ejemplo 2	240	2,5	NOR 1	0,5	25	0,55
Ejemplo 3	220	10	NOR 2	2,0	15	0,46
Ejemplo 4	240	2,5	NOR 2	0,5	20	0,42

Exxelor PO 1020 es un polipropileno que se encuentra en el comercio injertado con anhídrido maleico. Sirve como norma relativa. El ratio de señal de la medición de transmitancia FT-IR sirve como referencia para los ejemplos de conformidad con el invento. Valores numéricos similares o superiores significan cantidades de injerto similares o superiores.

Datos de FT-IR (transmitancia):

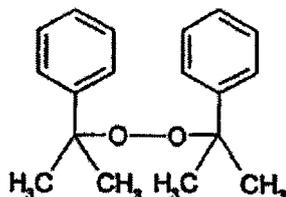
El ratio citado se calcula como el cociente de la banda de carbonilo MAH y una banda seleccionada característica de PP y es por consiguiente una medida de la cantidad de MAH injertado. Contra mayor es el cociente superior es la concentración de MAH unido.

## ES 2 295 356 T3

DCP: peróxido de dicumilo

5

10

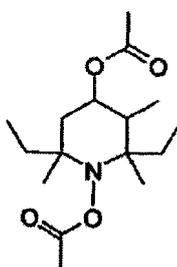


15

NOR 1: éster 4-acetoxi-2,6-dietil-2,3,6-triemtil-iperidin-1-ílico de ácido acético

20

25



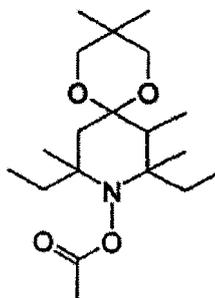
30

NOR 2: éster 8,10-dietil-3,3,7,8,10-pentametil-1,5-dioxa-9-aza-espiro[5,5]undec-9-ílico de ácido acético

35

40

45



### *Injerto de monómeros insaturados sobre polipropileno*

50

En una extrusora de doble tornillo (TW 100 de Haake) con tornillos que giran en direcciones opuestas, se extruye un polipropileno que se encuentra en el comercio (Profax P H 350, fabricante: Basell, MFR 230/2,16 = 5,8) a una temperatura  $T_{max} = 240^{\circ}\text{C}$  (zonas de calentamiento 1-5) a 40 rev/min con los aditivos expuestos en la Tabla 3.

55

El general de radicales (NOR 3) se adiciona como un concentrado compuesto en fusión en polipropileno (Moplen HP 565S, fabricante: Basell, MFR 230/2,16 = 37).

El polímero extruido se granula del filamento y se determina el MFR de conformidad con ISO 1133.

60

El monómero libre se separa disolviendo las muestras en decalina, precipitando en metanol y secándose en un horno de vacío a  $90^{\circ}\text{C}$ .

65

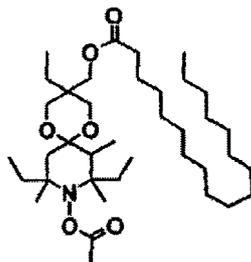
ES 2 295 356 T3

TABLA 2

	Polimero	NOR 3 %	Monómero %	MFR*	Monómero Injertado %
Ej.comparativo V1 (no extruido)	Exxelor PO 1020	-	-	105	0,3
Ej. V2 compara- tivo	Profax PH 350	-	-	6	0,0
Ejemplo 5	Profax PH 350	0,5	Anhidrido de ácido maleico	42	0,2
Ejemplo 6	Profax pH 350	1,0	Anhidrido de ácido maleico	92	0,4
Ejemplo 7	Profax PH 350	1,0+	Anhidrido de ácido maleico	18	0,3
Ejemplo 8	Profax PH 350	0,5	Ácido itacónico	9	0,4

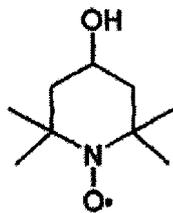
\* MFR de conformidad con ISO 1133

NOR 3: Ester 9-acetoxi-3,8,10-trietil-7,8,10-trimetil-1,5-dioxa-9-aza-espiro[5.5]undec-3-ilmetílico del ácido octadecanoico



## ES 2 295 356 T3

Nitroxil 1: 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil



### *Determinación de ácido injertado [%] vía titulación*

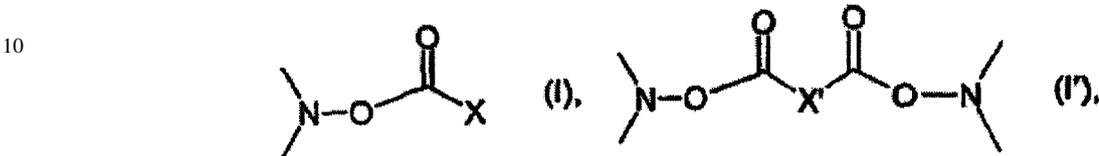
Se disuelve 1 g del polímero precipitado en 5 ml de decalina bajo atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 20 ml de solución de etilenglicol-KOH (0,1 M) se calienta la mezcla durante 30 minutos a 120°C. Después de enfriamiento se adicionan 10 ml de agua (a 80°C) y 75 ml de isopropanol (a temperatura ambiente). Por último se determina el contenido de ácido mediante retitulación con ácido clorhídrico (0,1 M en solución de agua/etanol).

Los ejemplos de conformidad con el presente invento muestran una cantidad significativa de monómero con injerto de polímero. En adición el MFR es sustancialmente inferior comparado con el producto comercial (Exxelor PO 1020) indicando una degradación inferior del polipropileno.

La adición de un nitroxil-radical como co-aditivo reduce de nuevo la degradación del polipropileno mientras mantiene el alto rendimiento de injerto.

REIVINDICACIONES

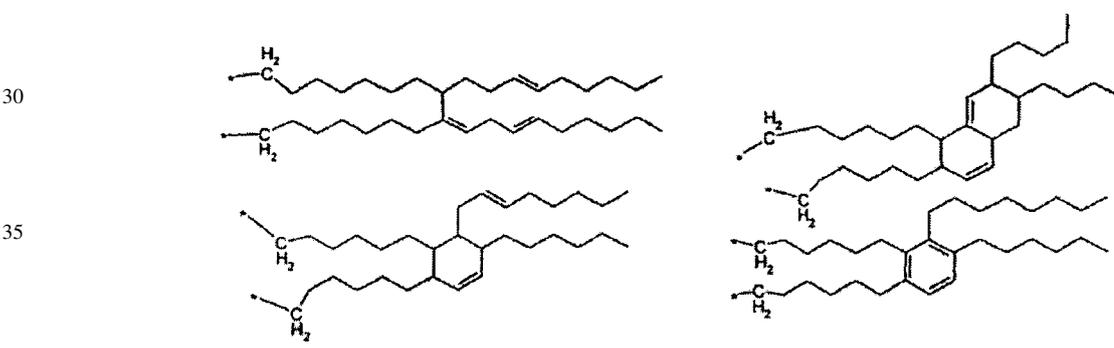
1. Un método para inyectar un derivado de ácido carboxílico insaturado sobre un polímero termoplástico, cuyo método comprende calentar una mezcla de polímero termoplástico, ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico y un éster de hidroxilamina con por lo menos una unidad estructural de fórmula (I) o (I')



en donde

20 X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub> que está sustituido por halógeno, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, biciclo- o tricicloalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -O-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -NH-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>;

25 X' es un enlace directo o alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, alquinileno C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, -(alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-fenil-(alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un grupo



en un aparato de procesado para polímeros termoplásticos, hasta por encima del punto de ablandamiento/punto de fusión del polímero termoplástico y permitir que los componentes de la mezcla reaccionen entre sí.

45 2. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero termoplástico se elige del grupo constituido por poliolefina, copolímero de bloque de estireno, polibutadieno, poliisopreno, EPDM (monómero de etileno-propileno dieno y EPR (elastómero de etileno-propileno).

50 3. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, en donde se utiliza una temperatura entre 160°C y 280°C.

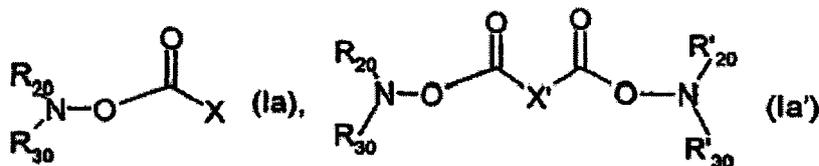
4. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico insaturado se elige del grupo constituido por un anhídrido o un ácido dicarboxílico insaturado, un éster o diéster de un ácido mono- o di-carboxílico insaturado y una amida de un ácido mono- o di-carboxílico insaturado.

55 5. Un método, de conformidad con la reivindicación 4, en donde el ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico insaturado tiene de 3 a 40 átomos de carbono.

60 6. Un método, de conformidad con la reivindicación 4, en donde el ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico insaturado se elige del grupo constituido por anhídrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido vinilacético, ácido oleico, ácido elaidico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido aconítico, ácido itacónico y anhídrido norbornen-dicarboxílico.

65 7. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico insaturado se utiliza en una cantidad de 0,5 a 20% en peso, basado en el peso del polímero termoplástico.

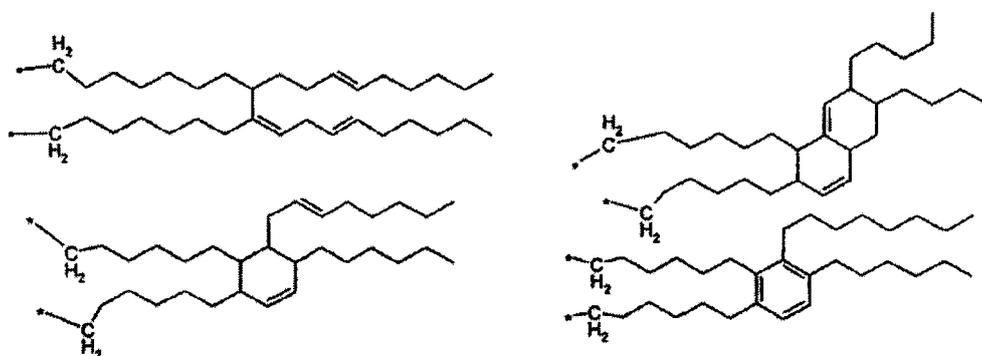
8. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, en donde en calidad de éster de hidroxilamina se utiliza un compuesto de fórmula (Ia) o (I'a)



en donde

15 X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub> que está sustituido por halógeno, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, biciclo- o tricicloalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -O-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -O-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -NH-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, -NH-arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, -N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>;

20 X' es un enlace directo o alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, alquinileno C<sub>2</sub>-C<sub>36</sub>, fenileno, (alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-fenil-(alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o un grupo



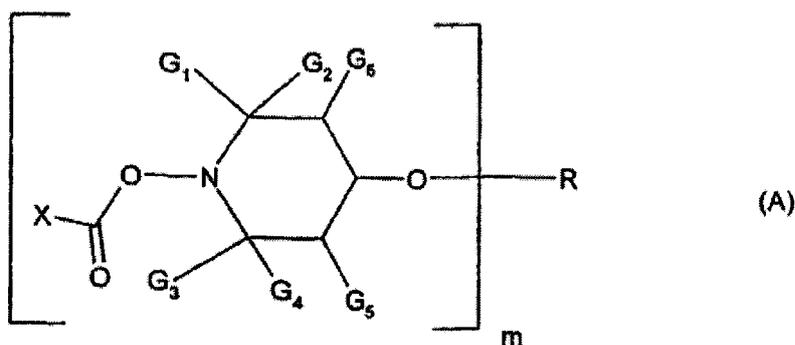
35 R<sub>20</sub>, R'<sub>20</sub>, R<sub>30</sub> y R'<sub>30</sub> son cada uno independientemente de los otros no sustituido halo-, CN-, NO<sub>2</sub>- o -COOR<sub>40</sub> sustituido o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> O- o NR<sub>40</sub>-interrumpido;

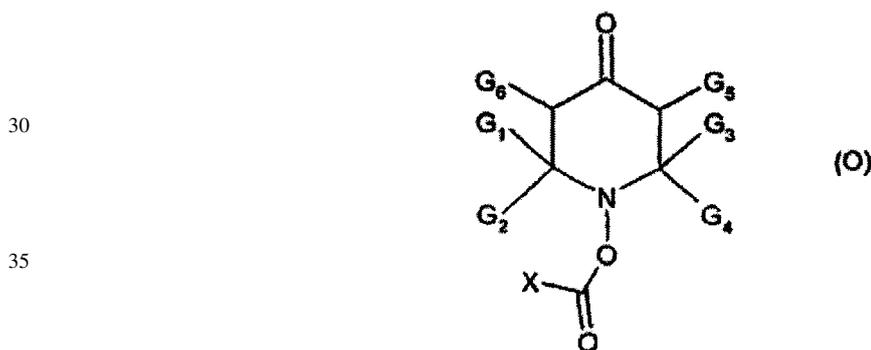
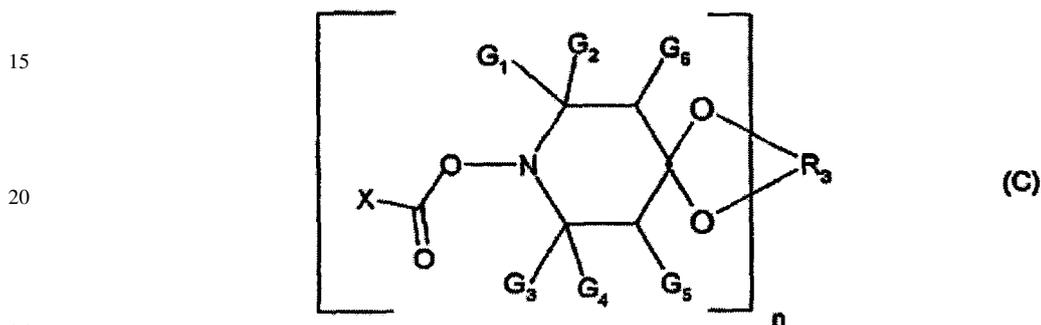
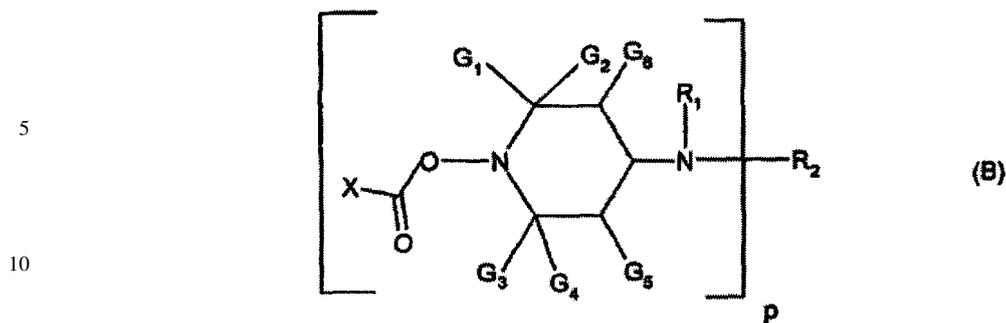
40 R<sub>40</sub> es hidrógeno, fenilo o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; o

R<sub>20</sub> y R<sub>30</sub> y/o R'<sub>20</sub> y R'<sub>30</sub> junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, forman un anillo pentagonal o hexagonal que puede estar interrumpido por un átomo de nitrógeno u oxígeno y que puede estar sustituido una o mas veces por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y grupos carboxilo.

45 9. Un método, de conformidad con la reivindicación 8, en donde se utilizan compuestos de fórmula (I) en donde R<sub>20</sub> y R<sub>30</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, forman un anillo de piperidina que está sustituido en las posiciones 2,2 y 6,6 por grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y en la posición 4 tiene un grupo de éter, amina, amida, uretano, éster o cetal.

50 10. Un método, de conformidad con la reivindicación 8, en donde como el éster de hidroxilamina se utiliza un compuesto de fórmula (A), (B), (C) u (O)





40 en donde

$G_1, G_2, G_3$  y  $G_4$  son cada uno independientemente de los otros alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

45  $G_5$  y  $G_6$  son cada uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$ ;

$m$  es un número 1-2;

$R$ , cuando  $m$  es 1,

50 es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{18}$  que no está interrumpido o está interrumpido por uno o mas átomos de oxígeno, cianoetilo, bencilo, glicidilo, un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático con 2 a 18 átomos de carbono, de un ácido carboxílico cicloalifático con 7 a 15 átomos de carbono, de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado con 3 a 5 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 15 átomos de carbono, siendo posible que cada ácido carboxílico esté sustituido en la unidad alifática, cicloalifática o aromática por 1 a 3 grupos  $-COOZ_{12}$ , en donde  $Z_{12}$  es  
55 hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{18}$ , alqueno  $C_3-C_{12}$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo o bencilo; o  $R$  es un radical monovalente de un ácido carbámico o ácido conteniendo fósforo o es un radical de sililo monovalente;

$R$ , cuando  $m$  es 2, es alquilenilo  $C-C_{12}$ , alquilenilo  $C_4-C_{12}$ , xilileno, un radical bivalente de un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 36 átomos de carbono o de un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático con 8 a 14 átomos de carbono o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático o aromático con 8 a 14 átomos de carbono, siendo posible que cada ácido dicarboxílico esté sustituido en la unidad alifática, cicloalifática o aromática por uno o dos grupos  $-COOZ_{12}$ ; o

65  $R$  es un radical bivalente de un ácido conteniendo fósforo o un radical de sililo bivalente;

$p$  es 1,

## ES 2 295 356 T3

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, alcanilo C-C<sub>18</sub>, alquenoilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> o benzoilo;

R<sub>2</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, cada uno no sustituido o sustituido por un grupo ciano, carbonilo o carbamida, o es glicidilo, un grupo de fórmula -CH<sub>2</sub>CH(OH)-Z o de fórmula -CO-Z o -CONH-Z, en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo;

n es un numero 1 o 2;

cuando n es 1,

R<sub>3</sub> es alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> o hidroxialquilenilo o aciloxialquilenilo C-C<sub>36</sub>; o,

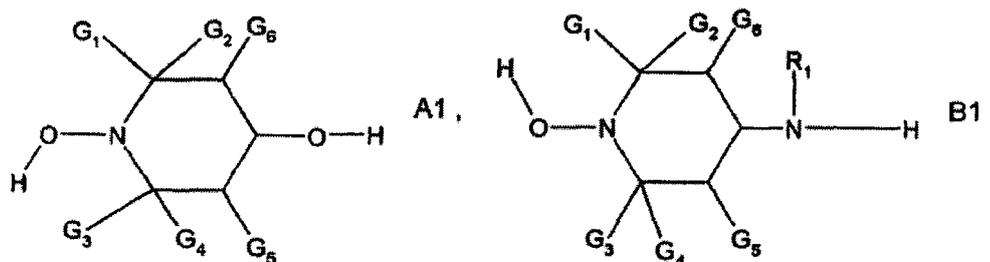
cuando n es 2,

R<sub>3</sub> es (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>-)<sub>2</sub> y

X es como se ha definido en la reivindicación 8.

11. Un método, de conformidad con la reivindicación 8, en donde el sustituyente X se elige del grupo constituido por alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>38</sub>, alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub> y arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>.

12. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el éster de hidroxilamina es un oligómero o polímero obtenido haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico con un compuesto de fórmula A1 o B1 o haciendo reaccionar un diisocianato con un compuesto de fórmula A1



en donde G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> y G<sub>4</sub> son independientemente de los otros alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o G<sub>1</sub> y G<sub>2</sub> juntos y G<sub>3</sub> y G<sub>4</sub> juntos, o G<sub>1</sub> y G<sub>2</sub> juntos o G<sub>3</sub> y G<sub>4</sub> juntos son pentametileno;

G<sub>5</sub> y G<sub>6</sub> son cada uno, independientemente del otro, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, alcanilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquenoilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> o benzoilo.

13. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el éster de hidroxilamina se utiliza en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, basado en el peso del polímero termoplástico.

14. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, en donde se utiliza una amasadora o extrusora como el aparato de procesado.

15. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, en donde se adiciona además un estabilizador elegido del grupo constituido por un antioxidante fenólico, un fosfito o fosfonito y benzofuranona o indolinona.

16. Una composición que comprende un polímero termoplástico, un ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico y un éster de hidroxilamina que tiene la unidad estructural de fórmula (I) o (I') de conformidad con la reivindicación 1.

17. Un copolímero de injerto o obtenible de conformidad con el método de conformidad con la reivindicación 1.

18. El uso de un éster de hidroxilamina que tiene la unidad estructural de fórmula (I) o (I') de conformidad con la reivindicación 1 como un iniciador para injerto de un ácido carboxílico insaturado o derivado de ácido carboxílico en un polímero termoplástico.

19. El uso de un copolímero de injerto obtenible de conformidad con el método de la reivindicación 1 como un compatibilizador en mezclas de polímero.