



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 325 697**

(51) Int. Cl.:

C08F 291/00 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **99944478 .9**

(96) Fecha de presentación : **23.08.1999**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1115765**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2001**

(54) Título: **Injerto de monómeros etilénicamente insaturados sobre polímeros.**

(30) Prioridad: **03.09.1998 EP 98810878**

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.09.2009

(72) Inventor/es: **Roth, Michael y**
Pfaendner, Rudolf

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.09.2009

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 325 697 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

Injerto de monómeros etilénicamente insaturados sobre polímeros.

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la reparación de polímeros injertados en donde en una primera etapa A) se injerta un radical nitroxilo estable sobre un polímero, cuya etapa comprende calentar un polímero y un compuesto que contiene un radical de NO⁻ estable por encima del punto de fusión del polímero, mezclar y hacer reaccionar los componentes a dicha temperatura; y en una segunda etapa B) se calienta el polímero injertado de la etapa A) en presencia de un monómero u oligómero etilénicamente insaturado hasta una temperatura en la que tenga lugar la disociación del enlace nitroxilo-polímero. Otros objetos del presente invento son polímeros injertados preparados con dicho procedimiento, el uso del iniciador de radical polimérico y el uso de un radical de NO estable para injertar polímeros.

10 15 El aumento de actividades se han dirigido hacia modificaciones químicas de los polímeros existentes con el fin de obtener nuevo material funcional y/o de ingeniería. Las modificaciones químicas de los polímeros existentes son importantes por al menos dos motivos: Estas pueden ser una forma económica y rápida de obtener nuevos polímeros sin tener que investigar nuevos monómeros; 2. Estas pueden ser el único medio para sintetizar polímeros con las nuevas características previstas.

20 Una importante modificación química es el injerto del radical libre de monómeros reactivos, que implica la reacción de un polímero con un grupo vinilo que contiene monómero o mezcla de monómeros capaz de formar injertos sobre el esqueleto del polímero. En caso que los injertos sean largos, el polímero modificado se vuelve un copolímero de injerto efectivo, del cual las propiedades serán diferentes de las del sustrato polimérico original. Cuando los injertos son cortos con menos de, por ejemplo, cinco fracciones, la mayoría de las propiedades físicas y/o mecánicas del sustrato de polímero modificado quedarán conservadas. Las propiedades están además influenciadas por la estructura del monómero injertado. Por ejemplo el injerto de un monómero polar en un polímero apolar tal como polietileno, resulta en propiedades decisivamente modificadas tal como adhesión a otros sustratos, compatibilidad con superficies polares, aún a cortas longitudes de cadena.

30 35 Las ventajas del injerto de radical son además mayores con el uso de mezcladoras de partidas o extrusoras de tornillo como reactores químicos, que permiten que se produzca la reacción de o injerto de radical libre sin disolventes. Esto se describe, por ejemplo, por G. H. Hu *et al.*, en "Reactive Modifiers for Polymers", primera edición, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, London 1997, capítulo 1, páginas 1-97.

40 45 Estas reacciones de injerto de radical libre se llevan a cabo usualmente en presencia de una fuente de radicales libres tal como un peróxido y un monómero reactivo, tal como, por ejemplo ácido acrílico. Sin embargo el uso de fuente de radical libre tal como peróxidos puede causar propiedades indeseadas y conducir a problemas durante el procesado (formación de gel, reticulación, reducción de peso molecular) o durante el uso. Típicamente se reduce la estabilidad a largo plazo y/o el polímero no puede utilizarse por mas tiempo en aplicaciones de exterior o en aplicaciones a temperaturas elevadas.

La EP-A-621878 describe un procedimiento de polimerización de radical libre que controla el crecimiento de cadenas poliméricas para producir homopolímeros y copolímeros de cadena corta u oligoméricos, incluyendo copolímeros de bloque y de injerto. El procedimiento utiliza un radical libre estable como, por ejemplo, de la fórmula (en parte) R'R''N-O⁻ y un iniciador de radical libre.

50 La US 4 581 429 describe por primera vez polimerizaciones de radical en presencia de un radical de nitroxileter o nitroxilo. Se describen también reacciones de injerto de (met)acrilato o estireno sobre estos polímeros de terminación nitroxilo en solución.

55 La EP 837 080 describe un procedimiento para injertar, en particular anhidrido maleíco, sobre un polímero termoplástico en presencia de un peróxido y un radical nitroxilo. El radical nitroxilo impide que el polímero termoplástico se despolicermice bajo condiciones de injerto.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que con estos compuestos R'R''N-O⁻ es posible producir un iniciador de radical polimérico mediante el injerto del grupo R'R''N-O al polímero y utilizar este macroiniciador para ulteriores reacciones de injerto de monómeros olefínicamente insaturados.

60 Los procedimientos de polimerización y productos de resina del presente invento son útiles en muchas aplicaciones, incluyendo una variedad de aplicaciones de especialidad, tal como para la preparación de copolímeros de bloque injertados que son útiles como agentes compatibilizantes para mezclas de polímero, promotores de adhesión o agentes de dispersión para sistemas de recubrimiento.

Un objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de un polímero injertado en donde en una primera etapa

65 A) se injerta un radical nitroxilo estable sobre un polímero, cuya etapa comprende calentar un polímero y un radical nitroxilo estable (NO⁻) hasta una temperatura entre 150°C y 300°C en un reactor apropiado para mezcla de un polímero y en una segunda etapa

ES 2 325 697 T3

B) se calienta el polímero injertado de la etapa A) en presencia de un monómero u oligómero etilénicamente insaturado hasta una temperatura en la que tiene lugar la disociación del enlace ntiroxilo-polímero y se inicia en el radical polimérico la polimerización del monómero u oligómero etilénicamente insaturado; manteniendo dicha temperatura para ulterior polimerización y luego enfriando la mezcla hasta una temperatura inferior a 60°C.

5

La mezcla reaccional después de la etapa A) puede también enfriarse hasta una temperatura inferior a 60°C antes de llevarse a cabo la reacción ulterior de la etapa B).

10 Opcionalmente está adicionalmente presente una fuente de radical libre.

De preferencia la fuente de radical libre es un compuesto bis-azo, un peróxido o un hidroperóxido.

Fuentes de radical preferidas específicas son 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(1-ciclohexancarbonitrilo), 2,2'-azobis(isobutiramida) dihidrato, 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, dimetil-2,2'-azobis-isobutirato, 2-carbamoilazo)isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), base libre o clorhidrato, 2,2'-azobis(2-amidinopropano), base libre o clorhidrato, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-etil]propionamida}; acetil ciclohexano sulfonil peróxido, diisopropil peroxy dicarbonato, t-amil perneodecanoato, t-butil perneodecanoato, t-butil-perpivalato, t-amil-perpivalato, bis(2,4-diclorobenzoil)peróxido, peróxido de diisononanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilau-roilo, peróxido de bis(2-metilbenzoilo), peróxido de ácido disuccínico, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoi-lo, t-butil per 2-etyl-hexanoato, bis-(4-clorobenzoil)-peróxido, t-butil perisobutirato, t-butil permaleinato, 1,1-bis(t-butilperoxi)3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, t-butil peroxy isopropil carbonato, t-butil perisononaoato, 2,5-dimetilhexano 2,5-dibenzoato, t-butil peracetato, t-amil perbenzoato, t-butil perbenzoato, 2,2-bis(t-butilperoxi)butano, 2,2 bis(t-butilperoxi)propano, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetilhexano-2,5-di-t-butilperóxido, 3-t-butilperoxi 3-fenilftalida, di-t-amil peróxido, α,α' -bis(t-butilperoxi isopropil)benceno, 3,5-bis(t-butilperoxi)-3,5-dimetil 1,2-dioxolano, di-t-butil peróxido, 2,5-dimetilhexin-2,5-di-t-butilperóxido, 3,3,6,6,9,9-hexametil 1,2,4,5-tetraoxaciclrononano, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de pinano, mono- α -hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno o t-butil hidroperóxido.

Los peróxidos son los mas preferidos.

Ejemplos de polímeros apropiados se citan a continuación.

35

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-l-eno, poli-4-metilpent-l-eno, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norbor-neno, 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).

45

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:

50

- polimerización radícálica (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.

55

Estos metales tienen usualmente uno o mas de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenilos y/o arilos que pueden ser π - o o-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, metil 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. Estos sistemas catalíticos se denominan usualmente, Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metaloceno o catalizadores de un solo sitio (SSC).

60

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).

65

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-l-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-l-eno,

- copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etilen/alquil acrilato, copolímeros de etilen/alquil metacrilato, copolímeros de etilen/vinil acetato y sus copolímeros con monóxido de carbono o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, diciclopentadieno 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.
- 10 4. Resinas hidrocarbúricas (por ejemplo C5-C9) incluyendo sus modificaciones hidrogenadas (por ejemplo espesantes) y mezclas de polialquilenos y almidón.
- 15 5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(alfa-metilestireno).
6. Copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/alquil metacrilato, estireno/butadieno/alquil acrilato, estireno/butadieno/alquil metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/metil acrilato: mezclas de copolímeros de alta resistencia al impacto y otro polímero, por ejemplo un poliacrilato, un polímero de 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.
- 20 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.
- 25 8. Polímeros contenido 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 epiclorhidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo contenido 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.
- 30 9. Polímeros derivados de ácidos alfa,beta-insaturados y sus derivados tal como poliacrilatos y polimetacrilatos; polimetil metacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, modificados al impacto con butil acrilato.
- 35 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 acrilo-nitrilo/alquil metacrilato/butadieno.
- 40 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, maleato de polivinilo, butiral polivinilo, polialil fthalato o polialil melamina; así como sus copolímeros con olefinas citadas en 1) antes.
- 45 12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tal como polialquilenglicos, óxido de polietileno, óxido de poli-propileno o sus copolímeros con bisglicidil éteres.
- 50 13. Poliacetales tal como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como un comónmero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
- 55 14. Oxidos y sulfuros de polifenileno y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros o poliamidas de estireno.
- 60 15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres o polibutadienos con terminación de hidroxilo por una parte y polisocianatos alifáticos o aromáticos por otra, así como sus precursores.
- 65 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, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas a partir de m-xilen diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilendiamina y ácido isoftálico o/y tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametilen tereftalamida o poli-m-fenilen isoftalamida; y también copolímeros de bloque de las poliamidas antes citadas con poliolefinas, copolímeros olefínicos, ionómeros o elastómeros químicamente enlazados o inertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol; así como

ES 2 325 697 T3

poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el proceso (sistemas de poliamida RIM).

17. Poliureas, poliimidas, poliamidaimidas, poliestirimidas, polihidantoinas y polibencimidazoles.

5 18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes, por ejemplo polietilen tereftalato, polibutilen tereftalato, poli-1,4-dimetilolciclohexan tereftalato, polialquileno naftalato (PAN) y poli-hidroxibenzoatos, así como copoliéster ésteres de bloque derivados de poliéteres con terminación hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.

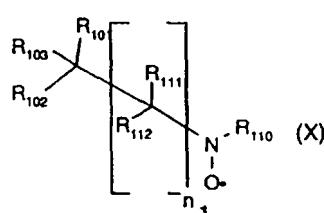
10 19. Policarbonatos y poliéster carbonatos.

20. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.

15 21. 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, PC/PUR, 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).

20 Los polímeros preferidos son polietileno, polipropileno, poliestireno, copolímeros de bloque de estireno, polibutadieno o poliisopreno, EPDM (monómero de etileno-propileno dieno) o EPR (caucho de etileno-propileno).

Un radical de nitroxilo preferido tiene la fórmula (X)



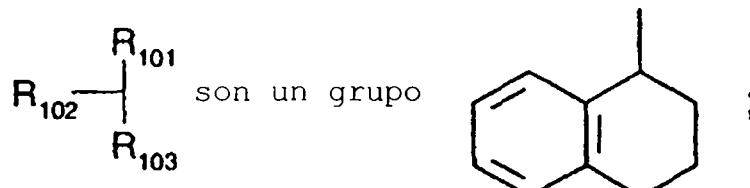
35 en donde

n_1 es 0 o 1

40 R_{101} , R_{102} , R_{103} son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, NO_2 , ciano, $-CONR_{105}R_{106}$, $-(R_{109})$, $COOR_{104}$, $-C(O)-R_{107}$, $-OR_{108}$, $-SR_{108}$, $-NHR_{108}$, $-N_{(108)}_2$, cabamoilo, di(C_1-C_{18} alquilo)carbamoilo, $-C(=NR_{105})(NHR_{106})$, C_1-C_{18} alquilo no sustituido, C_2-C_{18} alquenilo, C_2-C_{18} alquinilo, C_7-C_9 fenilalquilo, C_3-C_{12} cicloalquilo o C_3-C_{12} cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno; o C_1-C_{18} alquilo, C_2-C_{18} alquenilo, C_2-C_{18} alquinilo, C_7-C_9 fenilalquilo, C_3-C_{12} cicloalquilo o C_3-C_{12} cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno, que están sustituidos por NO_2 , halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, C_1-C_4 alcoxi, C_1-C_4 alquistio, C_1-C_4 alquilamino o di(C_1-C_4 alquilo)amino; o fenilo que está no sustituido o sustituido por C_1-C_4 alquilo, C_1-C_4 alcoxi, C_1-C_4 alquistio, halógeno, ciano, hidroxi, carboxi, C_1-C_4 alquilamino o di(C_1-C_4 alquilo)amino; o

45 R_{102} y R_{103} , junto con el átomo de carbono de enlace, forman un radical C_3-C_{12} cicloalquilo, un radical (C_4-C_{12} cicloalcanon)-ilo o un radical C_3-C_{12} cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de O y/o un grupo NR_{108} ; o si n_1 es 1

50



60 R_{104} es hidrógeno, C_1-C_{18} alquilo, fenilo, un catión de metal alcalino o un catión de tetralquilamonio;

65 R_{105} y R_{106} son hidrógeno, C_1-C_{18} alquilo, C_2-C_{18} alquilo que está sustituido por a lo menos un grupo hidroxi o tomado juntos, forman un puente de C_2-C_{12} alquieno o un puente de C_2-C_{12} alquieno interrumpido por a lo menos un átomos de O o/y NR_{108} ;

R_{107} es hidrógeno, C_1-C_{18} alquilo o fenilo;

ES 2 325 697 T3

R_{108} es hidrógeno, C_1-C_{18} alquilo o C_2-C_{18} alquilo que está sustituido por a lo menos un grupo hidroxi;

R_{109} es C_1-C_{12} alquíleno o un enlace directo;

5 R_{110} es C_1-C_{12} alquilo enlazado vía un átomo de C terciario al átomo de nitrógeno, C_9-C_{11} fenilalquilo, C_3-C_{12} cicloalquilo o C_3-C_{12} cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno; o C_4-C_{18} alquilo enlazado vía un átomo de C terciario al átomo de nitrógeno, C_9-C_{11} fenilalquilo, C_3-C_{12} cicloalquilo o C_3-C_{12} cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno, que están sustituidos por NO_2 , halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, C_1-C_4 alcoxi, C_1-C_4 -alquiltio, C_1-C_4 alquilamino o di(C_1-C_4 alquil)amino; o fenilo, naftilo, que están no sustituidos o sustituidos por C_1-C_4 alquilo, C_1-C_4 alcoxi, C_1-C_4 alquiltio, halógeno, ciano, hidroxi, carboxi, C_1-C_4 alquilamino o di(C_1-C_4 alquil)amino; si n_1 es 1

15 R_{111} es C_1-C_{18} alquilo, C_7-C_9 fenilalquilo, C_3-C_{12} cicloalquilo o C_3-C_{12} cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno; o C_1-C_{18} alquilo, C_7-C_9 fenilalquilo, C_3-C_{12} cicloalquilo o C_3-C_{12} cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno, que están sustituidos por NO_2 , halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, C_1-C_4 alcoxi, C_1-C_4 -alquiltio, C_1-C_4 alquilamino o di(C_1-C_4 alquil)amino; o fenilo, naftilo, que están no sustituidos o sustituidos por C_1-C_4 alquilo, C_1-C_4 alcoxi, C_1-C_4 alquiltio, halógeno, ciano, hidroxi, carboxi, C_1-C_4 alquilamino o di(C_1-C_4 alquil)amino; o un sistema de anillo cicloalifático policíclico o un sistema de anillo cicloalifático policíclico con por lo menos un átomo de nitrógeno di- o trivalente; o

20 R^{110} y R^{111} juntos forman un puente de C_2-C_{12} alquíleno, un puente de C_3-C_{12} alquíleno o un puente de C_2-C_{12} alquíleno que está interrumpido por a lo menos un átomos de O o N, cuyos puentes están no sustituidos o sustituidos con C_1-C_{18} alquilo, hidroxi(C_1-C_4)alquilo, fenilo, C_7-C_9 fenilalquilo, NO_2 , halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, C_1-C_4 alcoxi- C_1-C_4 alquiltio, C_1-C_4 alquilamino o di(C_1-C_4 alquil)amino,

25 R_{112} es hidrógeno, $-(R_{109})COOR_{104}$, ciano, $-OR_{108}$, $-SR_{108}$, $-NHR_{108}$, $-N(R_{108})_2$, $-NH-C(O)-R_{108}$, C_1-C_{18} no sustituido, C_2-C_{18} alquenilo, C_2-C_{18} alquinilo, C_7-C_9 fenilalquilo, C_3-C_{12} cicloalquilo o C_3-C_{12} cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno; o C_1-C_{18} alquilo, C_2-C_{18} alquenilo, C_2-C_{18} alquenilo, C_2-C_{18} alquinilo, C_7-C_9 fenilalquilo, C_3-C_{12} cicloalquilo o C_3-C_{12} cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno, que están sustituidos por NO_2 , halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, C_1-C_4 alcoxi, C_1-C_4 -alquiltio, C_1-C_4 alquilamino o di(C_1-C_4 alquil)amino; o fenilo, naftilo, que están no sustituidos o sustituidos por C_1-C_4 alquilo, C_1-C_4 alcoxi, C_1-C_4 alquiltio, halógeno, ciano, hidroxi, carboxi, C_1-C_4 alquilamino o di(C_1-C_4 alquil)amino; o

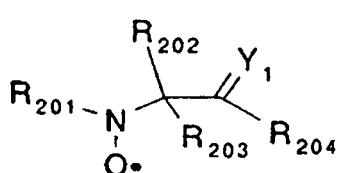
30 R_{111} y R_{112} junto con el átomo de carbono de enlace forman un radical de C_3-C_{12} cicloalquilo.

35

Otro radical nitroxilo preferido tiene la fórmula XXa, XXb o XXc

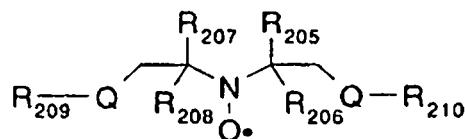
40

(XXa),



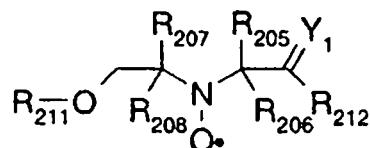
45

(XXb),



50

(XXc),



55

en donde

60

Y_1 es O o CH_2 ;

65

Q es O o NR_{220} , en donde R_{220} es hidrógeno o C_1-C_{18} alquilo;

R_{20} es C_4-C_{18} alquilo terciario o fenilo, que está no sustituido o sustituido por halógeno, OH, $COOR_{221}$ o $CO-R_{222}$ en donde R_{221} es hidrógeno, un átomo de metal alcalino o C_1-C_{18} alquilo y R_{222} es C_1-C_{18} alquilo; o

R_{201} es C_5-C_{12} cicloalquilo, C_5-C_{12} cicloalquilo que está interrumpido por a lo menos un átomo de O o N, un radical de alquilo policíclico o un radical de alquilo policíclico que está interrumpido por a lo menos un átomo de O o N;

ES 2 325 697 T3

R_{202} y R_{203} son independientemente C_1 - C_{18} alquilo, bencilo C_5 - C_{12} cicloalquilo o fenilo, que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂ o junto con el átomo de carbono forman un anillo de C_5 - C_{12} cicloalquilo;

5 R_{204} y R_{212} son OH, O(metal alcalino)C₁-C₁₈alcoxi, benciloxi, NR₂₂₃R₂₂₄, en donde R₂₂₃ y R₂₂₄ son independientemente hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo o fenilo, que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂; si Y₁ es CH₂,

10 R₂₀₄ es OH, C₁-C₁₈alcoxi, benciloxi, O-C(O)-(C₁-C₁₈)alquilo o NR₂₂₃R₂₂₄;

15 R₂₁₂ son un grupo C(O)R₂₂₅, en donde R₂₂₅ es OH, C₁-C₁₈alcoxi, benciloxi, NR₂₂₃R₂₂₄, en donde R₂₂₃ y R₂₂₄ son independientemente entre sí hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo o fenilo, que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂;

20 R₂₀₅, R₂₀₆, R₂₀₇ y R₂₀₈ son independientemente entre sí C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo o fenilo; o

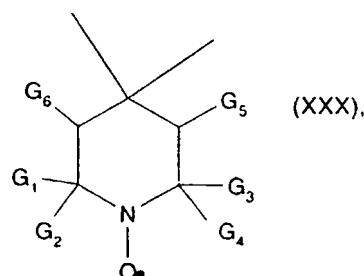
25 R₂₀₅ y R₂₀₆ y/o R₂₀₇ y R₂₀₈ junto con el átomo de carbono forman un anillo C₅-C₁₂cicloalquilo;

30 R₂₀₅ y R₂₀₆ y/o R₂₀₇ y R₂₀₈ junto con el átomo de carbono forman un anillo de C₅-C₁₂cicloalquilo;

35 R₂₀₉ y R₂₁₀ son independientemente entre sí distintos de hidrógeno, formilo, C₂-C₁₈alquilcarbonilo, benzoilo, C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo que está interrumpido por a lo menos un átomo de O o N, bencilo o fenilo que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂;

40 R₂₁₁ es formilo, C₂-C₁₆alquilcarbonilo, benzoilo, C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo que está interrumpido por a lo menos un átomo de O o N, bencilo o fenilo que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂.

45 Todavía otro radical de nitroxilo preferido contiene un elemento estructural de fórmula (XXX)



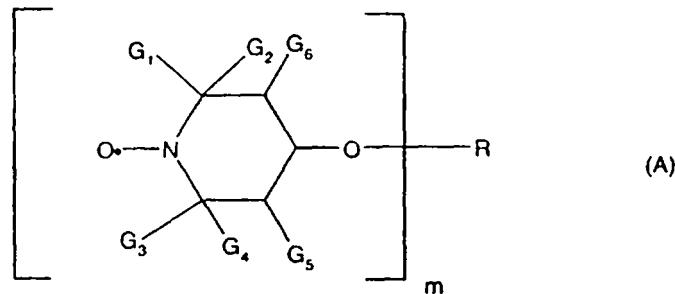
en donde

55 G₁, G₂, G₃, G₄ son independientemente C₁-C₆alquilo y G₂ o G₃ y G₄ o G₁ y G₂ y G₃ y G₄ juntos forman un grupo C₅-C₁₂cicloalquilo;

60 G₅, G₆ independientemente son H, C₁-C₁₈alquilo, fenilo, naftilo o un grupo COOC₁-C₁₈alquilo.

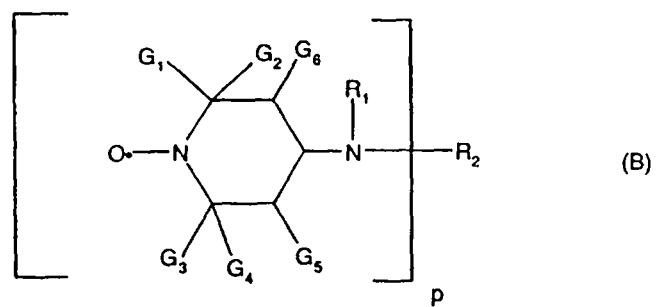
65

Mas preferido es un radical nitroxilo, en donde el elemento estructural de fórmula (XXX) es cualquiera de las fórmulas A a S

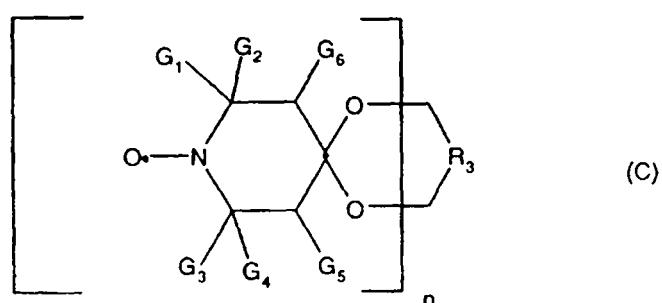


75

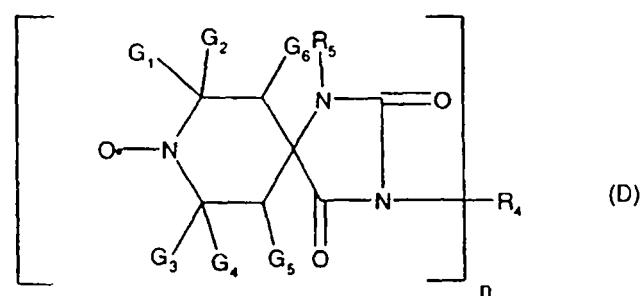
ES 2 325 697 T3



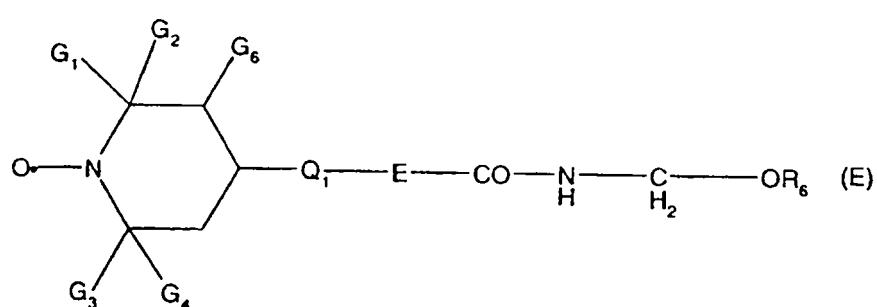
15



35



50



65

ES 2 325 697 T3

5

10

15

20

25

30

35

40

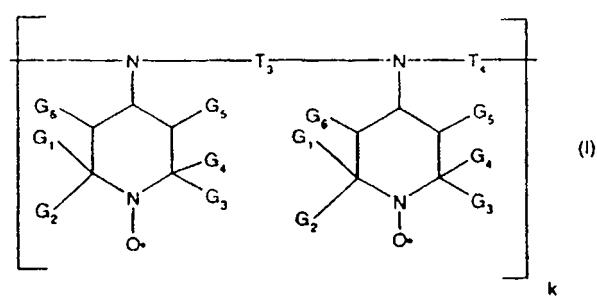
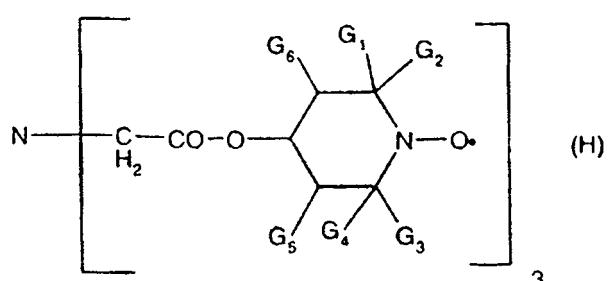
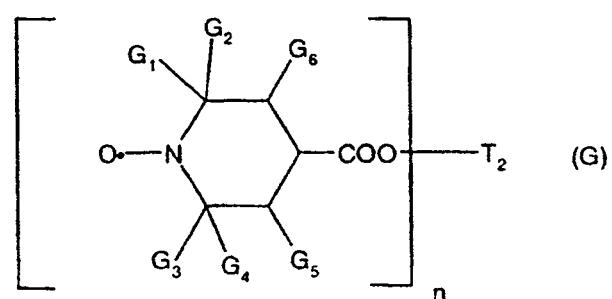
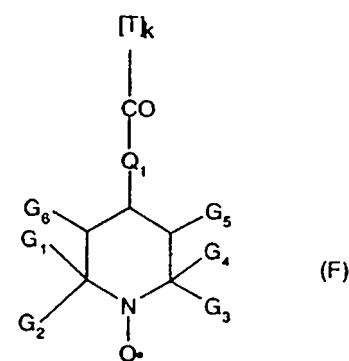
45

50

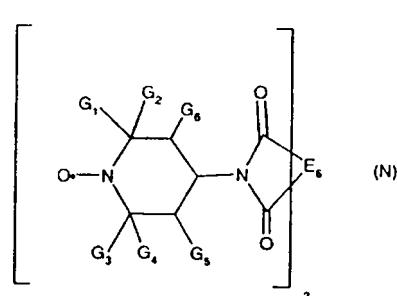
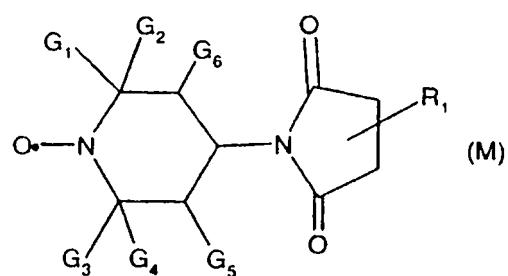
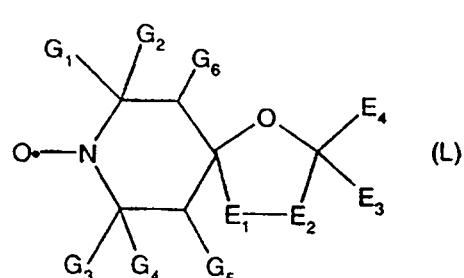
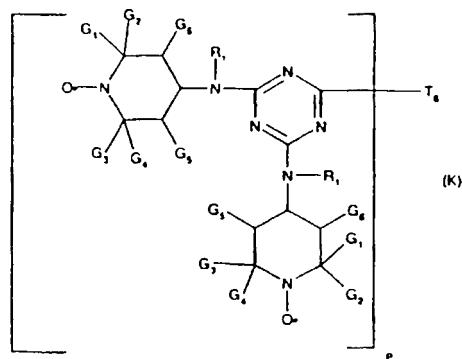
55

60

65



ES 2 325 697 T3

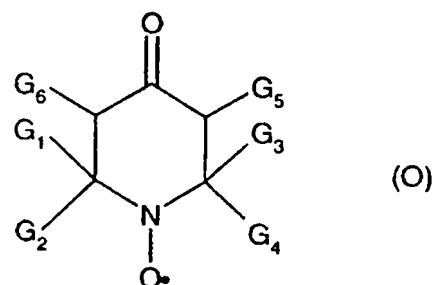


65

ES 2 325 697 T3

5

10



15

20

25

(O)

(P)

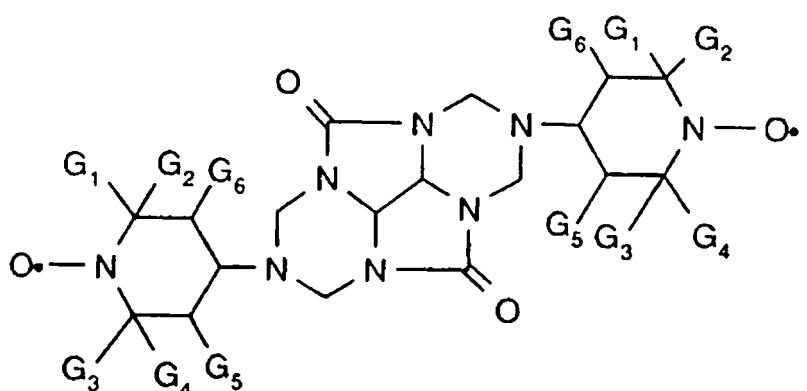
30

35

40

45

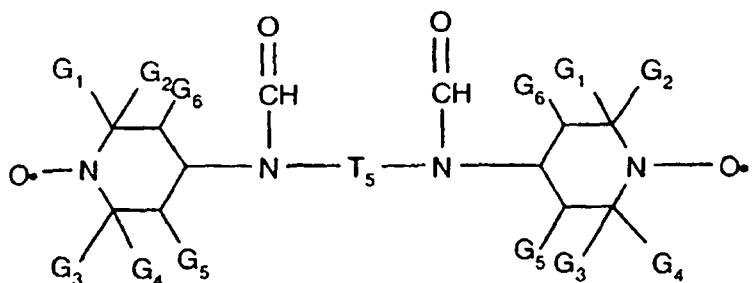
(Q)



50

55

60



65

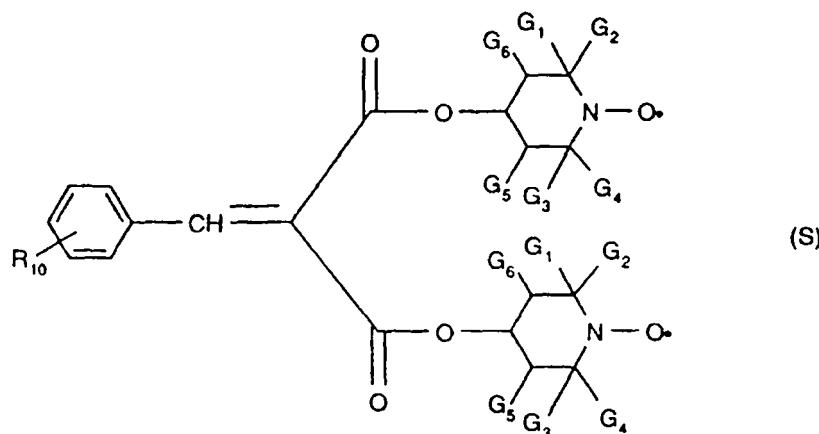
ES 2 325 697 T3

5

10

15

20 en donde



35

R, si m es 1, es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo que está interrumpido o sin interrumpir por uno o mas átomos de oxígeno, cianoetilo, benzoilo, glicidilo, a un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, de un ácido carboxílico alifático con 7 a 15 átomos de carbono, o un ácido carboxílico α,β - no saturado con 3 a 5 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 15 átomos de carbono, en donde cada ácido carboxílico puede estar sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática por 1 a 3 grupos de COOZ₁₂, en donde Z₁₂ es H, C₁-C₂₀alquilo, C₃-C₁₂alquenilo, C₅-C₇cicloalquilo, fenilo o bencilo; o

45

R, si m es 2, es C₂-C₁₂alquileno, C₄-C₁₂alquenileno, xilileno, un radical divalente de un ácido dicarboxílico alifático que tiene 2 a 36 átomos de carbono, o un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático que tiene de 8-14 átomos de carbono o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático o aromático con 8-14 átomos de carbono, en donde cada ácido dicarboxílico puede estar sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática por uno o dos grupos -COOZ₁₂; o

50

R, si m es 3, es un radical trivalente de un ácido alifático, cicloalifático o tricarboxílico, que puede estar sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática por -COOZ₁₂, de un ácido tricarbámico aromático o de un ácido contenido fósforo, o es un radical sililo trivalente,

55

R, si m es 4, es un radical tetravalente de un ácido alifático, cicloalifático o aromático; p es 1, 2 o 3,

R₁ es C₁-C₁₂alquilo, C₅-C₇cicloalquilo, C₇-C₈aralquilo, C₂-C₁₈alcanoilo, C₃-C₅alquenoilo o benzoilo; cuando p es 1,

60

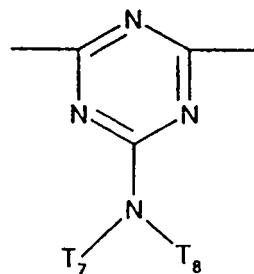
R₂ es C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₇cicloalquilo, C₂-C₈alquenilo no sustituido o sustituido por un grupo ciano, carbonilo o carbamida, o es glicidilo, un grupo de la fórmula -CH₂CH(OH)-Z o de la fórmula -CO-Z- o -CONH-Z en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo; o cuando p es 2,

65

R₂ es C₂-C₁₂alquileno, C₆-C₁₂-arileno, xilileno, un grupo -CH₂CH(OH)CH₂-O-B-O-CH₂CH(OH)CH₂, en donde B es C₂-C₁₀alquileno, C₆-C₁₅arileno o C₆-C₁₂cicloalquileno; o, con la condición de que R₁ no sea alcanoilo, alquenoilo o benzoilo, R₂ puede ser también un radical acilo divalente de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático o de ácido dicarbámico, o puede ser el grupo -CO-; o R₁ y R₂ juntos cuando p es 1 pueden ser el radical acilo cíclico de un ácido alifático o 1,2- o 13-dicarboxílico aromático; o

ES 2 325 697 T3

R₂ es un grupo



15 en donde T₇ y T₈ son independientemente hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, o T₇ y T₈ juntos son alquíleno con 4 a 6 átomos de carbono o 3-oxapentametileno; cuando p es 3,

R₂ es 2,4,6-triacinilo; cuando n es 1,

20 R₃ es C₂-C₈alquíleno o hidroxialquíleno o C₄-C₂₂aciloxialquíleno; o cuando n es 2,

R₃ es (-CH₂)₂C(CH₂-)₂; cuando n es 1,

25 R₄ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquil, C₃-C₅alquenil, C₇-C₉aralquil, C₅-C₇cicloalquil, C₂-C₄hidroxialquil, C₂-C₆-alcoxi-
alquil, C₆-C₁₀-aril, glicidil, un grupo de fórmula -(CH₂)_m-COO-Q o de la fórmula -(CH₂)_m-O-CO-Q en donde m es 1
o 2 y Q es C₁-C₄-alquil o fenilo; o cuando n es 2,

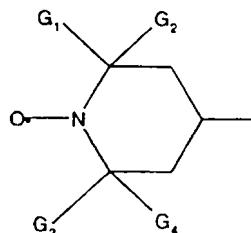
30 R₄ es C₂-C₁₂alquíleno, C₆-C₁₂-arileno, un grupo -CH₂CH(OH)CH₂-O-D-O-CH₂CH(OH)CH₂- en donde D es C₂-
C₁₀alquíleno, C₆-C₁₅arileno o C₆-C₁₂cicloalquíleno, o un grupo -CH₂CH(OZ₁)CH₂-(OCH₂CH(OZ₁)CH₂)₂- en donde
Z₁ es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, alilo, bencilo, C₂-C₁₂alcanoilo o benzoilo;

R₅ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, alilo, bencilo, glicidilo o C₂-C₆alcoxialquilo; Q₁ es -N(R₇)- u -O-;

35 E es C₁-C₃alquíleno, el grupo -CH₂CH(R₈)-O- en donde R₈ es hidrógeno, metilo o fenilo, el grupo -(CH₂)₃-NH- o
un enlace directo;

R₇ es C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₇-cicloalquilo, C₇-C₁₂aralquilo, cianoetilo, C₆-C₁₀arilo, el grupo -CH₂CH(R₈)-OH; o un
grupo de la fórmula

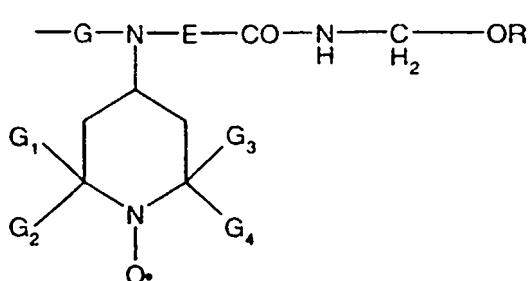
40



45

o un grupo de la fórmula

55



60

65 en donde G es C₂-C₆alquíleno o C₆-C₁₂arileno y R es como se ha definido antes; o
R₇ es un grupo -E-CO-NH-CH₂-O₆;

ES 2 325 697 T3

R₆ es hidrógeno o C₁-C₁₈alquilo;

Fórmula (F) denota una unidad estructural recurrente de un oligómero en donde T es etileno o 1,2-propileno, o es una unidad estructural repetitiva derivada de un copolímero alfa-olefínico con un alquil acrilato o metacrilato;

5

k es 2 a 100; y

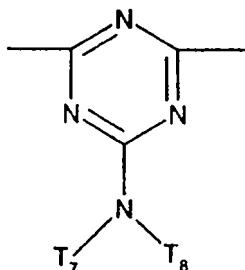
R₁₀ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo o C₁-C₁₂alcoxilo;

10

T₂ tiene el mismo significado que R₄;

T₃ y T₄ son independientemente alquíleno con 2 a 12 átomos de carbono, o T₄ es a grupo

15



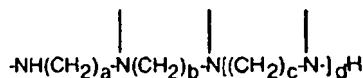
20

T₅ es C₂-C₂₂alquíleno, C₅-C₇cicloalquíleno, C₁-C₄alquilendi(C₅-C₇cicloalquíleno), feníleno o fenilendi(C₁-C₄alquíleno);

25

T₆ es

30



35

en donde a, b y c son independientemente 2 o 3, y d es 0 o 1;

e es 3 o 4;

40

E₁ y E₂, siendo diferentes, son cada uno oxo o imino;

E₃ es hidrógeno, alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, cada uno fenilo, naftilo, cada uno de dicho fenilo o dicho naftilo sustituido por cloro o fenilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono, o dicho fenilalquilo sustituido por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

45

E₄ es hidrógeno, alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, naftilo o fenilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono; o

E₃ y E₄ juntos son polimetileno con 4 a 17 átomos de carbono, o dicho polimetileno sustituido por hasta cuatro grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y

50

E₆ es un radical alifático aromático o radical tetravalente aromático.

55

Otros radicales NO₂ heterocíclicos se mencionan por ejemplo en WO 98/30601 o en WO 98/44008, que se incorporan como referencia.

Alquilo con hasta 20 átomos de carbono es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, ter-butilo, n-hexilo, n-octilo, 2-ethylhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Los grupos de alquilo pueden ser lineales o ramificados.

60

C₃-C₁₈alquilo que está interrumpido por uno o mas átomos de oxígeno se deriva de preferencia de óxido de etileno u óxido de propileno.

65

C₃-C₁₈alquilo que está interrumpido por a lo menos un átomo de O es, por ejemplo, -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃, -CH₂-CH₂-O-CH₃ o -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃. Se deriva de preferencia de polietilenglicol. Una descripción general es -((CH₂)_a-O)_b-H/CH₃, en donde a es un número de 1 a 6 y b es un número de 2 a 10.

ES 2 325 697 T3

C₃-C₁₂alquenilo es lineal o ramificado y por ejemplo, propenilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, dodecenilo incluyendo sus isómeros.

5 C₃-C₈alquinilo es preferencia propargilo.

C₅-C₁₂cicloalquilo es típicamente, ciclopentilo, metil-ciclopentilo, dimetilciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohe-

10 xilo. Cicloalquilo que está interrumpido por a lo menos un átomo de O o N es por ejemplo 2-tetrahidropiranilo, te- trahidofuranilo, 1,4 dioxan-ilo, pirrolidin-ilo, tetrahidrotiofen-ilo, pirazolidin-ilo, imidazolidin-ilo, butirolacton-ilo, caprolactam-ilo.

Ejemplos para metal alcalino son litio, sodio o potasio.

15 Alquilo substituido por -OH es típicamente 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo o 2-hidroxibutilo.

C₁-C₁₈alcoxilo es, por ejemplo, metoxi, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, butoxilo, isobutoxilo, pentoxilo, isopen- toxilo, hexoxilo, heptoxilo, octoxilo, deciloxilo, dodeciloxilo, tetradeciloxilo, hexadeciloxilo y octadeciloxilo.

20 C₁-C₁₈Alquilo substituido por C₁-C₈alkoxilo, preferentemente por C₁-C₄alcoxilo, en particular por metoxilo o etoxilo, es típicamente 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 3-metoxipropilo, 3-etoxipropilo, 3-butoxipropilo, 3-octoxipropilo y 4-methoxibutilo.

25 C₁-C₁₈Alquil substituido por di(C₁-C₄alquil)amino es de preferencia, por ejemplo dimetilamino, dietilamino, 2-dimetilaminoetilo, 2-dietilaminoetilo, 3-dimetilaminopropilo, 3-diethylaminopropilo, 3-dibutilaminopropilo y 4-diethylaminobutilo.

30 C₁-C₁₈Alquilo substituido por C₁-C₄alquilamino es de preferencia, por ejemplo, metilamino, etilamino, 2-metila- minoetilo, 2-etylaminooetilo, 3-metilaminopropilo, 3-etylaminopropilo, 3-butilaminopropilo y 4-etylaminobutilo.

35 C₂-C₁₈alquilcarbonilo es por ejemplo acetilo, propionilo, butirilo, pentilcarbonilo, hexilcarbonilo o dodecilcarbo-

nilo. C₇-C₉ fenilalquilo o C₇-C₉ aralquilo es, por ejemplo, bencilo, feniletilo, fenilpropilo, alfa,alfa-dimetilbencilo o alfa- metilbencilo.

40 Ejemplos de puentes C₂-C₁₂alquieno, de preferencia puentes de C₂-C₆alquieno, son etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno.

45 Puentes de C₂-C₁₂alquieno interrumpidos en por lo menos un átomo de N u OI son, por ejemplo, -CH₂-O-CH₂-CH₂, -CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-CH₂, -CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂, -CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-CH₂-NH-CH₂- o -CH₂-NH-CH₂-CH₂-O-CH₂-.

45 Ejemplos de C₄-C₁₂cicloalcanon-ilo son ciclopantanón-ilo, ciclohexanon-ilo o cicloheptanon-ilo.

50 Fenilo sustituido por 1, 2 o 3 C₁-C₄alquilo o C₁-C₄alcoxilo es típicamente metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, t-butilfenilo, di-t-butilfenilo, 3,5-di-t-butil-4-metilfenilo, metoxifenilo, etoxifenilo y butoxifenilo.

55 Ejemplos de sistemas de anillo policíclicos cicloalifáticos son adamantano, cubano, twestano, norbornano, biciclo [2.2.2]octano o biciclo[3.2.1]octano.

Un ejemplo de un sistema de anillo heterocicloalifático policíclico es hexamethylentetramina (uro-tropina).

55 Ejemplos de ácidos monocarboxílicos con 1 a 18 átomos de carbono son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido fenilacético, ciclohexano ácido carbónico, ácido mono-, di- y tricloracetico o mono-, di- y trifluoracético. Otros ácidos apropiados son ácido benzoico, ácido clorobenzoico, ácido metansulfónico, ácido etansulfónico, ácido bencensulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido clorobencensulfónico, ácido trifluorometansulfónico, ácido metilfosfónico o ácido fenilfosfónico.

Ejemplos de un radical monovalente de un ácido carboxílico son un acetilo, caproilo, estearilo, acriloilo, metacri- loilo, ácido ciclohexilcarboxílico, benzoilo o radical β -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionilo.

65 Otros ejemplos se derivan de ácido propiónico, ácido laurínico o ácido metil etil acético o los otros isómeros de ácido valérico.

ES 2 325 697 T3

Ejemplos de un ácido carboxílico cicloalifático es, por ejemplo, ácido ciclohexancarboxílico o ácido ciclopentancarboxílico.

Un ejemplos de un ácido carboxílico aromático es ácido benzoico.

Ácidos carboxílicos insaturados típicos son ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido crotónico.

Ejemplos de un radical sililo monovalente son los de fórmula $-(C_2H_5)_j-Si(Z')_2Z''$, en donde j es un número entero en la gama de 2 a 5, y Z' y Z'', independientemente uno de otro, son C₁-C₄alquilo o C₁-C₄alcoxilo.

Ejemplos de ácidos di-, tri- y tetravalentes son por ejemplo malonilo, succinilo, glutarilo, adipolilo, suberoilo, sebacilo, maleolilo, ftaloilo, dibutilmalonilo, dibencilmalonilo, butil(3,5-di-ter-butil-4-hidroxibencil)malonilo o bicicloheptendicarbonilo o un grupo de la fórmula



trimelitolilo, citrilo o nitrilotriacetilo, ácido butan-1,2,3,4-tetracarboxílico o ácido piromelítico.

C₂-C₁₂alcanoilo es, por ejemplo, propionilo, butirilo, octanoilo, dodecanoilo, pero de preferencia acetilo.

Alquilo sustituido por hidroxilo-, ciano, alcoxicarbonilo o carbamida puede ser, por ejemplo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-cianoetilo, metoxicarbonilmetilo, 2-eticarboniletilo, 2-aminocarbonilpropilo o 2-(dimetilaminocarbonil)etilo.

Cualquier radical de C₂-C₁₂alquileno son, por ejemplo, etileno, propileno, 2,2-dimetilpropileno, tetrametileno, hexametileno, octametileno, decametileno o dodecametileno.

C₄-C₁₂alquenileno es por ejemplo butenileno, pentenileno, hexenileno, heptenileno o nonenileno incluyendo sus isómeros.

C₆-C₁₂arileno es, por ejemplo, o-, m- o p-fenileno, 1,4-naftileno o 4,4'-difenileno.

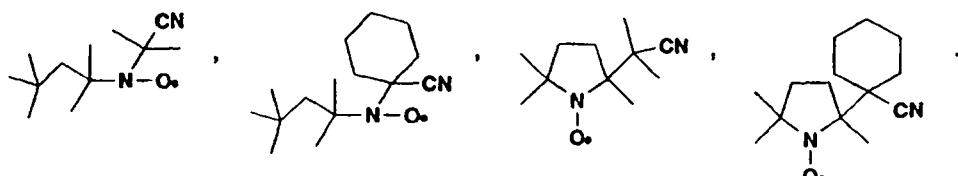
C₄-C₂₂aciloxialquieno es, por ejemplo, 2-etyl-2-acetoximetilpropileno.

Cualquier sustituyente C₂-C₆alcoxialquilo es, por ejemplo, metoximetilo, etoximetilo, propoximetilo, tert-butoxi-metilo, etoxietilo, etoxipropilo, n-butoxietilo, ter-butoxietilo, isopropoxietilo o propoxipropilo.

C₁-C₁₈alcanoiloxilo es, por ejemplo, formiloxilo, acetiloxilo, propioniloxilo, butiriloxilo, valeriloxilo, lauroiloxilo, palmitoiloxilo y estearoiloxilo.

Los radicales de nitroxilo de fórmula (X) son conocidos son conocidos y pueden prepararse de conformidad con WO 99/03984, EP-A-0 891986 o WO 98/13392.

A continuación se dan algunos ejemplos típicos.

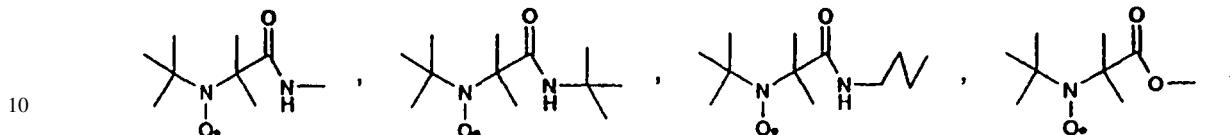


ES 2 325 697 T3

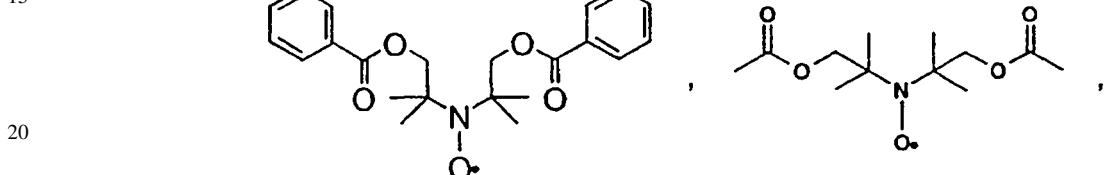
Los radicales de nitroxilo de fórmula XXa, b y c son también conocidos y pueden prepararse de conformidad con la patente Europea N° 98810741.3.

A continuación se dan ejemplos típicos

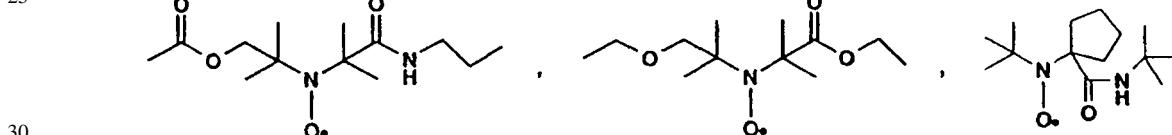
5



15



25



Los radicales nitroxilo de fórmula XXX son también conocidos y pueden prepararse como se describe en la Patente Europea n° 98810531.8

35

Además, la DE 26 21 841, US 4.131.599 y DE 26 30 798 por ejemplo describen la preparación de 2,6-dietil-1,3,6-trimetil-4-oxopiperidina y 2,6-dipropil-3-etil-2,6-dimetil-4-oxo-piperidina, que son intermedios para los compuestos 1-oxo correspondientes.

40

Otro método para la preparación de 2,2-dimetil-6,6-dialquil-4-oxopiperidina se describe por F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz, Monatshefte für Chemie 88, 464 (1957) o por J. Bobbittt *et al.* in J. Org. Chem. 58, 4837 (1993).

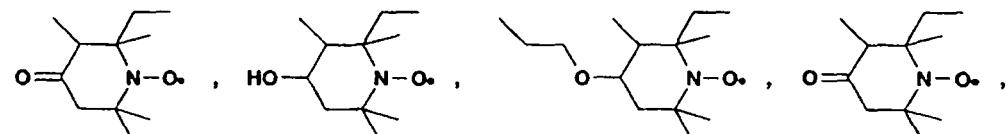
45

La oxidación del compuesto de piperidina a derivados de 1-oxo-piperidina es bien conocida en el arte y se describe, por ejemplo por L.B. Volodarsky, V. A. Reznikov, V.I. Ovcharenko en Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC Press, Boca Raton 1994.

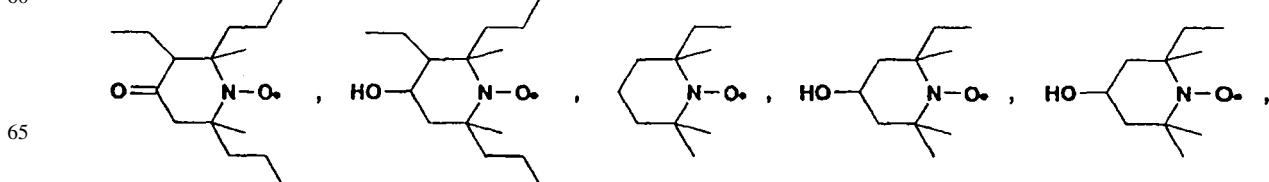
50

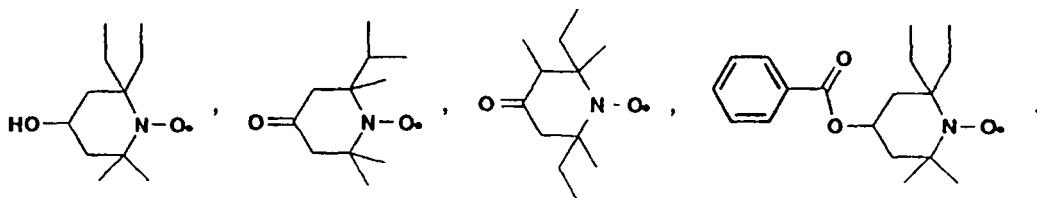
A continuación se ofrecen ejemplos

55



60





10 De preferencia G₁, G₂ y G₄ son metilo o etilo y G₅ y G₆ son hidrógeno o metilo.

Mas preferentemente G₁, G₂, G₃ y G₄ son metilo y G₅ y G₆ son hidrógeno.

15 Otro grupo preferido de compuestos son aquellos en donde G₁ y G₃ son etilo y G₂ y G₄ son metilo o G₁ y G₄ son etilo y G₂ y G₃ son metilo, y uno de G₅ o G₆ es hidrógeno y el otro metilo o ambos son hidrógeno.

Un subgroupo preferido son compuestos de las fórmulas estructurales A, B, O o P, en donde m es 1,

20 R es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo que esta sin interrumpir o interrumpido por uno o mas átomos de oxígeno, cianoetilo, benzoilo, 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, o un ácido carboxílico α,β -insaturado con 3 a 5 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 15 átomos de carbono;

25 p es 1;

R₁ es C₁-C₁₂alquilo, C₅-C₇cicloalquilo, C₇-C₈aralquilo, C₂-C₁₈alcanoilo, C₃₂-C₅alquenoilo o benzoilo;

30 R₂ es C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₇cicloalquilo, C₂-C₈alquenilo no sustituido o sustituido por un grupo ciano, carbonilo o carbamida, o es glicidilo, un grupo de la fórmula -CH₂CH(OH)-Z o de la fórmula -CO-Z o -CONH-Z en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo.

Mas preferidos son los de estructura A o B.

35 De preferencia R es hidrógeno C₁-C₁₈alquilo, cianoetilo, benzoilo, glicidilo, un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático, con 2 a 18 átomos de carbono;

R₁ es C₁-C₁₂alquilo, C₇-C₈aralquilo, C₂-C₁₈alcanoilo, C₃-C₅alquenoilo o benzoilo;

40 R₂ es C₁-C₁₈alquilo, glicidilo, un grupo de la fórmula -CH₂CH(OH)-Z o de la fórmula -CO-Z, en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo.

Otro subgroupo preferido es en donde el radical nitroxilo estable es un compuesto de fórmula (X),

45 n₁ es 1

R₁₀₁ es ciano;

50 R₁₀₂ y R₁₀₃ son cada uno independientemente C₁-C₁₂alquilo o fenilo; o

R₁₀₂ y R₁₀₃, junto con el átomo de carbono de enlace, forman un radical C₅-C₇cicloalquilo;

55 R₁₁₀ es C₄-C₁₂alquilo enlazado vía un átomo de C terciario al átomo de nitrógeno, C₁-C₁₁fenilalquilo o fenilo; o

R₁₁₀ y R₁₁₁ juntos forman un puente de C₂-C₆alquileno que está sin sustituir o sustituido con C₁-C₄alquilo; y

R₁₁₂ es C₁-C₁₈alquilo.

60 Otro subgroupo preferido es aquel en donde el radical nitroxilo estable es un compuesto de la fórmula (XXa),

Y es O;

65 R₂₀₁ es C₄-C₈alquilo terciario;

R₂₀₂ y R₂₀₃ son metilo, etilo o junto con el átomo de carbono forman un anillo de C₅-C₆cicloalquilo;

ES 2 325 697 T3

R₂₀₄ es C₁-C₁₈alcoxilo, benciloxilo o NR₂₂₃R₂₂₄ en donde R₂₂₃ y R₂₂₄ son independientemente entre sí hidrógeno o C₁-C₈alquilo; o de fórmula (XXb), en donde Q₁ es O;

5 R₂₀₅, R₂₀₆, R₂₀₇ y R₂₀₈ son independientemente metilo o etilo; o

R₂₀₅ y R₂₀₆ y/o R₂₀₇ y R₂₀₈ junto con el átomo de carbono forman un anillo de C₅-C₆cicloalquilo;

10 R₂₀₉ y R₂₁₀ son independientemente formilo, C₂-C₈alquilcarbonilo, benzoilo, C₁-C₈alquilo, bencilo o fenilo; o de fórmula (XXc), en donde Y₁ es O;

10 R₂₀₅, R₂₀₆ y R₂₀₈ son independientemente metilo o etilo; o

R₂₀₅ y R₂₀₆ y/o R₂₀₇ y R₂₀₈ junto con el átomo de carbono forman un anillo de C₅-C₆cicloalquilo;

15 R₂₁₁ es formilo, C₂-C₁₈alquilcarbonilo, benzoilo, C₁-C₁₈alquilo, bencilo o fenilo y

R₂₁₂ es OH, C₁-C₁₈alcoxilo, benciloxilo, NR₂₂₃R₂₂₄, en donde R₂₂₃ y R₂₂₄ son independientemente hidrógeno o C₁-C₁₈alquilo.

20 De preferencia el polímero que ha de injertarse contiene fracciones insaturadas elegidas del grupo constituido por polidienos, co-polímeros, polímeros de bloque, aleatorios y conificados de estireno, terpolímeros con diolefinas y copolímeros con diolefinas.

25 Los polímeros insaturados preferidos son polibutadieno, polisopreno, copolímeros de estireno-isopreno-bloque (SI, SIS), copolímeros de estireno-butadieno-bloque (SB, SBS, SEBS), ABS, EPD, caucho de butilo, caucho de cloropreno y caucho de nitrilo que tienen un contenido de unidades repetitivas insaturadas de 0,1 a 85%. Los mas preferidos son SB, SBS, EPDM con un contenido de unidades repetitivas insaturadas de 1 a 70%.

30 De preferencia el monómero u oligómero etilénicamente insaturado se elige del grupo constituido por estireno, estireno sustituido, dienos conjugados, anhídrido de ácido maleico, acroleina, acetato de vinilo, (acidanhídridos (alquil)acrílicos, sales de ácido (alquil)acrílico, ésteres (alquil)acrílicos o (alquil)acrilamidas.

35 Mas preferentemente el monómero etilénicamente insaturado es estireno, α-metil-estireno, p-metil estireno o un compuesto de la fórmula CH₂=C(R_a)-C=Z)-R_b, en donde R_a es hidrógeno o C₁-C₄alquilo, R_b es NH₂, OCH₃, glicidilo, C₁-C₁₈ alcoxi no sustituido o C₁-C₁₈ alcoxi hidroxi sustituido, C₁-C₁₈ alquilamino no sustituido, di(C₁-C₁₈ alquil)amino, C₁-C₁₈ alquilamino hidroxi sustituido o di(C₁-C₁₈ alquil)amino hidroxi sustituido;

40 Z es oxígeno o azufre.

45 Mas preferentemente R_a es hidrógeno o metilo, R_b es NH₂, glicidilo, no sustituido o con C₁-C₄alcoxi hidroxi sustituido, C₁-C₄ alquilamino no sustituido, di(C₁-C₄ alquil)amino, C₁-C₄ alquilamino o di(C₁-C₄ alquil)amino hidroxi sustituido; y

Z es oxígeno.

50 Monómeros etilénicamente insaturados específicamente preferidos son

metilacrilato, etilacrilato, butilacrilato, isobutil-acrilato, tert. butilacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, dimetilaminoethylacrilato, glicidilacrilatos, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)-acrilato, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil (met)-acrilato, dimetilaminoethyl(met)acrilato, glicidil(met)acrilatos, acrilonitrilo, acrilamida o metacrilamida.

55 La temperatura aplicada en la primera etapa de reacción depende del polímero y es, por ejemplo, de 50° a 150°C por encima de la temperatura de transición vítreo (Tg) para polímeros amorfos y de 20° a 180°C por encima de la temperatura de fusión (Tm) para polímeros semi-cristalinos. Temperaturas típicas son las siguientes:

60 polietileno de baja densidad LDPE 170-260°C

polietileno de alta densidad HDPE 180-270°C

65 polipropileno PP 180-280°C

poliestireno PS 190-280°C

ES 2 325 697 T3

copolímeros de estireno de bloque SB(S) 180-260°C

etileno-propileno-dieno modificado EPDM 180-260°C

5 caucho de etileno propileno EPR 180-260°C

En un proceso preferido la temperatura en la primera etapa A) es de 170°C a 280°C.

10 De preferencia la temperatura en la segunda etapa B) es de 70° a 280°C, mas preferentemente entre 70° y 210°C.

De preferencia el radical de nitroxilo estable está presente en una cantidad de 0,1% a 30%, mas preferentemente en una cantidad entre 0,1% y 20% y mas preferentemente en una cantidad de 0,5% a 10% basado en el peso del polímero.

15 De preferencia la relación ponderal del producto de reacción de la etapa A) frente al monómero u oligómero etilénicamente insaturado adicionado en la etapa B) es de 1:1000 a 10:1, mas preferentemente entre 1:100 a 1:1 y mas preferentemente de 1:50 a 1:1.

20 La etapa A) del procedimiento puede llevarse a cabo en cualquier reactor apropiado para mezclar una fusión de polímero. De preferencia el reactor es una extrusora o aparato de amasado como por ejemplo se describe en "Handbuch der Kunststoffextrusion" Vol.1, editor F. Hensen, W. Knappe y H. Potente, 1989, paginas 3-7. En caso de utilizarse una extrusora el procedimiento puede describirse como proceso de reacción reactivo. Ejemplos de equipo y procesos de extrusión reactiva se dan por G. H. Hu *et al.*, en "Reactive Modifiers for Polymers", first edition, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, London 1997, capítulo 1, paginas 1-97.

25 De preferencia si se utiliza una extrusora se aplica una presión reducida de menos de 200 mbar durante la extrusión. Los productos volátiles pueden separarse de este modo.

30 El tiempo de reacción para la etapa A) depende de la cantidad deseada de fracciones de iniciador ONR'R" injertado. Los tiempos de reacción típicos están entre unos pocos minutos y una hora. De preferencia el tiempo de reacción está entre 1 minuto y 1 hora, mas preferentemente entre 2 minutos y 20 minutos.

35 La etapa de reacción B) puede llevarse a cabo inmediatamente después de la etapa A), sin embargo es también posible guardar el iniciador de radical polimérico intermedio a temperatura ambiente durante algún tiempo. El iniciador de radical polimérico intermedio es estable a temperatura ambiente y no pierde actividad hasta pasados varios meses.

40 La etapa de reacción B) puede llevarse a cabo en cualquier reactor apropiado para mezcla de una fusión de polímero con un monómero. También es posible disolver o dispersar el polímero y adicionar el monómero a la solución. El proceso B) puede de este modo llevarse a cabo opcionalmente en solución.

45 El grado de injertado depende del tiempo de reacción, de la temperatura utilizada y la actividad del iniciador polimérico. De preferencia el tiempo de reacción para la etapa B) es de 1 minuto a 20 horas, mas preferentemente entre 30 minutos y 5 horas.

50 En caso que la etapa de reacción B) se lleve a cabo en una extrusora se prefiere un tiempo de reacción entre 2 y 20 minutos.

Los polímeros injertados son útiles en muchas aplicaciones tal como compatibilizadores en mezclas de polímeros o aleaciones, promotores de adhesión entre dos sustratos diferentes, agentes de modificación superficial, agentes nucleantes, agentes de acoplamiento entre relleno y matriz polimérica o agentes dispersantes.

El procedimiento es particularmente útil para la preparación de copolímeros de bloque injertados.

55 Los copolímeros de bloque injertados son, por ejemplo, copolímeros de bloque injertados de poliestireno y poliacrilato (por ejemplo poli(estireno-co-acrilato) o poli(estireno-co-acrilato-co-estireno). Estos son útiles como adhesivos o como compatibilizadores para mezclas poliméricas o como agentes de refuerzo de polímero. Copolímeros de injerto dibloque de poli(metilmetacrilato-co-acrilato o copolímeros de injerto tribloque de poli(metilacrilato-co-acrilato-co-metacrilato son útiles como agentes dispersantes para sistemas de recubrimiento, como aditivos de recubrimiento (por ejemplo agentes reológicos, compatibilizadores, diluentes reactivos) o como componente de resina en recubrimientos (por ejemplo pinturas de alta solidez). Copolímeros de bloque de injerto de estireno, (met)acrilatos y/o acrilonitrilo son útiles para plásticos, elastómeros y adhesivos.

60 Además, los copolímeros de bloque de injerto de este invento, en donde los bloques injertados tienen monómeros polares sobre un polímero apolar, son útiles en muchas aplicaciones como tensoactivos o dispersantes anfifílicos para la preparación de mezclas poliméricas altamente uniformes.

65 El presente invento abarca también la síntesis nuevos copolímeros de bloque de injerto, multi-bloque, estrella, gradiente, aleatorios, hiperramificados y dendríticos.

ES 2 325 697 T3

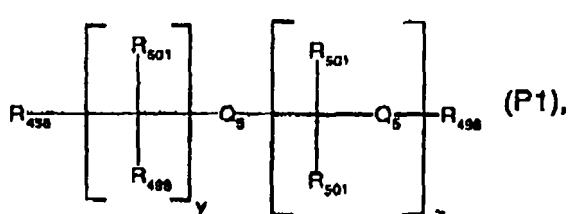
Los polímeros preparados con el presente invento son particularmente útiles para las siguientes aplicaciones:

adhesivos, detergentes, dispersantes, emulgentes, tensoactivos, desespumantes, promotores de adhesión, inhibidores de corrosión, mejoradores de viscosidad, lubricantes, modificadores reológicos, espesantes, reticulantes, tratamiento del papel, tratamiento del agua, materiales electrónicos, pinturas, recubrimientos, fotografía, materiales de tinta, materiales formadores de imagen, superabsoorbentes, cosméticos, productos del cabello, conservantes, materiales biocidas o modificadores para asfalto, cuero, textiles, cerámicas y madera.

- 10 Debido a que la presente polimerización de injerto es una polimerización "viviente" puede iniciarse y detenerse prácticamente a voluntad. Además el producto polimérico conserva el grupo alcoxiamina funcional permitiendo una continuación de la polimerización en una materia viviente. Así pues, en una modalidad de este invento, una vez que se consume el primer monómero en la etapa de polimerización inicial puede adicionarse un segundo monómero para formar un segundo bloque sobre la cadena polimérica de injerto en desarrollo en una segunda etapa de polimerización.
- 15 Por consiguiente es posible llevar a cabo polimerizaciones de injerto adicionales con el(s) mismo(s) polímero(s) o diferente(s) para preparar copolímeros de injerto multi-bloque.

Además, debido a que esta es una polimerización de radical viviente pueden prepararse bloques de injerto en esencialmente cualquier orden.

- 20 El iniciador polimérico obtenible con la etapa A) del procedimiento anterior se representa esquemáticamente en la fórmula (P1)



en donde

- 35 R_{498} es hidrógeno, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquilo sustituido o no sustituido $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ alquenilo, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ alquinilo; $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{20}$ cicloalquilo o $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$ cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno o $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$ cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno, que están sustituidos por NO_2 , halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi; $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alcoxi, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquistio, C_1 -alquilamino odi-($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquil)amino, $\text{O}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquilo), $\text{O}(\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ alquenilo), $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{11}$ fenilalquilo, O-fenilo, $\text{OC}_7\text{-}\text{C}_9$ fenilalquilo o halógeno o fenilo y naftilo que están no sustituidos o sustituidos por $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquilo, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alcoxi, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquistio, halógeno, ciano, hidroxi, carboxi, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquilamino o di($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquil)amino;
- 40

R_{499} es el radical nitroxilo estable, enlazado al átomo de oxígeno;

- 45 R_{500} es $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquilo substituido o no substituido, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ alquenilo, $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{20}$ cicloalquilo, fenil, $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{11}$ fenilalquilo;

- 50 R_{501} es hidrógeno, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquilo substituido o no substituido, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ alquenilo, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ alquinilo, $\text{C}_3\text{-}\text{C}_2$ cicloalquilo, fenilo, $\text{O}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquilo), $\text{O}(\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ alquenilo), $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{11}$ fenilalquilo, O-fenilo, O- $\text{C}_7\text{-}\text{C}_8$ fenilalquilo o halógeno, CN, COOR₅₀₀, CONR₅₀₀R₅₀₀;

Q_5 es $\text{CR}_{502}\text{R}_{503}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CR}_{502}\text{R}_{503})_n$, $\text{CR}_{504}=\text{CR}_{505}\text{-}\text{CR}_{508}\text{R}_{507}$, $(\text{CR}_{504}=\text{CR}_{505}\text{-}\text{CR}_{508}\text{R}_{507})_n$, $\text{C}\equiv\text{CR}_{508}\text{R}_{509}$, $(\text{C}\equiv\text{CR}_{508}\text{R}_{509})_n$, O, C=O, NR₅₁₀, NR₅₁₁-C=O, O-C(O)-O, SO₂, S, SiR₅₁₂R₅₁₃, O-SiR₅₁₂R₅₁₃-O;

- 55 R_{502} , R_{503} , R_{504} , R_{505} , R_{506} , R_{507} , R_{508} , R_{509} , R_{510} , R_{511} , R_{512} y R_{513} independientemente uno de otro son hidrógeno $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquilo substituido o no substituido, $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ alquenilo, $\text{C}_3\text{-}\text{C}_7$ cicloalquilo, fenilo, $\text{O}(\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquilo), $\text{O}(\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ alquenilo), $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{11}$ fenilalquilo, O-fenilo, O- C=7=C=9=fenilalquilo o halógeno;

n es un número entre 1 y 10;

- 60 i es un número de 1 a 25000 y;

z es un número de 0 a 25000.

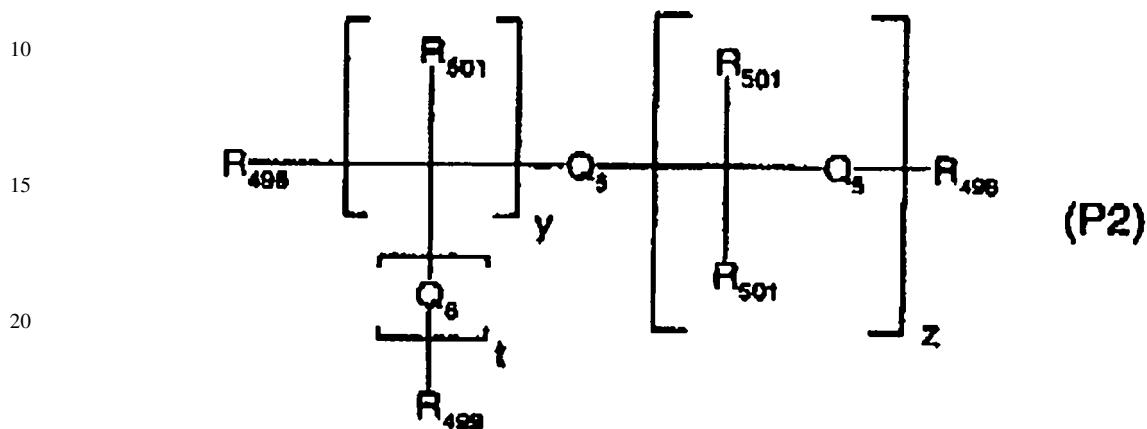
- 65 De preferencia R_{501} es H o metilo; Q_5 es $\text{CR}_{502}\text{R}_{503}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CR}_{504}=\text{CR}_{505}\text{R}_{506}\text{CR}_{507}$, en donde R_{502} y R_{503} es H, metilo o $\text{C}_2\text{-}\text{C}_9$ alquenilo y R_{504} , R_{505} , R_{506} y R_{507} son independientemente H o metilo.

ES 2 325 697 T3

Ejemplos para los diferentes sustituyentes ya han sido dados.

Dentro de esta selección se prefiere especialmente polietileno, polipropileno y polibutadieno, SBS y EPDM.

- 5 Una representación esquemática de un polímero obtenible con la etapa B) del procedimiento anterior se representa en la fórmula (P2)



25 Las definiciones y ejemplos de los sustituyentes son como se han dado antes; Q_6 es un homo-, co-polímero o conificado resultante de los monómeros como se han descrito antes, t es un número entre 0 y 25000.

30 R_{499} puede separarse térmicamente o químicamente.

De preferencia el polímero (P2) se injerta con un monómero elegido de los grupos descritos antes y mas preferentemente con estirenos, (met)acrilatos, butadieno, isopreno.

35 Mas preferidos son SB-g-estirenos, SB-g-(met)acrilatos, Si-g-estirenos, Si-g-(met)acrilatos, SBS-g-estirenos, SBS-g-(met)acrilatos, EPDM-g-estirenos, EPDM-g-(met)acrilatos.

Todavía otro objeto del presente invento es una composición que comprende

40 a) un iniciador de radical polimérico preparado de conformidad con la etapa A) como se ha definido antes, realizándose opcionalmente la preparación en presencia de una fuente de radicales libres y

b) un monómero u oligómero etilénicamente insaturado.

45 Ejemplos de los diferentes sustituyentes y sus preferencias ya se han dado, estos son aplicables también para otros objetos del invento.

50 Otros objetos son el uso de un radical nitroxilo estable para la preparación de un polímero injertado como se ha definido antes y el uso de un polímero injertado de conformidad con la etapa A) como se ha definido antes, como macroiniciador para polimerización radicálica.

También es objeto del presente invento el uso del polímero preparado de conformidad con el procedimiento como se ha definido antes, como adhesivo o compatibilizador para mezclas poliméricas o como agentes de refuerzo de polímeros.

55 Copolímeros de injerto dibloque de poli(metilmethacrilato-co-acrilato) o copolímero de injerto tribloque de poli(metacrilato-co-acrilato-co-metacrilato) son útiles como agentes dispersantes para sistemas de recubrimientos, como aditivos de recubrimiento (por ejemplo agentes reológicos, compatibilizadores, diluyentes reactivos) o como componente de resina en recubrimientos (por ejemplo pinturas de alto contenido de sólidos). Copolímero de bloque de injerto de estireno, (met)acrilatos y/o acrilonitrilo son útiles para plásticos, elastómeros y adhesivos.

60 Además, los copolímeros de bloque de injerto de este invento, en donde los bloques injertados tienen monómeros polares sobre un polímero no polar son útiles en muchas aplicaciones como tensoactivos anfifílicos o dispersantes para la preparación de mezclas poliméricas altamente uniformes.

65 Los ejemplos que siguen ilustran el invento.

ES 2 325 697 T3

A) Injerto de R'R''N-O*al polímero (preparación de un iniciador polimérico)

En una cámara de mezcladora Brabender W50 (40 rpm) calentada a 180-220°C, se amasan bajo N₂, durante 10 minutos, 36,6 g de un polipropileno que se encuentra en el comercio (MFR_{230/2,16} = 1,43 según ISO 1133). Los aditivos (Tabla 1) se introducen en la cámara mezcladora justo al inicio, junto con el polipropileno. Después de 10 minutos se detiene la mezcla. Se separa el material polimérico de la cámara de mezcla, se moldea por compresión a 30°C a alrededor de 50 kN durante 1 minuto y se tritura en gránulos. El polímero granulado se disuelve, reprecipita y se toma el espectro de RMN de alta temperatura para determinar si están presentes fracciones NO de enlace de polímero.

10

TABLA 1

Injerto de R'R''N-O a polipropileno*

Ejemplo	Aditivos	Temperatura de Procesado (°C)	NO de enlace a polímero (%)
A1	4,0% de comp. 1 4,0% de peróxido 1	180	2,2
A2	4,0% de comp. 1 4,0% de peróxido 1	200	2,0
A3	4,0% de comp. 1 4,0% de peróxido 1	220	1,0
A4	4,0% de comp. 2 6,0% de peróxido 1	180	1,6
A5	4,0% de comp. 2 6,0% de peróxido 1	200	1,5
A6	4,0% de comp. 2 6,0% de peróxido 1	220	1,1

compuesto 1: 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxil-4-il éster

del ácido benzoico

compuesto 2: 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxil
peróxido 1: dicumilperóxido

55

B) Injerto de R'R''N-O*al polímero y polimeranálogo subsiguiente

Polímeros que se encuentran en el comercio (SB S = copolímero de estireno/butadieno/estireno, Kraton D 1102 C, proveedor: Shell; SEBS = copolímero de estireno/etileno/butadieno/estireno Kraton G 1652, proveedor: Shell; EPDM = terpolímero de etileno/propileno/etilidenoborneno, Buna EP G 3850, proveedor: Bayer) se extruyen junto con los compuestos dados en la Tabla 2 en una extrusora de doble tornillo (TW 100 de Haake, Alemania) a 180-210°C (zonas de calentamiento 1-5) y 40 rpm. En un reactor Schlenk evacuado, purgado con argón, se disuelven 5 g del polímero granulado en 50-100 ml de monómero bajo atmósfera de argón. Se separa oxígeno disuelvo en ciclos de congelación-descongelación (nitrógeno líquido). Se agita la mezcla reaccional y se calienta bajo atmósfera de argón. Se separa el monómero restante bajo vacío y se seca el residuo bajo vacío hasta que se obtiene peso constante. Se determinan pesos moleculares y distribuciones de peso molecular mediante cromatografía de permeación de gel (GPC). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

ES 2 325 697 T3

TABLA 2
Injerto de R'R''N-O al polímero*

Ejemplo	Tipo de polímero	Aditivos	Peso molecular (Mn, GPC)	Polidispersidad (Mw/Mn, GPC)
Comparación 1	SBS	No procesado	105.500*	
A7 Material de partida para el ejemplo del invento 1	SBS	1,0% de compuesto 3	104.200*	
A8 Material de partida para el ejemplo del invento 2	SBS	0,5% de compuesto 4	103.100*	
Comparación 2	EPDM	No procesado	93.600	2,41
A9 Material de partida para el ejemplo del invento 3	EPDM	0,5% de compuesto 4	87.400	3,25
A10 Material de partida para el ejemplo del invento 4+5	EPDM	1,0% de compuesto 5	81.900	3,15

compuesto 3: 4-propoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxil

compuesto 4: bis(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxil-4-il)éster del ácido decandioico

compuesto 5: 2,6-dietil-2,3,6-trimetil-piperidin-1-oxil-4-il éster del ácido dodecanoico

*distribución bimodal; peso molecular pico (Mp) del pico de PM alto

ES 2 325 697 T3

TABLA 3

Reacciones de polímeros análogos

Ejemplo	Tipo de Polímero	Monómero	Condiciones De reacción	Peso molecular (Mn, GPC)	Polidispersidad (Mw/Mn, GPC)
Comparación 3	SBS	estireno	1 h, 130°C	102700*	
B1 Ej. inventivo 1	SBS	estireno	1 h, 130°C	104800*	
B2 Ej. inventivo 2	SBS	Dodecil-acrilato	1 h, 130°C	117900*	
Comparación 4	EPDM	estireno	1 h, 130°C	96800	2,86
B3 Ej. inventivo 3	EPDM	estireno	1 h, 130°C	109600	3,51
B4 Ej. inventivo 4	EPDM	estireno	1 h, 130°C	94700	3,54
B5 Ej. inventivo 5	EPDM	estireno	4 h, 130°C	198400	1,53

*distribución bimodal; peso molecular pico (Mp) del pico de PM alto

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un polímero injertado en donde en una primera etapa

5 A) se injerta un radical nitroxilo estable sobre un polímero, cuya etapa comprende calentar un polímero y un radical nitroxilo estable (NO^\cdot) hasta una temperatura entre 150°C y 300°C en un reactor apropiado para mezcla de un polímero y en una segunda etapa

10 B) se calienta el polímero injertado de la etapa A) en presencia de un monómero u oligómero etilénicamente insaturado hasta una temperatura en la que tiene lugar la disociación del enlace ntiroxilo-polímero y se inicia en el radical polimérico la polimerización del monómero u oligómero etilénicamente insaturado; manteniendo dicha temperatura para ulterior polimerización y luego enfriando la mezcla hasta una temperatura inferior a 60°C.

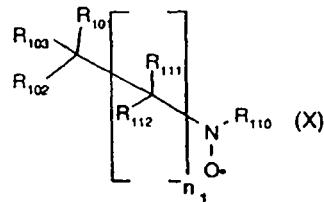
15 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde está adicionalmente presente una fuente de radical libre.

20 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, en donde la fuente de radical libre es un compuesto bis-azo, un peróxido o un hidroperóxido.

25 4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, en donde la fuente de radical libre es 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimeticilonitro), 1,1'-azobis(1-ciclohexancarbonitrilo), 2,2'-azobis(isobutiramida) dihidrato, 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, dimetil-2,2'-azobis-isobutirato, 2-carbamoilazo)isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), base libre o clorhidrato, 2,2'-azobis(2-amidinopropano), base libre o clorhidrato, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-etil]propionamida}; acetil ciclohexano sulfonil peróxido, diisopropil peroxy dicarbonato, t-amil-perneodecanoato, t-butil perneodecanoato, t-butil-perpivalato, t-amil-perpivalato, bis(2,4-diclorobenzoyl)peróxido, peróxido de diisononanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis(2-metilbenzoilo), peróxido de ácido disuccínico, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, t-butil per 2-etil-hexanoato, bis-(4-clorobenzoyl)-peróxido, t-butil perisobutirato, t-butil permaleinato, 1,1-bis(t-butilperoxi)3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, t-butil peroxy isopropil carbonato, t-butil perisononaoato, 2,5-dimetilhexano 2,5-dibenzoato, t-butil peracetato, t-amil perbenzoato, t-butil perbenzoato, 2,2-bis(t-butilperoxi)butano, 2,2 bis(t-butilperoxi)propano, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetilhexano-2,5-di-t-butilperóxido, 3-t-butilperoxi 3-fenilftalida, di-t-amil peróxido, α,α' -bis(t-butilperoxi isopropil)benceno, 3,5-bis(t-butilperoxi)-3,5-dimetil 1,2-dioxolano, di-t-butil peróxido, 2,5-dimetilhexin-2,5-di-t-butilperóxido, 3,3,6,6,9,9-hexametil 1,2,4,5-tetraoxacliclononano, hidroperóxido de p-metano, hidroperóxido de pinano, mono- α -hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de cumeno o t-butil hidroperóxido.

40 5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero es polietileno, polipropileno, poliestireno, un copolímero bloque de estireno, polibutadieno, polisopreno, EPDM (monómero de etilen-propilen dieno) o EPR (caucho de etileno-propileno).

45 6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el radical nitroxilo libre estable es un compuesto de fórmula (X)



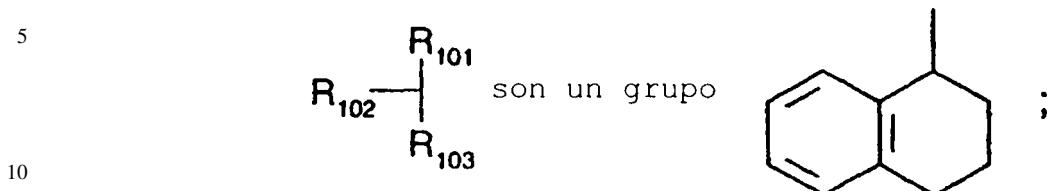
55

en donde n_1 es O o 1

60 $R_{101}, R_{102}, R_{103}$ son cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, NO_2 , ciano, $-\text{CONR}_{105}\text{R}_{106}$, $-(\text{R}_{109})\text{COOR}_{104}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}_{107}$, $-\text{OR}_{108}$, $-\text{SR}_{108}$, $-\text{NHR}_{108}$, $-\text{N}(\text{H})_{108}^2$, cabamoilo, di($\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquil)carbamoilo, $-\text{C}(\text{=NR}_{105})(\text{NHR}_{106})$, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquilo no sustituido, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ alquenilo, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ alquinilo, $\text{C}_7\text{-C}_9$ fenilalquilo, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ cicloalquilo o $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno; o $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquilo, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ alquenilo, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ alquinilo, $\text{C}_7\text{-C}_9$ fenilalquilo, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ cicloalquilo o $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno, que están sustituidos por NO_2 , halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquiltio, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilamino o di($\text{C}_1\text{-C}_4$ alquil)amino; o fenilo que está no sustituido o sustituido por $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alcoxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquiltio, halógeno, ciano, hidroxi, carboxi, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilamino o di($\text{C}_1\text{-C}_4$ alquil)amino;

ES 2 325 697 T3

R_{102} y R_{103} , junto con el átomo de carbono de enlace, forman un radical C_3-C_{12} cicloalquilo, un radical (C_4-C_{12} ciclo- alcanon)-ilo o un radical C_3-C_{12} cicloalquilo conteniendo por lo menos un átomo de O y/o un grupo NR_{105} ; o si n_1 es 1



R_{104} es hidrógeno, C_1-C_{18} alquilo, fenilo, un catión de metal alcalino o un catión de tetralquilamonio;

15 R₁₀₅ y R₁₀₆ son hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alquilo que está sustituido por a lo menos un grupo hidroxi o, tomado juntos, forman un puente de C₂-C₁₂alquíleno o un puente de C₂-C₁₂alquíleno interrumpido por a lo menos un átomos de O o/y NR₁₀₈;

R_{107} es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo o fenilo;

B es hidrógeno. C₂-C₆ alquilo o C₂-C₆ alquilo que esté sustituido por a lo menos un grupo hidroxilo.

R es C=C-alquíleno o un enlace directo:

25 R₁₁₀ es C₁-C₁₂alquilo enlazado vía un átomo de C terciario al átomo de nitrógeno, C₉-C₁₁fenilalquilo, C₃-C₁₂cicloalquilo o C₃-C₁₂cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno; o C₄-C₁₈alquilo enlazado vía un átomo de C terciario al átomo de nitrógeno, C₉-C₁₁fenilalquilo, C₃-C₁₂cicloalquilo o C₃-C₁₂cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno, que están sustituidos por NO₂, halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄alquilamino o d(C₁-C₄alquil)amino; o fenilo, naftilo, que están no sustituidos o sustituidos por C₁-C₄alquilo, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquiltio, halógeno, ciano, hidroxi, carboxi, C₁-C₄alquilamino o d(C₁-C₄alquil)amino; si n₁ es 1

³⁵ R₁₁₁ es C₁-C₁₈alquilo, C₇-C₉fenilalquilo, C₃-C₁₂ cicloalquilo o C₃-C₁₂ ciloalquilo conteniendo por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno; o C₁-C₁₈alquilo, C₇-C₉fenilalquilo, C₃-C₁₂cicloalquilo o C₃-C₁₂ciloalquilo conteniendo por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno, que están sustituidos por NO₂, halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino; o fenilo, naftilo, que están no sustituidos o sustituidos por C₁-C₄alquilo, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquiltio, halógeno, ciano, hidroxi, carboxi, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino; o un sistema de anillo cicloalifático policíclico o un sistema de anillo cicloalifático policíclico con por lo menos un átomo de nitrógeno di- o trivalente; o

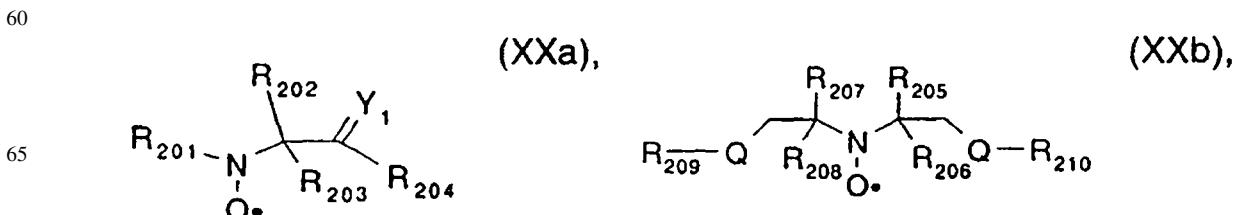
40 R¹¹⁰ y R¹¹¹ juntos forman un puente de C₂-C₁₂alquieno, un puente de C₃-C₁₂alquieno o un puente de C₂-C₁₂alquieno que está interrumpido por al menos un átomo de O o N, cuyos puentes están no sustituidos o sustituidos con C₁-C₁₈alquilo, hidroxi(C₁-C₄)alquilo, fenilo, C₇-C₉fenilalquilo, NO₂, halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, C₁-C₆alcoxi-C₁-C₆alquilicio, C₁-C₆alquilamino o di(C₁-C₄alquilo)amino.

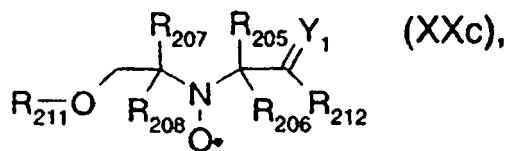
45 R₁₁₂ es hidrógeno, -(R₁₀₉)COOR₁₀₄, ciano, -OR₁₀₈, -SR₁₀₈, -NHR₁₀₈, -N(R₁₀₈, -N(R₁₀₈)₂, -NH-C(O)-R₁₀₈, C₁-C₁₈ no sustituido, C₂-C₁₈alquenilo, C₂-C₁₈alquinilo, C₇-C₉fenilalquilo, C₃-C₁₂cicloalquilo o C₃-C₁₂cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno; o C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alquenilo, C₂-C₁₈alquinilo, C₂-C₁₈alquinilo, C₇-C₉fenilalquilo, C₃-C₁₂cicloalquilo o C₃-C₁₂cicloalquilo contenido por lo menos un átomo de nitrógeno u oxígeno, que están sustituido por NO₂, halógeno, amino, hidroxi, ciano, carboxi, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquistio, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino; o fenilo, naftilo, que están no sustituidos o sustituidos por C₁-C₄alquilo, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquistio, halógeno, ciano, hidroxi, carboxi, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino; o

R_{111} y R_{112} junto con el átomo de carbono de enlace forman un radical de C_3-C_{12} cicloalquilo.

55

7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el radical nitroxilo estable es un compuesto de fórmula XXa, XXb o XXc





en donde

10 Y₁ es O o CH₂;

Q es O o NR₂₂₀, en donde R₂₂₀ es hidrógeno o C₁-C₁₈alquilo;

15 R₂₀ es C₄-C₁₈alquilo terciario o fenilo, que está no sustituido o sustituido por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o CO)-R₂₂₂ en donde R₂₂₁ es hidrógeno, un átomo de metal alcalino o C₁-C₁₈alquilo y R₂₂₂ es C₁-C₁₈alquilo; o

R₂₀₁ es C₅-C₁₂cicloalquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo que está interrumpido por a lo menos un átomo de O o N, un radical de alquilo policíclico o un radical de alquilo policíclico que está interrumpido por a lo menos un átomo de O o N;

20 R₂₀₂ y R₂₀₃ son independientemente C₁-C₁₈alquilo, bencilo C₅-C₁₂cicloalquilo o fenilo, que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂ o junto con el átomo de carbono forman un anillo de C₅-C₁₂cicloalquilo;

25 R₂₀₄ y R₂₁₂ son OH, O(metal alcalino)C₁-C₁₈alcoxi, benciloxi, NR₂₂₃R₂₂₄, en donde R₂₂₃ y R₂₂₄ son independientemente hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo o fenilo, que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂; si Y₁ es CH₂,

R₂₀₄ es OH, C₁-C₁₈alcoxi, benciloxi, O-C(O)-(C₁-C₁₈)alquilo o NR₂₂₃R₂₂₄;

30 R₂₁₂ son un grupo C(O)R₂₂₅, en donde R₂₂₅ es OH, C₁-C₁₈alcoxi, benciloxi, NR₂₂₃R₂₂₄, en donde R₂₂₃ y R₂₂₄ son independientemente entre sí hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo o fenilo, que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂;

R₂₀₅, R₂₀₆, R₂₀₇ y R₂₀₈ son independientemente entre sí C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo o fenilo; o

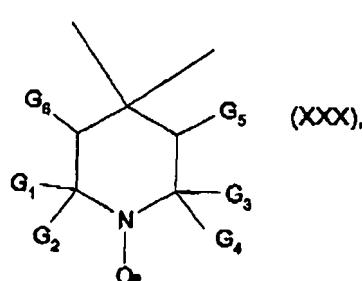
35 R₂₀₅ y R₂₀₆ y/o R₂₀₇ y R₂₀₈ junto con el átomo de carbono forman un anillo C₅-C₁₂ cicloalquilo;

R₂₀₅ y R₂₀₆ y/o R₂₀₇ y R₂₀₈ junto con el átomo de carbono forman un anillo de C₅-C₁₂cicloalquilo;

40 R₂₀₉ y R₂₁₀ son independientemente entre sí distintos de hidrógeno, formilo, C₂-C₁₈alquilcarbonilo, benzoilo, C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo que está interrumpido por a lo menos un átomo de O o N, bencilo o fenilo que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂;

45 R₂₁₁ es formilo, C₂-C₁₆alquilcarbonilo, benzoilo, C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo, C₅-C₁₂cicloalquilo que está interrumpido por a lo menos un átomo de O o N, bencilo o fenilo que están no sustituidos o sustituidos por halógeno, OH, COOR₂₂₁ o C(O)-R₂₂₂.

50 8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el radical nitroxilo estable contiene un elemento estructural de fórmula (XXX)



en donde

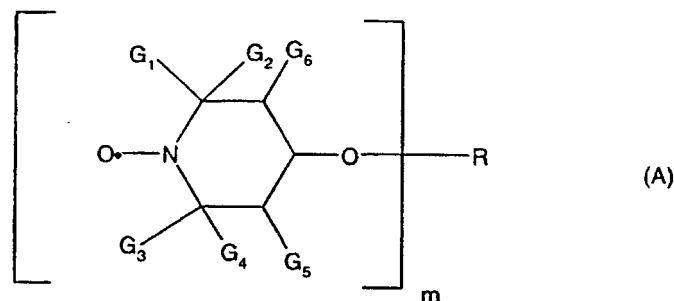
65 G₁, G₂, G₃, G₄ son independientemente C₁-C₆alquilo y G₂ o G₃ y G₄ o G₁ y G₂ y G₃ y G₄ juntos forman un grupo C₅-C₁₂cicloalquilo;

G₅, G₆ independientemente son H, C₁-C₁₈alquilo, fenilo, naftilo o un grupo COOC₁-C₁₈alquilo.

ES 2 325 697 T3

9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el compuesto que contiene radical nitroxilo estable contiene el elemento estructural de fórmula (XXX) tiene cualquiera de las fórmulas A a S

5



10

15

20

25

30

35

40

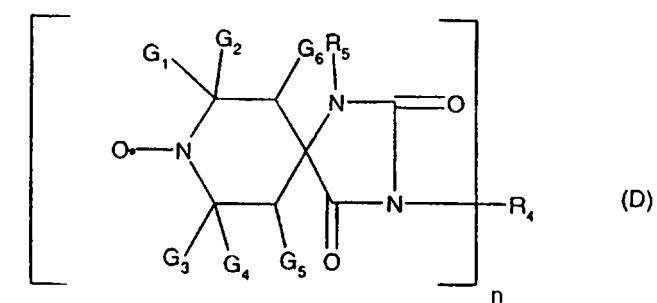
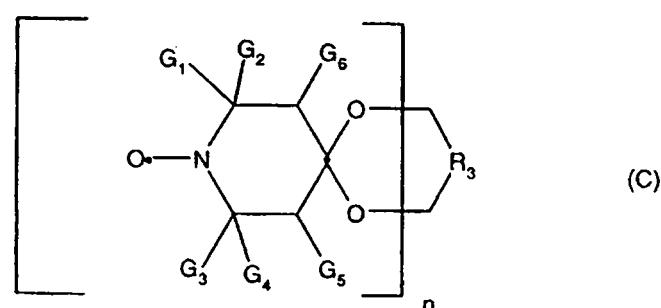
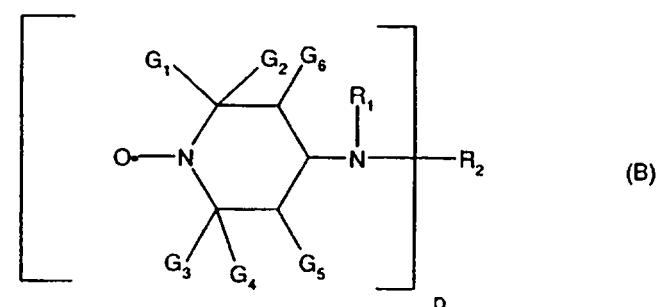
45

50

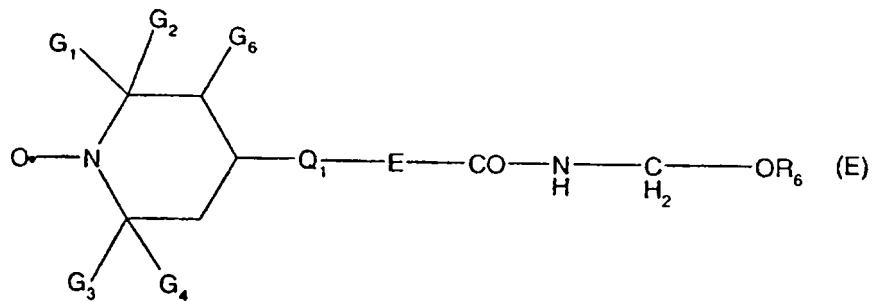
55

60

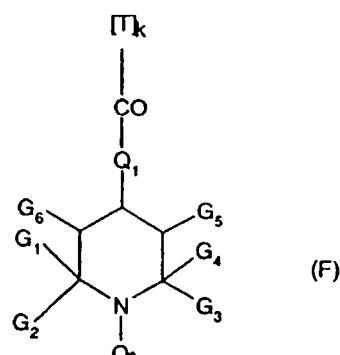
65



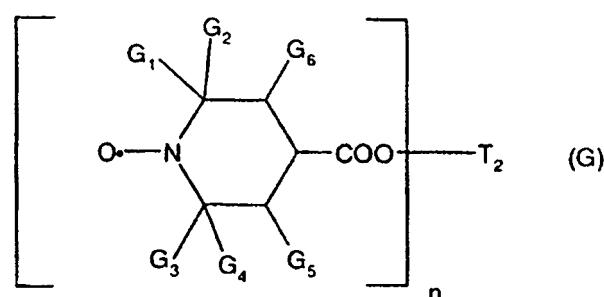
ES 2 325 697 T3



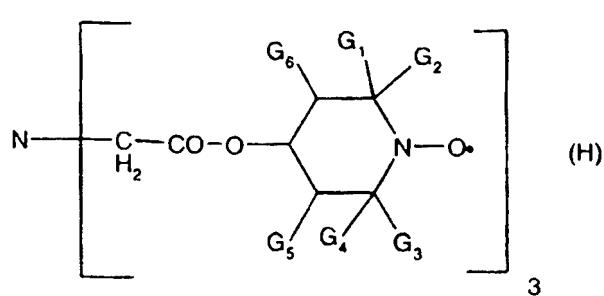
15



35

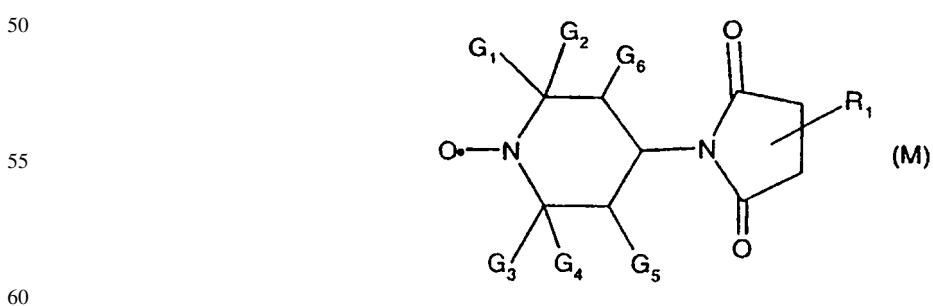
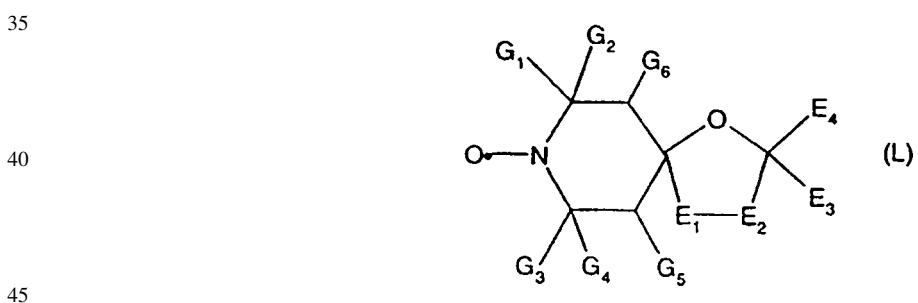
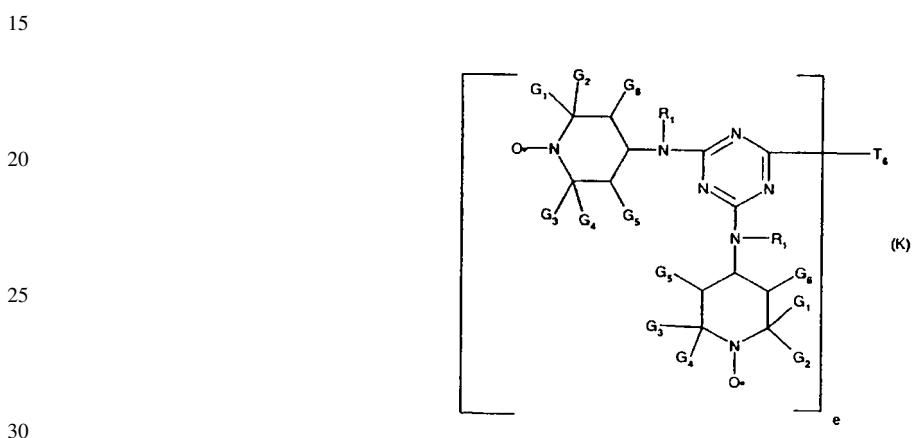
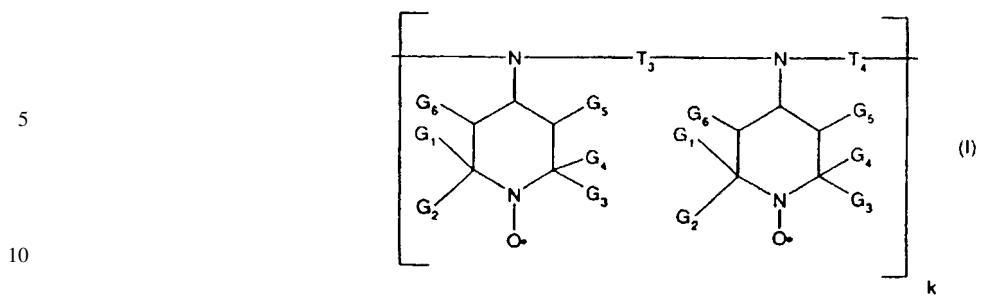


50

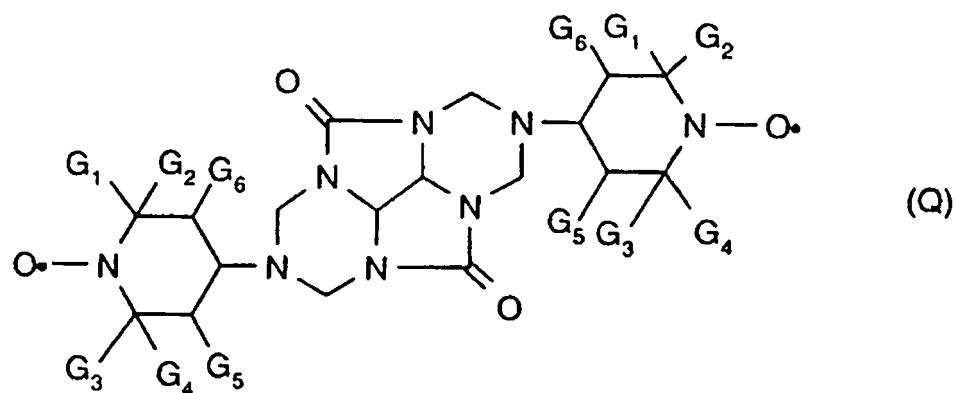
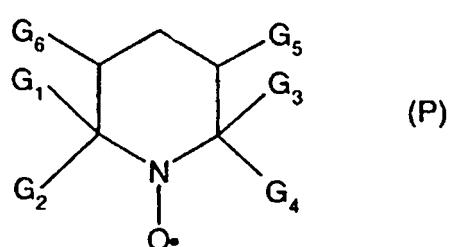
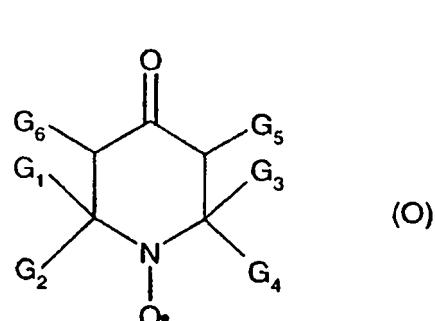
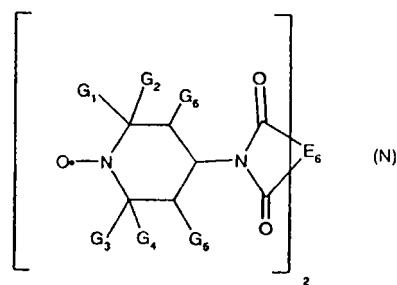


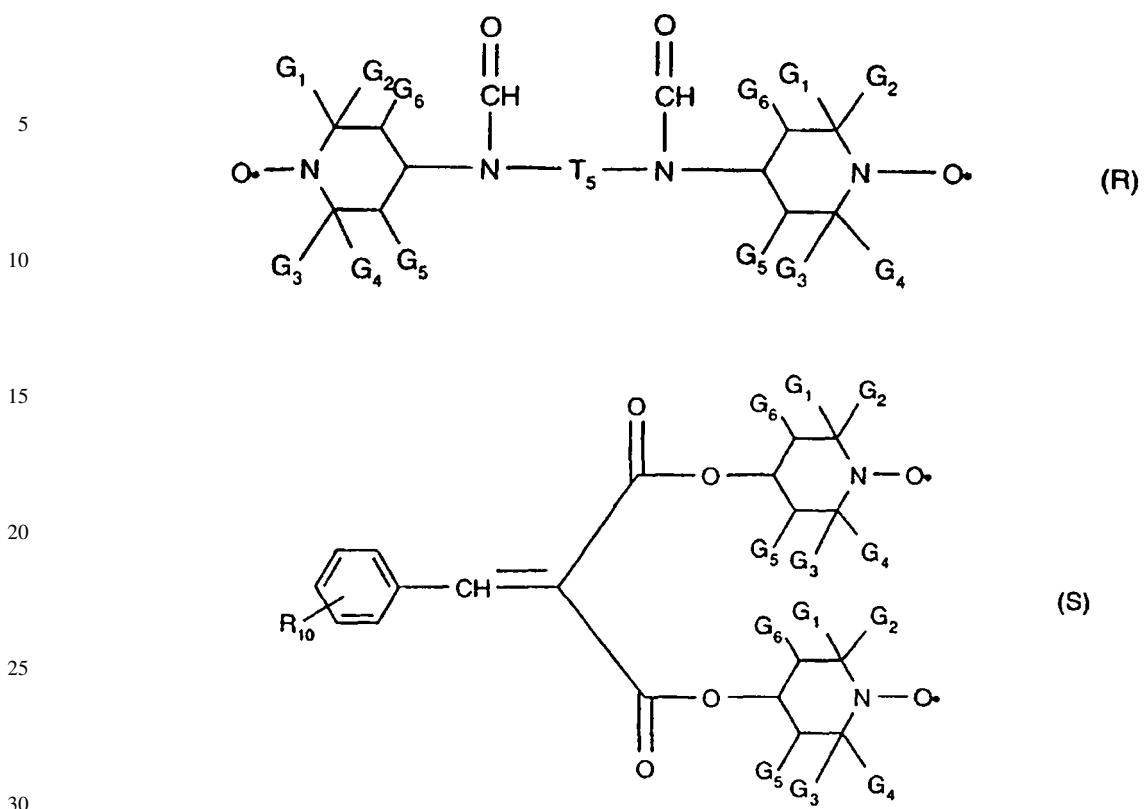
65

ES 2 325 697 T3



ES 2 325 697 T3





en donde

35 G_1, G_2, G_3 y G_4 son independientemente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, 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;

40 G_5 y G_6 son independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ;

45 R, si m es 1, es hidrógeno, C_1-C_{18} alquilo que está interrumpido o sin interrumpir por uno o mas átomos de oxígeno, cianoetilo, benzoilo, glicidilo, a un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, de un ácido carboxílico alifático con 7 a 15 átomos de carbono, o un ácido carboxílico α,β - no saturado con 3 a 5 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 15 átomos de carbono, en donde cada ácido carboxílico puede estar sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática por 1 a 3 grupos de $COOZ_{12}$, en donde Z_{12} es H, C_1-C_{20} alquilo, C_3-C_{12} alquenilo, C_5-C_7 cicloalquilo, fenilo o bencilo; o

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

50 R, si m es 2, es C_2-C_{12} alquieno, C_4-C_{12} alquenileno, xilileno, un radical divalente de un ácido dicarboxílico alifático que tiene 2 a 36 átomos de carbono, o un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático que tiene de 8-14 átomos de carbono o de un ácido dicarbámico alifático, cicloalifático o aromático con 8-14 átomos de carbono, en donde cada ácido dicarboxílico puede estar sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática por uno o dos grupos $-COOZ_{12}$; o

55 R es un radical divalente de un ácido contenido fósforo o un radical sililo divalente;

R, si m es 3, es un radical trivalente de un ácido alifático, cicloalifático o tricarboxílico, que puede estar sustituido en la fracción alifática, cicloalifática o aromática por $-COOZ_{12}$, de un ácido tricarbámico aromático o de un ácido contenido fósforo, o es un radical sililo trivalente,

60 R, si m es 4, es un radical tetravalente de un ácido alifático, cicloalifático o aromático; p es 1, 2 o 3,

R₁ es C_1-C_{12} alquilo, C_5-C_7 cicloalquilo, C_7-C_8 aralquilo, C_2-C_{18} alcanoilo, C_3-C_5 alquenoilo o benzoilo; cuando p es 1,

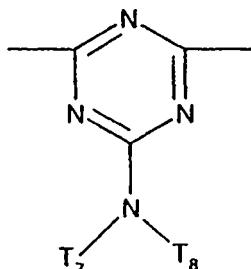
65 R₂ es C_1-C_{18} alquilo, C_5-C_7 cicloalquilo, C_2-C_8 alquenilo no sustituido o sustituido por un grupo ciano, carbonilo o carbamida, o es glicidilo, un grupo de la fórmula $-CH_2CH(OH)-Z$ o de la fórmula $-CO-Z$ o $-CONH-Z$ en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo; o cuando p es 2,

ES 2 325 697 T3

R₂ es C₂-C₁₂alquileno, C₆-C₁₂-arileno, xilileno, un grupo -CH₂CH(OH)CH₂-O-B-O-CH₂CH(OH)CH₂, en donde B es C₂-C₁₀alquileno, C₆-C₁₅arileno o C₆-C₁₂cicloalquileno; o, con la condición de que R₁ no sea alcanoilo, alquenoilo o benzoilo, R₂ puede ser también un radical acilo divalente de un ácido dicarboxílico alifático, cicloalifático o aromático o de ácido dicarbámico, o puede ser el grupo -CO-; o R₁ y R₂ juntos cuando p es 1 pueden ser el radical acilo cíclico de un ácido alifático o 1,2- o 13-dicarboxílico aromático; o

5 R₂ es un grupo

R₂ es un grupo



10

15

20 en donde T₇ y T₈ son independientemente hidrógeno, alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, o T₇ y T₈ juntos son alquileno con 4 a 6 átomos de carbono o 3-oxapentametileno; cuando p es 3,

R₂ es 2,4,6-triacinilo; cuando n es 1,

25 R₃ es C₂-C₈alquileno o hidroxialquileno o C₄-C₂₂aci-loxialquileno; o cuando n es 2,

R₃ es (-CH₂)₂C(CH₂)₂; cuando n es 1,

30 R₄ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquil, C₃-C₅alquenil, C₇-C₉araquil, C₅-C₇cicloalquil, C₂-C₄hidroxialquil, C₂-C₆-alcoxialquil, C₆-C₁₀-aril, glicidil, un grupo de fórmula -(CH₂)_m-COO-Q o de la fórmula -(CH₂)_m-O-CO-Q en donde m es 1 o 2 y Q es C₁-C₄-alquil o fenilo; o cuando n es 2,

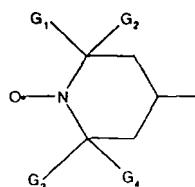
35 R₄ es C₂-C₁₂alquileno, C₆-C₁₂-arileno, un grupo -CH₂CH(OH)CH₂-O-D-O-CH₂CH(OH)CH₂- en donde D es C₂-C₁₀alquileno, C₆-C₁₅arileno o C₆-C₁₂cicloalquileno, o un grupo -CH₂CH(OZ₁)CH₂-(OCH₂CH(OZ₁)CH₂)₂- en donde Z₁ es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, alilo, bencilo, C₂-C₁₂alcanoilo o benzoilo;

R₅ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, alilo, bencilo, glicidilo o C₂-C₆alcoxialquilo;

40 Q₁ es -N(R₇)- u -O-;

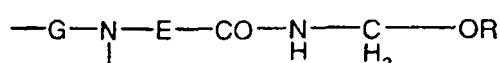
E es C₁-C₃alquileno, el grupo -CH₂CH(R₈)-O- en donde R₈ es hidrógeno, metilo o fenilo, el grupo -(CH₂)₃-NH- o un enlace directo;

45 R₇ es C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₇cicloalquilo, C₇-C₁₂aralquilo, cianoetilo, C₆-C₁₀arilo, el grupo -CH₂CH(R₈)-OH; o un grupo de la fórmula

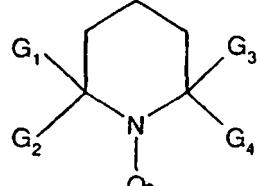


50

55 o un grupo de la fórmula



60



65

ES 2 325 697 T3

en donde G es C₂-C₆alquieno o C₆-C₁₂arileno y R es como se ha definido antes; o

R₇ es un grupo -E-CO-NH-CH₂-O₆;

5 R₆ es hidrógeno o C₁-C₁₈alquilo;

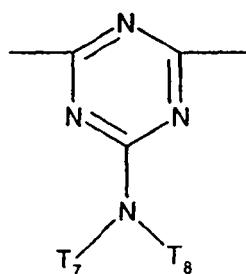
Fórmula (F) denota una unidad estructural recurrente de un oligómero en donde T es etileno o 1,2-propileno, o es una unidad estructural repetitiva derivada de un copolímero alfa-olefínico con un alquil acrilato o metacrilato;

10 k es 2 a 100; y

R₁₀ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo o C₁-C₁₂alcoxilo;

T₂ tiene el mismo significado que R₄;

15 T₃ y T₄ son independientemente alquieno con 2 a 12 átomos de carbono, o T₄ es a grupo

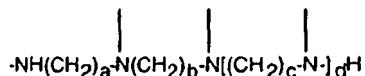


20

30 T₅ es C₂-C₂₂alquieno, C₅-C₇cicloalquieno, C₁-C₄alquilendi(C₅-C₇cicloalquieno), fenileno o fenilendi(C₁-C₄alquieno);

T₆ es

35



40

en donde a, b y c son independientemente 2 o 3, y d es 0 o 1;

e es 3 o 4;

45

E₁ y E₂, siendo diferentes, son cada uno oxo o imino;

E₃ es hidrógeno, alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, cada uno fenilo, naftilo, cada uno de dicho fenilo o dicho naftilo substituido por cloro o fenilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono, o dicho fenilalquilo sustituido por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

50

E₄ es hidrógeno, alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, naftilo o fenilalquilo con 7 a 12 átomos de carbono; o

E₃ y E₄ juntos son polimetileno con 4 a 17 átomos de carbono, o dicho polimetileno sustituido por hasta cuatro grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y

55

E₆ es un radical alifático aromático o radical tetravalente aromático.

60

10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, en donde G₁, G₂, G₃ y G₄ son metilo y G₅ y G₆ son hidrógeno.

11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 9, en donde el compuesto tiene la fórmula estructural A, B, O o P, en donde

65

m es 1,

R, es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo que está interrumpido o sin interrumpir por uno o mas átomos de oxígeno, cianoetilo, benzoilo, glicidilo, a un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático que tiene de 2 a 18 átomos de

ES 2 325 697 T3

carbono, de un ácido carboxílico alifático con 7 a 15 átomos de carbono, o un ácido carboxílico α,β - no saturado con 3 a 5 átomos de carbono o de un ácido carboxílico aromático con 7 a 15 átomos de carbono;

5 p es 1;

R₁ es C₁-C₁₂alquilo, C₅-C₇cicloalquilo, C₇-C₈aralquilo, C₂-C₁₈alcanoilo, C₃-C₅alquenoilo o benzoilo;

10 R₂ es C₁-C₁₈alquilo, C₅-C₇cicloalquilo, C₂-C₈alquenilo no sustituido o sustituido por un grupo ciano, carbonilo o carbamida, o es glicidilo, un grupo de la fórmula -CH₂CH(OH)-Z o de la fórmula -CO-Z o -CONH-Z en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo.

12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 11, en donde

15 R, es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, cianoetilo, benzoilo, glicidilo, un radical monovalente de un ácido carboxílico alifático;

R₁ es C₁-C₁₂alquilo, C₇-C₈aralquilo, C₂-C₁₈alcanoilo, C₃-C₅alquenoilo o benzoilo;

20 R₂ es C₁-C₁₈alquilo, glicidilo, un grupo de la fórmula -CH₂CH(OH)-Z o de la fórmula -CO-Z en donde Z es hidrógeno, metilo o fenilo.

25 13. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6, en donde el radical nitroxilo estable es un compuesto de fórmula (X),

n₁ es 1

30 R₁₀₁ es ciano;

R₁₀₂ y R₁₀₃ son cada uno independientemente C₁-C₁₂alquilo o fenilo; o

R₁₀₂ y R₁₀₃, junto con el átomo de carbono de enlace, forman un radical C₅-C₇cicloalquilo;

35 R₁₁₀ es C₄-C₁₂alquilo enlazado vía un átomo de C terciario al átomo de nitrógeno, C₁-C₁₁fenilalquilo o fenilo; o

R₁₁₀ y R₁₁₁ juntos forman un puente de C₂-C₆alqueno que está sin sustituir o sustituido con C₁-C₄alquilo; y

40 R₁₁₂ es C₁-C₁₈alquilo.

14. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, en donde el radical nitroxilo estable es un compuesto de fórmula (XXa),

45 R₂₀₁ es C₄-C₈alquilo terciario;

R₂₀₂ y R₂₀₃ son metilo, etilo o junto con el átomo de carbono forman un anillo de C₅-C₆cicloalquilo;

50 R₂₀₄ es C₁-C₁₈alcoxilo, benciloxilo o NR₂₂₃R₂₂₄ en donde R₂₂₃ y R₂₂₄ son independientemente entre sí hidrógeno o C₁-C₈alquilo; o de fórmula (XXb), en donde Q₁ es O;

R₂₀₅, R₂₀₆, R₂₀₇ y R₂₀₈ son independientemente metilo o etilo; o

55 R₂₀₅ y R₂₀₆ y/o R₂₀₇ y R₂₀₈ junto con el átomo de carbono forman un anillo de C₅-C₆cicloalquilo;

R₂₀₉ y R₂₁₀ son independientemente formilo, C₂-C₈alquilcarbonilo, benzoilo, C₁-C₈alquilo, bencilo o fenilo; o de fórmula (XXc), en donde Y₁ es O;

60 R₂₀₅, R₂₀₆ y R₂₀₈ son independientemente metilo o etilo; o

R₂₀₅ y R₂₀₆ y/o R₂₀₇ y R₂₀₈ junto con el átomo de carbono forman un anillo de C₅-C₆cicloalquilo;

R₂₁₁ es formilo, C₂-C₁₈alquilcarbonilo, benzoilo, C₁-C₁₈alquilo, bencilo o fenilo y

65 R₂₁₂ es OH, C₁-C₁₈alcoxilo, benciloxilo, NR₂₂₃R₂₂₄, en donde R₂₂₃ y R₂₂₄ son independientemente hidrógeno o C₁-C₁₈alquilo.

ES 2 325 697 T3

15. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero que ha de injertarse contiene fracciones insaturadas elegidas del grupo constituido por polidienos, co-polímeros, polímeros de bloque, aleatorios y conjugados de estireno, terpolímeros con diolefinas y copolímeros con diolefinas.
- 5 16. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el monómero u oligómero etilénicamente insaturado se elige del grupo constituido por estireno, estireno sustituido, dienos conjugados, anhídrido de ácido maleíco, acroleína, acetato de vinilo acidanhídridos (alquil)acrílicos, sales de ácido (alquil)-acrílico, ésteres (alquil)acrílicos o (alquil)acrilamidas.
- 10 17. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el monómero etilénicamente insaturado es estireno, α -metil-estireno, p-metil estireno o un compuesto de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_8)\text{-C=Z}-\text{R}_b$, en donde R_a es hidrógeno o $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquilo, R_b es NH_2 , OCH_3 , glicidilo, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alcoxi no sustituido o $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alcoxi hidroxi sustituido, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquilamino no sustituido, di($\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquil)amino, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquilamino hidroxi sustituido o di($\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ alquil)amino hidroxi sustituido;
- 15 Z es oxígeno o azufre.
- 20 18. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 17, en donde R_a es hidrógeno o metilo, R_b es NH_2 , glicidilo, no sustituido o con $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alcoxi hidroxi sustituido, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquilamino no sustituido, di($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquil)amino, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquilamino o di($\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ alquil)amino hidroxi sustituido; y
- 25 Z es oxígeno.
- 30 19. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 18, en donde el monómero etilénicamente insaturado es metilacrilato, etilacrilato, butilacrilato, isobutil-acrilato, tert. butilacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, dimetilaminoethylacrilato, glicidilacrilatos, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)-acrilato, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)-acrilato, dimetilaminoethyl(met)acrilato, glicidil(met)acrilatos, acrilonitrilo, acrilamida o metacrilamida.
20. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde la temperatura en la segunda etapa B) es entre 70°C y 280°C.
- 35 21. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en el radical nitroxilo estable está presente en una cantidad entre 0,1% y 30% basado en el peso del polímero.
- 40 22. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, en donde la relación del producto de reacción de la etapa A) frente al monómero u oligómero etilénicamente insaturado adicionado en la etapa B) está entre 1:1000 a 10:1.
23. Una composición que comprende
- 45 a) un iniciador de radical polimérico preparado de conformidad con la etapa A) de la reivindicación 1 o reivindicación 2 y
- b) un monómero u oligómero etilénicamente insaturado.
- 50 24. Uso de un radical nitroxilo estable para la preparación de un polímero injertado de conformidad con la reivindicación 1 o 2.
25. Uso de un polímero injertado de conformidad con la etapa A) de la reivindicación 1 o reivindicación 2 como macroiniciador para la polimerización de un radical.
- 55 26. Uso del polímero obtenido de conformidad con el procedimiento de la reivindicación 1 o reivindicación 2 como adhesivo o como compatibilizador para mezclas poliméricas o como agente de refuerzo de polímero.

60

65