



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 792**

51 Int. Cl.:
C08F 289/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03747928 .4**

96 Fecha de presentación : **26.08.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1534765**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

54 Título: **Procedimiento de producción de copolímeros en forma de peine o en forma de estrella, mediante la utilización de nitroxiléteres funcionalizados con grupos epoxi.**

30 Prioridad: **04.09.2002 EP 02405763**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

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

72 Inventor/es: **Wunderlich-Wippert, Wiebke;**
Pfaendner, Rudolf;
Fuso, Francesco y
Fink, Jochen

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 316 792 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

Procedimiento de producción de copolímeros en forma de peine o en forma de estrella, mediante la utilización de nitroxiléteres funcionalizados con grupos epoxi.

La síntesis de copolímeros anfifílicos de bloque o de injerto que contienen ambas, especies de cadenas no polares y polares de diferente naturaleza química, se ha considerado, mediante diversas técnicas. Un método prometedor para la síntesis de estructuras de cadenas de poliéteres alifáticos, es el que se ha descrito, por ejemplo, por parte de Heitz *et al.*, en *Macromol. Chem.* 183, 1685 (1982).

Un problema, especialmente en el diseño de copolímeros de injerto, es la ausencia de eficacia del injerto, especialmente, si se elige un procedimiento del tipo "injertar a". El injerto completo del monómero de injerto, raramente se consigue y, así, de este modo, el producto final, se contamina siempre con homopolímero formado en la etapa de injerto. Este procedimiento, se aplica, mayormente, en la síntesis de poliestireno de alto impacto, allí en donde, el estireno, se injerta por radicales, en un látex de polibutadieno. Se logra un injerto más eficaz, cuando se utilizan sitios activos, dentro de la cadena de la estructura polimérica, para unir de una forma covalente nuevas cadenas de polímero, la cadena de partida. Esto requiere, no obstante, la presencia de "puntos de iniciación" bien definidos en la cadena de la estructura.

Los polímeros lineales basados en óxido de etileno y/o óxido de propileno, a parte de su amplia aplicación en poliuretanos, encuentran numerosas aplicaciones en aplicaciones farmacéuticas y biomédicas. Las aplicaciones industriales, incluyen, entre otras numerosas aplicaciones, la consistente en agentes floculantes, en el tratamiento aguas residuales industriales, la reducción del dragado y la modificación de las propiedades superficiales, tales como el uso de agentes antiestáticos. Los copolímeros lineales de bloque de etileno y óxido de propileno, tienen también aplicaciones comerciales y sirven como tensioactivos no iónicos, emulsionantes y mejoradores de la estabilidad (por ejemplo, "Pluronic®", fabricado por la firma BASF). Son también accesibles los copolímeros estadísticos de este tipo. La mayoría de estos productos, son líquidos o ceras, en dependencia de su peso molecular final. Estos copolímeros, son todavía solubles en agua, con un contenido mínimo de un 25% de óxido de tierno y, así, de este modo, ofrecen una clase interesante de materiales para la síntesis de copolímeros anfifílicos de injerto.

A parte del óxido de etileno, el óxido de propileno, y derivados de éstos, la epiclorhidrina, forma poliéteres, los cuales se utilizan como cauchos para especialidades.

La presente invención, proporciona un procedimiento para unir un cadena polimérica secundaria, a la estructura de cadena de un polímero, que difiere en la polaridad y la estructura química de ésta, y formando una estructura del polímero en forma de peine o de estrella. Esto representa un nuevo procedimiento en la síntesis de copolímeros en peine o en estrella, combinando dos procedimientos de polimerización separados. Las propiedades de los poliéteres, puede ahora combinarse con aquéllas de los polímeros termoplásticos típicos. Adicionalmente, además, se proporciona una nueva clase de iniciadores para la síntesis de polímeros en estrella.

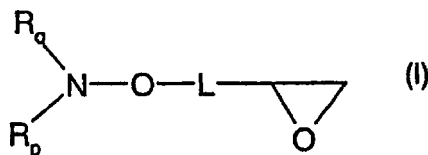
De una forma particular, el procedimiento, proporciona un método de polimerización, en una primera etapa, una estructura de cadena de un polímero, a partir de monómeros que contienen grupos epoxi y, en una segunda etapa, polimerizar, bajo condiciones de radicales controladas, una estructura en forma de peine o de estrella, en esta estructura de cadena.

El procedimiento descrito, permite, de una forma alternativa, el acceso a polímeros en forma de peine o en forma de estrella. Los copolímeros en forma de estrella, se logran, por ejemplo, si la cadena polimérica, consiste en una cadena de longitud corta, por ejemplo, de 3 a 5 unidades. Los copolímeros en forma de peine, se obtienen, principalmente, a longitudes de cadena prolongadas, o si se sintetizan copolímeros aleatorios. El número de injertos, puede ajustarse, a continuación, mediante la concentración de monómeros.

Las estructuras de monómero resultantes, son de interés, en aplicaciones de la modificación superficial de materiales termoplásticos, asegurando una superficie polar permanente, anclando la porción polar, vía las cadenas de polímero menos polares, en la matriz de la resina deseada. De una forma similar, estos polímeros, pueden utilizarse como surfactantes o tensioactivos no iónicos. La incorporación de nuevas moléculas, en una estructura de cadena de un polímero que contiene epiclorhidrina, puede conducir a copolímeros caucho - termoplástico, en forma de peine.

Un aspecto de la invención, es un procedimiento para la preparación de un copolímero en forma de peine o de estrella, que comprende:

a) la polimerización, en una primera etapa, de uno o más monómeros que contienen grupos epoxi, para obtener un poliéter, en donde, por lo menos un monómero de la fórmula (I)



ES 2 316 792 T3

en donde,

L, es un grupo de enlace, seleccionado de entre el grupo consistente en alquileno C₁-C₁₈, fenileno, fenilen-alquileno C₁-C₁₈, alquileno C₁-C₁₈-fenileno y cicloalquileno C₅-C₁₂;

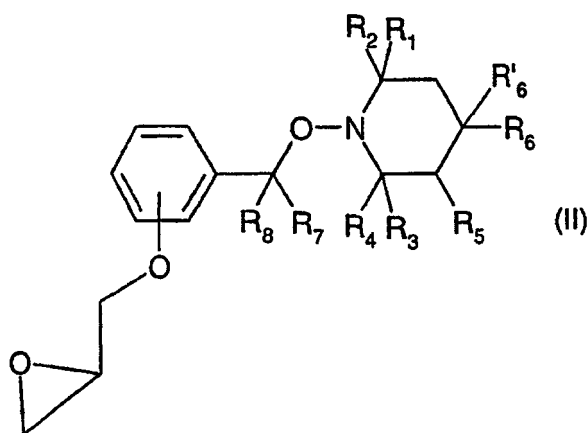
R_p y R_q son, de una forma independiente, grupos de enlace terciarios alquilo C₄-C₂₈, los cuales están insustituídos o sustituidos por uno o más grupos de extracción de electrones, o por fenilo; o

R_p y R_q, conjuntamente, forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, el cual se encuentra sustituido, por lo menos, por 4 grupos alquilo C₁-C₄, y que pueden estar interrumpidos por un átomo adicional de nitrógeno o de oxígeno; y en la segunda etapa

b) la adición, al polímero obtenido en la etapa a), de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado, calentando la mezcla resultante, a una temperatura, en la cual, acontezca la separación del enlace de éter nitroxílico, y que se inicie la polimerización por radicales;

y polimerizando, hasta el grado deseado.

Por ejemplo, el monómero según la fórmula I, es de la fórmula (II)



en donde,

R₁, R₂, R₃ y R₄ son, de una forma independiente las unas con respecto a las otras, alquilo C₁-C₄;

R₅, es hidrógeno ó alquilo C₁-C₄;

R'₆, es hidrógeno y, R₆, es H, OR₁₀, NR₁₀R₁₁, -O-C(O)-R₁₀, ó -NR₁₁-C(O)-R₁₀;

R₁₀ y R₁₁ son, de una forma independiente, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alquino C₂-C₁₈, ó alquilo C₂-C₁₈, el cual se encuentra sustituido por lo menos por un grupo hidroxilo ó, si R₆ es NR₁₀R₁₁, tomadas conjuntamente, forman un puente de alquileno C₂-C₁₂, ó un puente de alquileno C₂-C₁₂ interrumpido por lo menos por un átomo de O; ó

R₆ y R'₆, conjuntamente, son ambas hidrógeno, un grupo =O, ó =N-O-R₂₀, en donde,

R₂₀, es H, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₃-C₁₈ ó alquino C₃-C₁₈, lineal o ramificado, que puede encontrarse insustituido o sustituido por uno o más OH, alcoxi C₁-C₈, carboxi, alcoxycarbonilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₁₂ ó cicloalqueno C₅-C₁₂;

fenilo, fenilalquilo C₇-C₈ ó naftilo, que pueden encontrarse insustituidos o sustituidos por uno o más alquilo C₁-C₈, halógeno, OH, alcoxi C₁-C₈, carboxi, alcoxycarbonilo C₁-C₈;

-C(O)-alquilo C₁-C₃₆, ó una porción acilo de un ácido carboxílico α,β -insaturado, que tenga de 3 a 5 átomos de carbono, o de un ácido carboxílico aromático, que tenga de 7 a 15 átomos de carbono;

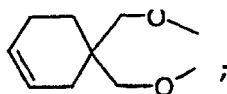
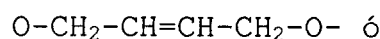
-SO₃⁻Q⁺, -PO(O⁻Q⁺)₂, P(O)(OR₂)₂, -SO₂-R₂, -CO-NH-R₂, -CONH₂, COOR₂, ó Si(Me)₃, en donde, Q⁺ es H⁺, amonio o un catión de metal alcalino; ó

R₆ y R'₆ son, de una forma independiente O-alquilo C₁-C₁₂, O-alqueno C₃-C₁₂, O-alquino C₃-C₁₂, O-cicloalquilo C₅-C₈, -O-fenilo, -O-naftilo, -O-fenilalquilo C₇-C₉; ó

ES 2 316 792 T3

R₆ y R₆' , conjuntamente, forman uno de los grupos bivalentes -O-C(R₂₁)(R₂₂)-CH(R₂₃)-O-, O-CH(R₂₁)-CH₂-C(R₂₂)(R₂₃)-O-, O-CH(R₂₂)-CH₂-C(R₂₁)(R₂₃)-O-, -O-CH₂-C(R₂₁)(R₂₂)-CH(R₂₃)-O-, -O-o-fenilen-O-, O-1,2-ciclohexiliden-O,

5



10 en donde,

R₂₁, es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, COOH, COO-alquilo C₁-C₁₂ ó CH₂OR₂₄;

15 R₂₂ y R₂₃ son, de una forma independiente, hidrógeno, metilo etilo, COOH, ó COO-alquilo C₁-C₁₂;

R₂₄, es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, bencilo, ó un residuo acilo monovalente, derivado de un ácido monocarboxílico, cicloalifático, alifático o aromático, que tiene hasta 18 átomos de carbono, y

20 R₇ y R₈ son, de una forma independiente, hidrógeno ó alquilo C₁-C₁₈.

El alquilo C₁-C₁₈, puede ser lineal o ramificado. Los ejemplos de éste, son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-butilo, isobutilo, tert.-butilo, pentilo, 2-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, tert.-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, u octadecilo. En donde, el alquilo de hasta C₃₁, si es posible, alquilo C₁-C₁₈, es el que se prefiere.

25 Alquilo sustituido por un grupo -COOH es, por ejemplo, CH₂-COOH, CH₂-CH₂-COOH, (CH₂)₃-COOH, ó CH₂-CHOOH-CH₂-CH₃.

30 Alquilo C₁-C₁₈ sustituido por hidroxilo o alcoxicarbonilo, puede ser, por ejemplo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, metoxicarbonilmetilo ó 2-etoxicarboniletilo.

Alqueno que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo, propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo n-2,4-pentadienilo, 3-metil-2-butenilo, n-2-octenilo, n-2-dodecenilo, isododecenilo.

35 Alquínulo que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo, propinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, isobutinilo, n-2,4-pentadinilo, 3-metil-3-butinilo, n-2-ocotinilo, n-2-dodecinilo, iso-dodecinilo.

40 Los ejemplos de alcoxi, son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, pentoxi, isopentoxi, hexoxi, heptoxi, u octoxi.

Fenilalquilo C₇-C₉ es, por ejemplo, bencilo, α -metilbencilo, α,α -dimetilbencilo ó 2-feniletilo, prefiriéndose el bencilo.

45 Cicloalquilo C₅-C₁₂ es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, metilciclopentilo o ciclooctilo.

Cicloalqueno C₅-C₁₂ es, por ejemplo, 3-ciclopentenilo, 3-ciclohexenilo ó 3-cicloheptenilo.

50 Los ejemplos de un ácido monocarboxílico que tenga hasta 18 átomos de carbono, son el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, los isómeros del ácido valérico, ácido metiletilacético, ácido trimetilacético, ácido caprónico, ácido láurico o ácido esteárico. Los ejemplos para ácidos alifáticos insaturados son, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido protónico, ácido linólico y ácido oléico.

55 Los ejemplos típicos de ácidos carboxílicos cicloalifáticos, son el ácido ciclohexanocarboxílico ó el ácido ciclo-pentanocarboxílico.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos, son el ácido benzóico, el ácido salicílico o el ácido cinámico.

Halógeno, es F, Cl, Br ó I.

60 Alquilenulo C₁-C₁₈, es un radical ramificado o no ramificado, como por ejemplo, metileno, etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, decametileno ó dodecametileno.

65 Puentes de alquilenulo C₂-C₁₂ interrumpidos por lo menos por un átomo de O son, por ejemplo, -CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-.

Alcoxicarbonilo es, por ejemplo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo.

ES 2 316 792 T3

De una forma preferible, R_1, R_2, R_3, R_4 , son metilo ó, R_1 y R_3 , son etilo y R_2 y R_4 , son metilo, ó, R_1 y R_2 son etilo y, R_3 y R_4 , son metilo.

Por ejemplo, R_5 , es hidrógeno ó metilo.

De una forma particular, R'_6 , es hidrógeno y, R_6 , es H, OR_{10} , $NR_{10}R_{11}$, $-O-C(O)-R_{10}$, ó $-NR_{11}-C(O)-R_{10}$;

R_{10} y R_{11} son, de una forma independiente, hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} , alqueno C_2-C_{18} , alquino C_2-C_{18} , ó alquilo C_2-C_{18} , el cual se encuentra sustituido por lo menos por un grupo hidroxilo ó, si R_6 es $NR_{10}R_{11}$, tomadas conjuntamente, forman un puente de alqueno C_2-C_{12} , ó un puente de alqueno C_2-C_{12} interrumpido por lo menos por un átomo de O; ó

R_6 y R'_6 , conjuntamente, son ambas hidrógeno, un grupo $=O$, ó $=N-O-R_{20}$, en donde,

R_{20} , es H, alquilo C_1-C_{18} , lineal o ramificado.

En otra forma preferida de presentación, R_6 y R'_6 , conjuntamente, forman uno de los grupos bivalentes $-O-C(R_{21})(R_{22})-CH(R_{23})-O-$, $O-CH(R_{21})-CH_2-C(R_{22})(R_{23})-O-$, $O-CH(R_{22})-CH_2-C(R_{21})(R_{23})-O-$, $-O-CH_2-C(R_{21})(R_{22})-CH(R_{23})-O-$, y R_{21}, R_{22} y R_{23} , tienen los significados según se ha definido anteriormente arriba.

Los compuestos específicos se proporcionan en la tabla A

TABLA A

Número de Compuesto	Estructura
101	
102	
103	
104	
105	

ES 2 316 792 T3

Los compuestos de la fórmula II y, en particular, los compuestos proporcionados en la tabla A, son conocidos, y pueden prepararse según se describe en los documentos de publicación de las patentes internacionales WO 99/46 261, WO 02/48 109 ó en la patente estadounidense YS 5 721 320.

5 Los ejemplos de otros monómeros funcionales de epoxi



10

los cuales pueden utilizarse como comonómeros, se proporcionan en la tabla B.

TABLA B

15

Nombre	No. CAS	X
Óxido de etileno	75-21-8	H
Óxido de propileno	75-56-9	CH ₃
2,3-epoxipropil- feniléter	122-60-1	CH ₂ -O-C ₆ H ₅
2,3-epoxipropil-4- nonilfeniléter	6178-32-1	CH ₂ -O-C ₆ H ₅ -C ₉ H ₁₉
Epiclorhidrina	106-89-8	-CH ₂ -Cl
2,3-epoxipropil- 2,2,3,3,4,4,5,5- octafluoropentiléter	19932-27-5	CH ₂ -O-CH ₂ -(CF ₂) ₃ CHF ₂

45

Por ejemplo, el grupo epoxi que contiene un monómero diferente que el de la fórmula I, se secciona de entre el grupo consistente en óxido de etileno, óxido de propileno, 2,3-epoxipropil-feniléter, 2,3-epoxipropil-4-nonil-fenil-éter, epiclorhidrina y 2,3-epoxipropil-2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentiléter.

50

Estos compuestos, son conocidos, y se encuentran comercialmente disponibles en el comercio.

De una forma preferible, el valor de relación de los monómeros de la fórmula I ó de la fórmula II, con respecto a la suma de otros monómeros, es de 99:1 a 1:99, de una forma particular, de 80:20 a 20:80, de una forma específica, de 75:25 a 25:75.

55

El procedimiento de polimerización general de la etapa 2), se conoce bien y se describe, por ejemplo, en obra Encyclopedia of Polymer Science and Technology, - Enciclopedia de la ciencia y la tecnología de los polímeros -, volumen 6, 1976, 103-209.

60

Existen, principalmente, dos diferentes procedimientos: el primero, depende de la tendencia del grupo oxirano a los sitios oxialquilados de hidrógeno activo, en presencia de ácidos de Lewis, o de bases de Lewis, como catalizadores. El segundo tipo de reacción de polimerización, involucra la rápida polimerización del grupo oxirano a polímeros de alto peso molecular, sobre una superficie catalítica, en un sistema de reacción heterogéneo. Otros sistemas de iniciación, son los que se describen en Odian, "Principles of Polimerization", - Principios de Polimerización -, Wiley-Interscience, New York, 1991, página 536, Houben Weyl, Makromoleculare Stoffe, - Materias macromoleculares -, Bd. E20/2, Thieme Stuttgart, 1987, página 1367. Éstos incluyen, adicionalmente, compuestos de porpirina-aluminio, y ciertos complejos de hierro y zinc, como catalizadores.

65

ES 2 316 792 T3

La polimerización, puede llevarse a cabo a granel (en masa) o en solución, con un contenido de un 10-90% (en volumen) de disolvente, éste último, especialmente, si se utilizan monómeros gaseosos (óxido de propileno u óxido de etileno. Los disolventes apropiados, incluyen al tetrahidrofurano (THF), benceno, tolueno, acetonitrilo, dimetilformamida (DMF), disolventes clorados, y mezclas de éstos. Si la estructura de cadena contiene una alta fracción de óxido de etileno, puede entonces también utilizarse agua, o mezclas de agua con disolventes orgánicos apropiados.

Las bases de Lewis apropiadas son, por ejemplo, los alcoholatos de metales alcalinos.

El polímero de poliéter de la etapa a) tiene, por ejemplo, un peso molecular medio de M_w de 1000 a 100 000, de una forma preferible, de 2000 a 50 000.

La temperatura de la reacción, debería mantenerse, de una forma preferible, tan baja como sea posible, debido al hecho de que, la separación del enlace o eslabón de nitroxiléter, depende de la estructura química, y puede acontecer a temperaturas que se encuentren por encima de los 100°C. La temperatura de polimerización, no debería, por lo tanto, exceder de los 100°C. Una temperatura de polimerización apropiada es, por ejemplo, la correspondiente a un nivel comprendido dentro de unos márgenes que van de 10° a 80°C, de una forma preferible, de 30° a 70°C. La polimerización, se lleva a cabo, normalmente, bajo una atmósfera de gas inerte, a la presión atmosférica normal.

Puesto que se aplican reducidas temperaturas, el tiempo de reacción, es usualmente mayor, de una forma típica, de 1-72 horas, de una forma particular, de 1-48 horas, de una forma preferible, de 2-24 horas.

El aislamiento de la estructura de cadena del poliéter, depende de su estructura molecular. El monómero residual, puede retirarse mediante la aplicación de vacío, a unos niveles de temperatura que no excedan de los 100°C, si éstos son líquidos (por ejemplo, vía una extracción de Soxhlet), o pueden lavarse con disolventes apropiados, si éstos son sólidos.

De una forma preferible, el monómero u oligómero etilénicamente insaturado añadido en la etapa b), se selecciona de entre el grupo consistente en estireno, estireno sustituido, dienos conjugados, acetato de vinilo, vinilpirrolidona, vinilimidazol, anhídrido maléico, anhídridos de ácidos (alquil)acrílicos, sales de ácidos (alquil)acrílicos, ésteres (alquil)acrílicos, (met)acrilo-nitrilos, haluros de vinilo ó haluros de vinilideno.

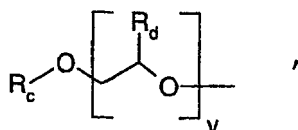
Particularmente, los monómeros etilénicamente insaturados son, isopreno, 1,3-butadieno, α -alqueno C_5-C_8 , estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, ó un compuesto de la fórmula $CH_2=C(R_d)-(C=Z)-R_b$, en donde, R_d es hidrógeno ó alquilo C_1-C_4 , R_b es NH_2 , $O^-(Me^+)$, glicidilo, alcoxi C_1-C_{18} insustituido, alcoxi C_2-C_{100} interrumpido por lo menos por un átomo de N y/o de O, ó alcoxi C_1-C_{18} hidroxil-sustituido, alquilamino C_1-C_{18} insustituido, di(alquil C_1-C_{18}) amino, alquilamino C_1-C_{18} hidroxil-sustituido, ó di(alquil C_1-C_8) amino hidroxil-sustituido, $O-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ u $-O-CH_2-CH_2-N^+H(CH_3)_2An^-$;

An^- , es un anión de un ácido orgánico o inorgánico, monovalente;

Me , es un átomo de metal monovalente el ión amonio,

Z , es oxígeno o azufre.

Los ejemplos para R_a , como alcoxi C_2-C_{100} interrumpido por lo menos por un átomo de O, son de la fórmula



en donde, R_b , es alquilo C_1-C_{25} , fenilo, ó fenilo sustituido por alquilo C_1-C_{18} , R_d es hidrógeno o metilo y, v es un número de 1 a 50. Estos monómeros, se derivan, por ejemplo, de surfactantes o tensioactivos no iónicos, mediante acrilación a los correspondientes alcoholes o fenoles alcoxilados. Las unidades repetitivas, pueden derivarse de óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de ambos.

ES 2 316 792 T3

Ejemplos adicionales de monómeros de acrilatos o de metacrilatos, apropiados, se proporcionan abajo, a continuación.

5

10

15

20

25

30

35

40

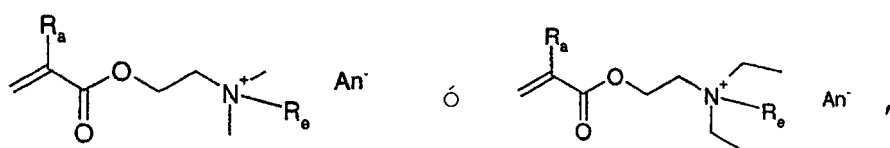
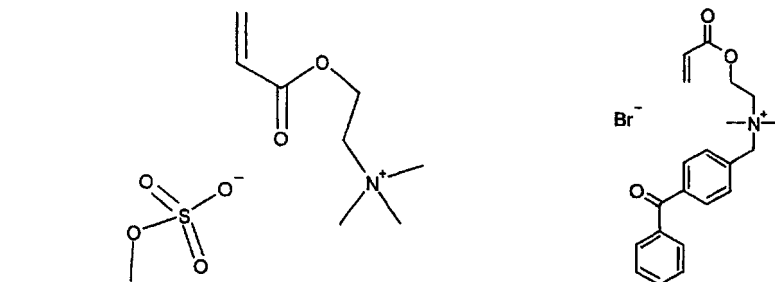
45

50

55

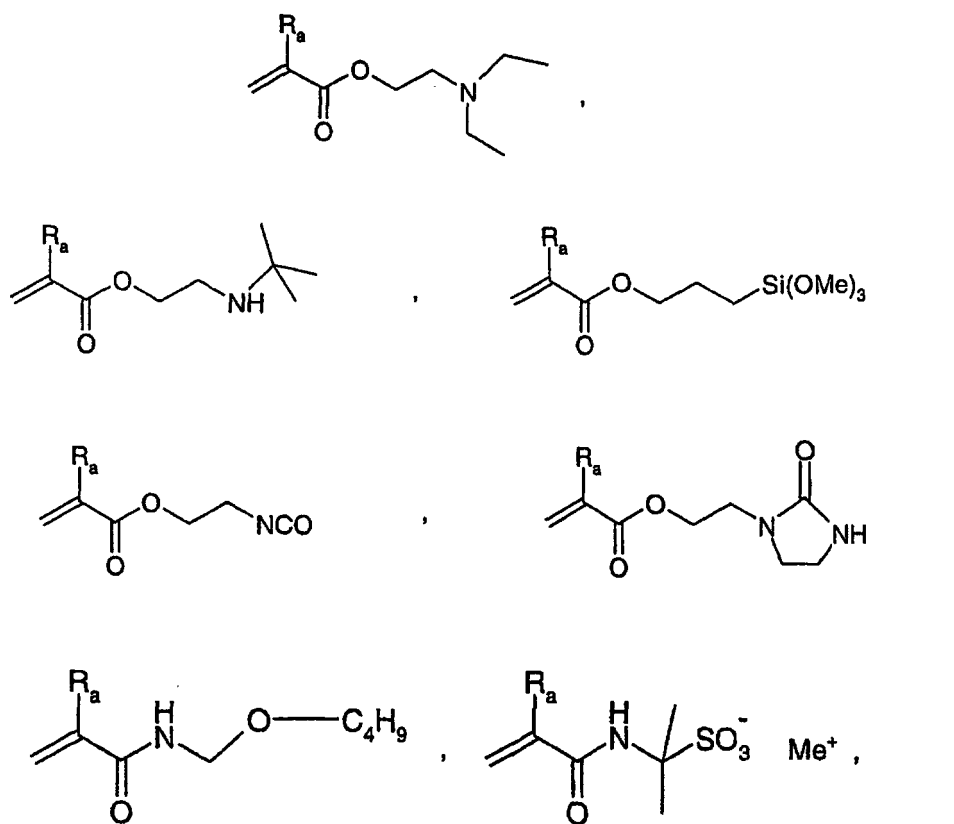
60

65



En donde, An^- y R_6 , tienen los significados tal y como se han definido anteriormente, arriba y, R_6 , es metilo, bencilo, ó benzoilbencilo. An^- es, de una forma preferible, Cl^- , Br^- , ó $O_3S-O-CH_3$.

Otros monómeros adicionales de acrilato, son

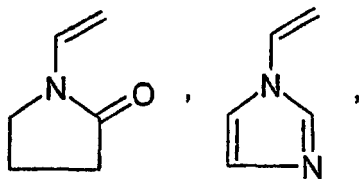


Me^+ , es un catión de metal alcalino o el catión amonio.

ES 2 316 792 T3

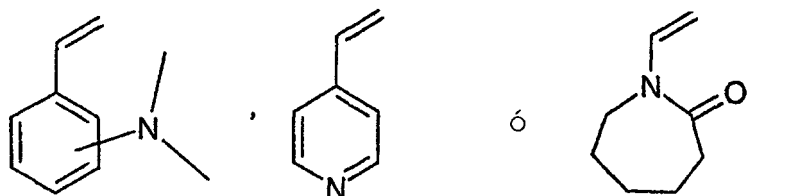
Ejemplos para monómeros apropiados distintos que los acrilatos, son

5



10

15



20

De una forma preferible, R_6 , es hidrógeno o metilo, R_b , es NH_2 , glicidilo, alcoxi C_1-C_4 insustituido o sustituido con hidroxilo, alquilamino C_1-C_4 insustituido, di(alquil C_1-C_4)amino, alquilamino C_1-C_4 sustituido por hidroxilo, ó di(alquil C_1-C_4)amino hidroxilo-sustituido; y

25

Z, es hidrógeno.

30

Los monómeros insaturados etilénicamente insaturados particularmente preferidos son estireno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de tert.-butilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, ó dimetilaminopropil-metacrilamida.

35

Por ejemplo, la relación en peso entre el poliéter preparado en la etapa a) y el monómero etilénicamente insaturado añadido en la etapa b), es de 90:10 a 10:90.

40

Tal y como se ha mencionado, el enlace o eslabón de nitroxiléter, se separa (se escinde), a elevadas temperaturas, y se inicia la polimerización por radicales. De una forma preferible, en la etapa b), la temperatura de polimerización, es de $80^\circ C$ a $160^\circ C$, de una forma particular, de $100^\circ C$ a $140^\circ C$.

45

De una forma típica, el peso molecular medio, referido a peso, M_w , es de 2000 a 300 000, de una forma preferible, de 3000 a 100000.

50

El índice de polidispersión del copolímero resultante en forma de peine o de estrella es, de una forma típica, de un valor comprendido entre 1,1 y 3,0.

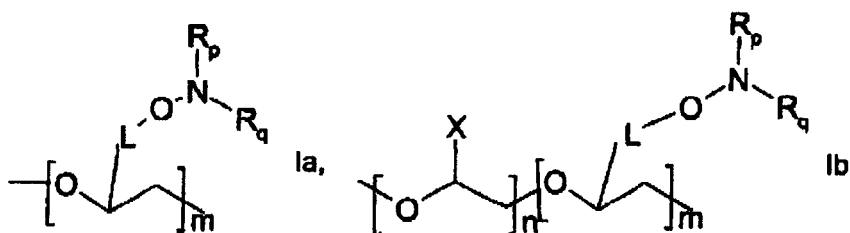
55

Un aspecto adicional de la presente invención, es una composición que comprende un compuesto de la fórmula II, tal y como se ha definido anteriormente, arriba, por lo menos un monómero funcional epoxi diferente del de la fórmula II y de una forma opcional, agua o un disolvente orgánico, o mezclas de éstos.

60

Este polímero, tiene un elemento estructural repetitivo idealizado, de la fórmula Ia ó Ib

65

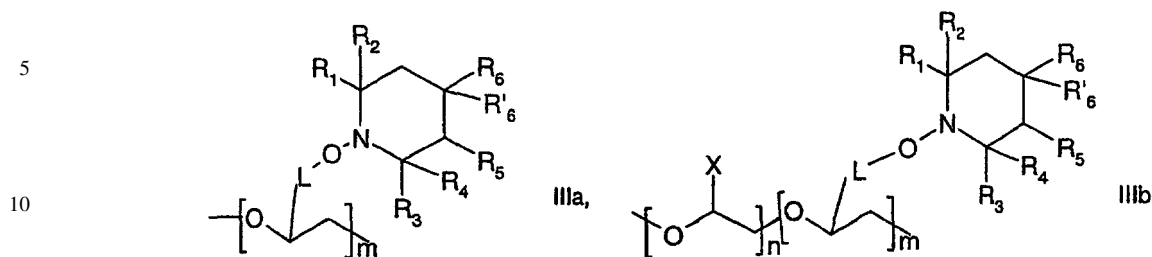


65

en donde, R_p , R_q , X y L, son tal y como se han definido anteriormente, arriba y, n y m son, de una forma independiente, un número de 10 a 1000.

ES 2 316 792 T3

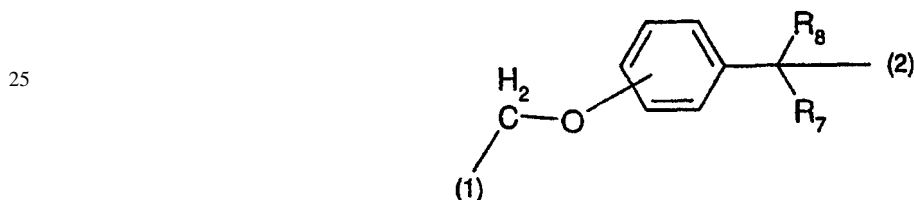
De una forma particular, el poliéter, tiene un elemento estructural repetitivo, idealizado, de la fórmula IIIa ó IIIb



15 en donde, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_6'$ y L, son tal y como se han definido anteriormente, arriba, m y n son, de una forma independiente, un número de 10 a 1000 y

X, es H, CH_3 , $CH_2-O-C_6H_5$, $CH_2-O-C_8H_5-C_9H_{19}$, CH_2Cl , ó $-CH_2-O-CH_2-(CF_2)_3CHF_2$.

20 De una forma mayormente preferible, L es un grupo saliente bivalente de la fórmula



En donde, (1), denota el enlace a la estructura de cadena de polímero y, (2), denota el enlace al átomo de oxígeno, del radical nitroxilo; R_7 y R_8 , son tal y como se definen anteriormente, arriba.

35 Son objetos adicionales de la presente invención, un copolímero en forma de peine o en forma de estrella, obtenibles en concordancia con el procedimiento como el que se ha descrito anteriormente, arriba, y el uso de un poliéter con grupos nitroxilos que penden, para la preparación de un copolímero en forma de peine o en forma de estrella.

40 Por ejemplo, el monómero etilénicamente insaturado que forma el peine o la estrella, se selecciona de entre el grupo consistente en estireno, estireno sustituido, anhídridos de ácidos (alquil)acrílicos, sales de ácidos (alquil)acrílicos, ésteres (alquil)acrílicos, (met)acrilonitrilos y (alquil)-acrilamidas.

Las definiciones para los sustituyentes individuales, se han proporcionado ya, para el procedimiento de preparación de copolímeros en forma de peine o de estrella, y éstas se aplican, también, a los otros aspectos de la invención.

45 Los polímeros preparados mediante la presente invención, son de utilidad para las siguientes aplicaciones:

partes conformadas, moldeados por extrusión o por inyección, materiales plásticos para partes provistas de formas con, por ejemplo, procesabilidad y/o propiedades de de barrera aumentadas, adhesivos, detergentes, dispersantes, emulsionantes, surfactantes o tensioactivos, antiespumantes, promotores de adherencia, inhibidores de corrosión, mejoradores de viscosidad, lubricantes, modificantes reológicos, espesantes, reticulantes, tratamiento del papel, tratamiento de aguas, materiales electrónicos, pinturas, recubrimientos, fotografía, materiales de tintas, materiales para la imagen, superabsorbentes, cosméticos, productos para el pelo, conservantes, materiales biocidas, ó modificadores para asfalto, cuero, textiles, cerámicas y lana.

55 Debido al hecho de que la polimerización de la etapa b) es una polimerización “casi viviente”, ésta puede iniciarse y pararse prácticamente a voluntad. Adicionalmente, además, el producto polímero, retiene el grupo alcoxiamina funcional, permitiendo una continuación de la polimerización en una materia viviente. Así, de esta forma, en una forma de presentación de la presente invención, una vez que se haya consumido el primer monómero, en la etapa inicial de polimerización por radicales, puede entonces procederse a añadir un segundo monómero, para formar un segundo bloque en la cadena del polímero en crecimiento, en una segunda etapa de polimerización. Así, por lo tanto, es posible el llevar a cabo polimerizaciones adicionales con el (los) mismo(s) monómero(s) o con diferente(s) monómero(s), para preparar copolímeros multi-bloque.

65 Adicionalmente, además, puesto que ésta es una polimerización por radicales “casi viviente”, los bloques, pueden prepararse en, esencialmente, cualquier orden. No se está restringido a preparar copolímeros de bloque en donde, las etapas secuenciales de polimerización, deben fluir desde el intermediario de polímero menos estabilizado, al intermediario de polímero más estabilizado, tal y como es el caso en la polimerización iónica. Así, de este modo, es posible el

ES 2 316 792 T3

preparar copolímeros multi-bloque, en los cuales, se prepara, en primer lugar, un poli(acrilonitrilo ó un bloque de poli (met)acrilato y, a continuación, se une a éste un bloque de butadieno, y así sucesivamente.

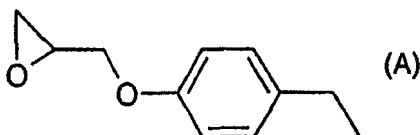
Las estructuras de copolímeros de bloque y copolímeros con terminales bloqueados, pueden asimismo sintetizarse mediante la utilización de una mezcla de monómeros o añadiendo un segundo monómero, antes de que el primero, se haya consumido completamente.

Todavía otro aspecto de la presente invención, es el uso de un copolímero en forma de peine o en forma de estrella, susceptible de poderse obtener en concordancia con el procedimiento descrito anteriormente, como adhesivo, modificador de superficies, surfactante o tensioactivo o compatibilizante en polímeros termoplásticos, elásticos o termoeostables, o como un material plástico para el moldeo por extrusión o por inyección, para partes provistas de formas.

Los ejemplos que se facilitan a continuación, ilustran la invención.

Los ejemplos (V1 y V2), prueban la capacidad de polimerización del grupo epoxi

El compuesto A, es la molécula precursora en la síntesis para los nitroxiléteres que contienen grupos epoxi.



Con objeto de someter a test de ensayo su capacidad principal de polimerización, mediante catalizadores de bases de Lewis, el compuesto A, se somete a una polimerización aniónica, utilizando tert.-butilato de potasio.

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 3,56 g (0,02 mol) de compuesto A (líquido), en 5 ml de tolueno seco ((Merck). Se añaden 210 mg (1,82 mmol) de butirato de tert.-butilo y, la solución homogénea, se calienta, durante un transcurso de tiempo de 6 horas, a una temperatura de 110°C. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se añaden 2 ml de metanol mediante jeringa y, subsiguientemente, los disolventes, se eliminan mediante la aplicación de vacío. El producto, se obtiene como una cera incolora (V1).

El análisis de NMR, confirma la formación de un poliéter, debido a la presencia de las señales características de -O-CH₂-CH-. Adicionalmente, además, se confirma la ausencia de monómero.

Los pesos moleculares, se determinan mediante GPC en tetrahidrofurano (THF) en un dispositivo del tipo HP 1090, equipado con un detector de IR y UV, utilizando un flujo de disolvente de 1 ml/minuto. Las columnas, se calibran utilizando patrones estándar de poliestireno.

Se procede a repetir el mismo experimento, de una forma exitosa, utilizando 1 mmol de tert.-butilato de potasio, como iniciador (V2). En la tabla 1, se encuentran recopilados los datos de los rendimientos productivos y de los pesos moleculares de los polímeros. La "naturaleza viviente" de este tipo de polimerización, se confirma mediante los diferentes pesos moleculares obtenidos cuando se utilizan diferentes cantidades de iniciador.

TABLA 1

Ejemplo	Conversión del compuesto A (%)	N _n (calc.)	M _n (GPC)	M _w	M _w /M _n
V1	92	1840	2500	3900	1,58
V2	92	3280	3500	6600	1,88

ES 2 316 792 T3

Ejemplos E1-E14

Preparación del polímero de estructura de cadena de poliéter, con grupos de nitroxiléter que penden

5 Ejemplo E1

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 40 g (0,1 mol) de compuesto 101 (aceite de tonalidad ligeramente marrón), 30 g (0,18 mol) del compuesto A y 4 g (0,036 mol) de tert.-butirato potásico, en 100 ml de tolueno seco. La solución de tonalidad amarillo claro, se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 18 horas. Después de la adición de 2 ml de metanol, se procede a extraer los disolventes, mediante la aplicación de vacío y, el producto, se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un aceite de tonalidad marrón, altamente viscoso.

15 Ejemplo E2

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 20 g (0,05 mol) del compuesto 101 (aceite de tonalidad ligeramente marrón), 30 g (0,18 mol) de compuesto A y 4 g (0,036 mol) de tert.-butirato potásico, en 100 ml de tolueno seco. La solución de tonalidad amarillo claro, se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 18 horas. Después de la adición de 2 ml de metanol, se procede a extraer los disolventes, mediante la aplicación de vacío y, el producto, se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un aceite viscoso, de tonalidad amarilla.

25 Ejemplo E3

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 3,35 g (0,01 mol) del compuesto 102 (aceite incoloro), 7,12 g (0,04 mol) del compuesto A y 0,41 g (0,0036 mol) de tert.-butirato potásico, en 10 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 80°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, se procede a extraer los disolventes, mediante la aplicación de vacío y, el producto, se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un aceite amarillo, muy viscoso.

35 Ejemplo E4

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 3,35 g (0,01 mol) del compuesto 102 (aceite incoloro), 3,56 g (0,02 mol) del compuesto A y 0,41 g (0,0036 mol) de tert.-butirato potásico, en 10 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 80°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, se procede a extraer los disolventes, mediante la aplicación de vacío y, el producto, se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un aceite de tonalidad amarillo claro.

45 Ejemplo E5

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 17 g (0,051 mol) del compuesto 102 (aceite incoloro), 14 g (0,051 mol) de 2,3-epoxipropil-4-nonilfeniléter (técnico, procedente de la firma Sigma-Aldrich, CAS # 6178-32-1) y 1 g (0,009 mol) de tert.-butirato potásico, en 60 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, se procede a extraer los disolventes, mediante la aplicación de vacío y, el producto, se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un aceite de tonalidad marrón claro.

55 Ejemplo E6

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 17 g (0,051 mol) del compuesto 102 (aceite incoloro), 7 g (0,025 mol) de 2,3-epoxipropil-4-nonilfeniléter y 1 g (0,009 mol) de tert.-butirato potásico, en 60 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, se procede a extraer los disolventes, mediante la aplicación de vacío y, el producto, se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un aceite de tonalidad marrón claro.

65 Ejemplo E7

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 17 g (0,051 mol) del compuesto 102 (aceite incoloro), 28 g (0,101 mol) de epoxipropil-4-nonilfeniléter y 1 g (0,009 mol) de tert.-butirato potásico, en 60 ml de tolueno seco. La solución,

ES 2 316 792 T3

se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, se procede a extraer los disolventes, mediante la aplicación de vacío y, el producto, se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un aceite de tonalidad marrón.

5

Ejemplo E8

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 8,67 g (0,02 mol) del compuesto 103 (sólido de color blanco) y 0,55 g (0,0045 mol) de tert.-butirato potásico, en 30 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, el producto, se precipita en metanol, y se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un sólido de tonalidad amarillo claro.

10

15

Ejemplo E9

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 8,67 g (0,02 mol) del compuesto 103 (sólido de color blanco), 1,78 g (0,01 mol) del compuesto A y 0,55 g (0,0045 mol) de tert.-butirato potásico, en 40 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 80°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, los disolventes, se eliminan mediante la aplicación de vacío. A continuación, el producto, se precipita en metanol, y se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un sólido de tonalidad amarillo claro.

20

25

Ejemplo E10

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 8,67 g (0,02 mol) del compuesto 103 (sólido de color blanco), 3,57 g (0,02 mol) del compuesto A y 0,55 g (0,0045 mol) de tert.-butirato potásico, en 40 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 80°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, los disolventes, se eliminan mediante la aplicación de vacío. A continuación, el producto, se precipita en metanol, y se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un sólido de tonalidad amarillo claro.

30

35

Ejemplo E11

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 8,67 g (0,02 mol) del compuesto 103 (sólido de color blanco), 7,14 g (0,04 mol) del compuesto A y 0,55 g (0,0045 mol) de tert.-butirato potásico, en 40 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 80°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, los disolventes, se eliminan mediante la aplicación de vacío. A continuación, el producto, se precipita en metanol, y se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un sólido de tonalidad amarillo claro.

40

45

Ejemplo E12

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 8,67 g (0,02 mol) del compuesto 103 (sólido de color blanco), 2,76 g (0,01 mol) de 2,3-epoxipropil-4-nonilfeniléter y 0,55 g (0,0045 mol) de tert.-butirato potásico, en 50 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, los disolventes, se eliminan mediante la aplicación de vacío. A continuación, el producto, se precipita en metanol, y se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un sólido de tonalidad amarillo claro.

50

55

Ejemplo E13

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 8,67 g (0,02 mol) del compuesto 103 (sólido de color blanco), 5,52 g (0,02 mol) de 2,3-epoxipropil-4-nonilfeniléter y 0,55 g (0,0045 mol) de tert.-butirato potásico, en 50 ml de tolueno seco. La solución, se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, los disolventes, se eliminan mediante la aplicación de vacío. A continuación, el producto, se precipita en metanol, y se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un aceite altamente viscoso, de tonalidad amarillo claro.

60

65

Ejemplo E14

En un tubo de Schlenk purgado con argón, equipado con un septum de goma, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 8,67 g (0,02 mol) del compuesto 103 (sólido de color blanco), 11,06 g (0,02 mol) de 2,3-epoxipropil-4-nonilfeniléter y 0,55 g (0,0045 mol) de tert.-butirato potásico, en 50 ml de tolueno seco. La

ES 2 316 792 T3

solución, se calienta a una temperatura de 60°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de la adición de 1 ml de metanol, los disolventes, se eliminan mediante la aplicación de vacío. A continuación, el producto, se precipita en metanol, y se seca durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente. El producto, se obtiene como un aceite altamente viscoso, de tonalidad amarillo claro.

5

En la tabla 2, se recopilan los rendimientos productivos y los datos de los pesos moleculares de los productos obtenidos. El rendimiento productivo de los polímeros, se determina gravimétricamente, después del secado o precipitado de los productos.

10

TABLA 2

Pesos moleculares y datos de conversión

Ejemplo	Rendimiento productivo del polímero (%)	M_n (GPC)	M_w	M_w/M_n
E1	97	3500	7500	2,08
E2	97	2500	5000	2,00
E3	98	4500	12400	2,70
E4	98	2900	7600	2,63
E5	99	2500	3700	1,46
E6	no determinado	2300	3000	1,33
E7	n.d.	2500	3300	1,31
E8	n.d.	2700	3300	1,22
E9	99	3400	4100	1,21
E10	99	3500	4200	1,20
E11	99	4300	5200	1,21
E12	99	3100	3700	1,19
E13	99	2700	3300	1,22
E14	99	1800	2300	1,28

55

Preparación de copolímeros en forma de peine, mediante reiniciación

60

Ejemplo E15

65

En un tubo de Schlenk, equipado con una espita de cierre, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 5 g del polímero del ejemplo E5, en 50 g (0,48 mol) de estireno recientemente destilado (Merck). La solución, se desgasifica mediante tres ciclos consecutivos de congelación - descongelación, y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir el tubo en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 130°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se analiza mediante GPC. El rendimiento productivo del copolímero de injerto, se determina gravimétricamente.

ES 2 316 792 T3

Ejemplo E16

En un tubo de Schlenk equipado con una espita de cierre, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 5 g del polímero del ejemplo E6, en 50 g (0,48 mol) de estireno recientemente destilado (Merck). La solución, se desgasifica mediante tres ciclos consecutivos de congelación - descongelación, y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir el tubo en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 130°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se analiza mediante GPC. El rendimiento productivo del copolímero de injerto, se determina gravimétricamente.

Ejemplo E17

En un tubo de Schlenk equipado con una espita de cierre, una barra magnética de agitación y una entrada de argón, se procede a disolver 5 g del polímero del ejemplo E7, en 50 g (0,48 mol) de estireno recientemente destilado (Merck). La solución, se desgasifica mediante tres ciclos consecutivos de congelación - descongelación, y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir el tubo en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 130°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se analiza mediante GPC. El rendimiento productivo del copolímero de injerto, se determina gravimétricamente.

Ejemplo E18

En una autoclave de 200 ml, seca (de la firma Büchi), equipada con un agitador y una entrada de argón, se procede a disolver 2,5 g del polímero del ejemplo E8, en una mezcla de 45 g (0,43 mol) de estireno (Merck) y 15 g (0,28 mol) de acrilonitrilo. La solución, se desgasifica y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir la autoclave en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se precipita en metanol. Después de proceder al secado, durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente, se obtiene el copolímero de injerto, como un sólido de color blanco. El copolímero de injerto, se analiza mediante GPC y, el rendimiento productivo, se determina gravimétricamente.

Ejemplo E19

En una autoclave de 200 ml, seca (de la firma Büchi), equipada con un agitador y una entrada de argón, se procede a disolver 2,5 g del polímero del ejemplo E9, en una mezcla de 45 g (0,43 mol) de estireno (Merck) y 15 g (0,28 mol) de acrilonitrilo. La solución, se desgasifica y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir la autoclave en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se precipita en metanol. Después de proceder al secado, durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente, se obtiene el copolímero de injerto, como un sólido de color ligeramente amarillo. El copolímero de injerto, se analiza mediante GPC y, el rendimiento productivo, se determina gravimétricamente.

Ejemplo E20

En una autoclave de 200 ml, seca (de la firma Büchi), equipada con un agitador y una entrada de argón, se procede a disolver 2,5 g del polímero del ejemplo E10, en una mezcla de 45 g (0,43 mol) de estireno (Merck) y 15 g (0,28 mol) de acrilonitrilo. La solución, se desgasifica y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir la autoclave en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se precipita en metanol. Después de proceder al secado, durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente, se obtiene el copolímero de injerto, como un sólido de color ligeramente amarillo. El copolímero de injerto, se analiza mediante GPC y, el rendimiento productivo, se determina gravimétricamente.

Ejemplo E21

En una autoclave de 200 ml, seca (de la firma Büchi), equipada con un agitador y una entrada de argón, se procede a disolver 2,5 g del polímero del ejemplo E11, en una mezcla de 45 g (0,43 mol) de estireno (Merck) y 15 g (0,28 mol) de acrilonitrilo. La solución, se desgasifica y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir la autoclave en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se precipita en metanol. Después de proceder al secado, durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente, se obtiene el copolímero de injerto, como un sólido de color blanco. El copolímero de injerto, se analiza mediante GPC y, el rendimiento productivo, se determina gravimétricamente.

Ejemplo E22

En una autoclave de 200 ml, seca (de la firma Büchi), equipada con un agitador y una entrada de argón, se procede a disolver 2,5 g del polímero del ejemplo E12, en una mezcla de 45 g (0,43 mol) de estireno (Merck) y 15 g (0,28 mol) de acrilonitrilo. La solución, se desgasifica y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir la autoclave

ES 2 316 792 T3

en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se precipita en metanol. Después de proceder al secado, durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente, se obtiene el copolímero de injerto, como un sólido de color blanco.
 5 El copolímero de injerto, se analiza mediante GPC y, el rendimiento productivo, se determina gravimétricamente.

Ejemplo E23

10 En una autoclave de 200 ml, seca (de la firma Büchi), equipada con un agitador y una entrada de argón, se procede a disolver 2,5 g del polímero del ejemplo E13, en una mezcla de 45 g (0,43 mol) de estireno (Merck) y 15 g (0,28 mol) de acrilonitrilo. La solución, se desgasifica y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir la autoclave en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se precipita en metanol. Después de proceder al secado, durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente, se obtiene el copolímero de injerto, como un sólido de color blanco.
 15 El copolímero de injerto, se analiza mediante GPC y, el rendimiento productivo, se determina gravimétricamente.

Ejemplo E24

20 En una autoclave de 200 ml, seca (de la firma Büchi), equipada con un agitador y una entrada de argón, se procede a disolver 2,5 g del polímero del ejemplo E14, en una mezcla de 45 g (0,43 mol) de estireno (Merck) y 15 g (0,28 mol) de acrilonitrilo. La solución, se desgasifica y se purga con argón. Se procede, a continuación a sumergir la autoclave en un baño de aceite y se calienta a una temperatura de 110°C, durante un transcurso de tiempo de 6 horas. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se eliminan los volátiles, mediante la aplicación de vacío y, el producto crudo de reacción, se precipita en metanol. Después de proceder al secado, durante el transcurso de toda la noche, mediante la aplicación de vacío, a la temperatura ambiente, se obtiene el copolímero de injerto, como un sólido de color blanco.
 25 El copolímero de injerto, se analiza mediante GPC y, el rendimiento productivo, se determina gravimétricamente.

30 En la tabla 3, se recopilan los rendimientos productivos y los datos de los pesos moleculares de los copolímeros de injerto obtenidos. Los pesos moleculares, se determinan de la forma que se ha descrito anteriormente, arriba.

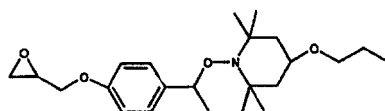
TABLA 3

Pesos moleculares conversión de estireno ó estireno/acrilonitrilo

Ejemplo	% de estireno ó estireno / acrilonitrilo injertado en la estructura de cadena	M _n (GPC)	M _w	M _w /M _n
E15	22	4600	6500	1,42
E16	7	4100	5600	1,38
E17	15	3700	8700	2,33
E18	55	42500	53000	1,25
E19	61	50500	63200	1,25
E20	53	44900	58800	1,31
E21	63	61500	87200	1,41
E22	47	43100	52900	1,23
E23	52	40000	54600	1,37
E24	41	35300	48300	1,37

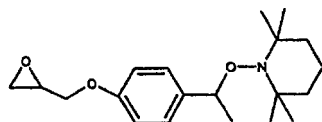
ES 2 316 792 T3

Compuesto 101



5

Compuesto 102

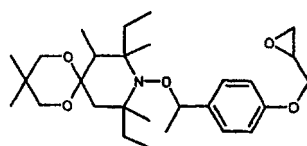


10

Ambos compuestos, se preparan en concordancia con la patente internacional WO 99/46 261, ejemplos A1 y A5.

15

Compuesto 103



20

El compuesto 103, se prepara según se describe en la patente internacional WO 02/481 109.

25

30

35

40

45

50

55

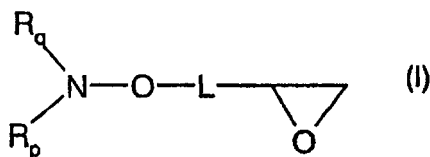
60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un copolímero en forma de peine o de estrella, que comprende:

5 a) la polimerización, en una primera etapa, de uno o más monómeros que contienen grupos epoxi, para obtener un poliéter, en donde, por lo menos un monómero de la fórmula (I)



15 en donde,

L, es un grupo de enlace, seleccionado de entre el grupo consistente en alquileno C₁-C₁₈, fenileno, fenilen-alquileno C₁-C₁₈, alquileno C₁-C₁₈-fenilenoxi y cicloalquileno C₅-C₁₂;

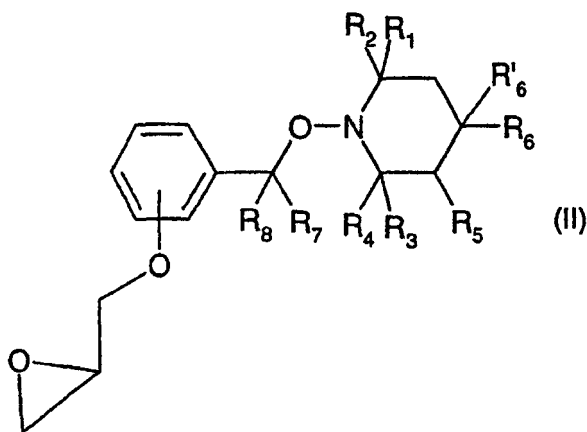
20 R_p y R_q son, de una forma independiente, grupos de enlace terciarios alquilo C₄-C₂₈, los cuales están insustituídos o sustituidos por uno o más grupos de extracción de electrones, o por fenilo; o

25 R_p y R_q, conjuntamente, forman un anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros, el cual se encuentra sustituido, por lo menos, por 4 grupos alquilo C₁-C₄, y que pueden estar interrumpidos por un átomo adicional de nitrógeno o de oxígeno; y en la segunda etapa

30 b) la adición, al polímero obtenido en la etapa a), de por lo menos un monómero etilénicamente insaturado, calentando la mezcla resultante, a una temperatura, en la cual, acontezca la separación del enlace de éter nitroxílico, y que se inicie la polimerización por radicales;

y polimerizando, hasta el grado deseado.

2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, el monómero de la fórmula (II)



en donde,

55 R₁, R₂, R₃ y R₄ son, de una forma independiente las unas con respecto a las otras, alquilo C₁-C₄;

R₅, es hidrógeno ó alquilo C₁-C₄;

60 R'₆, es hidrógeno y, R₆, es H, OR₁₀, NR₁₀R₁₁, -O-C(O)-R₁₀, ó -NR₁₁-C(O)-R₁₀;

R₁₀ y R₁₁ son, de una forma independiente, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alquino C₂-C₁₈, ó alquilo C₂-C₁₈, el cual se encuentra sustituido por lo menos por un grupo hidroxilo ó, si R₆ es NR₁₀R₁₁, tomadas conjuntamente, forman un puente de alqueno C₂-C₁₂, ó un puente de alqueno C₂-C₁₂ interrumpido por lo menos por un átomo de

65 O; ó

R₆ y R'₆, conjuntamente, son ambas hidrógeno, un grupo =O, ó =N-O-R₂₀, en donde,

ES 2 316 792 T3

R₂₀, es H, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₃-C₁₈ ó alquino C₃-C₁₈, lineal o ramificado, que puede encontrarse insustituido, o sustituido por uno o más OH, alcoxi C₁-C₈, carboxi, alcoxycarbonilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₁₂ ó cicloalqueno C₅-C₁₂;

5 fenilo, fenilalquilo C₇-C₈ ó naftilo, que pueden encontrarse insustituidos o sustituidos por uno o más alquilo C₁-C₈, halógeno, OH, alcoxi C₁-C₈, carboxi, alcoxycarbonilo C₁-C₈;

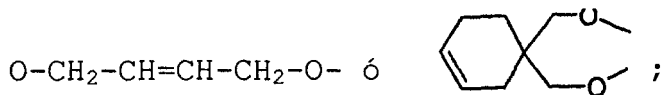
-C(O)-1alquilo C₁-C₃₆, ó una porción acilo de un ácido carboxílico α,β -insaturado, que tenga de 3 a 5 átomos de carbono, o de un ácido carboxílico aromático, que tenga de 7 a 15 átomos de carbono;

10 -SO₃⁻Q⁺, -PO(O⁻Q⁺)₂, P(O)(OR₂)₂, -SO₂-R₂, -CO-NH-R₂, -CONH₂, COOR₂, ó Si(Me)₃, en donde, Q⁺ es H⁺, amonio o un catión de metal alcalino; ó

15 R₆ y R₆' son, de una forma independiente O-alquilo C₁-C₁₂, O-alqueno C₃-C₁₂, O-alquino C₃-C₁₂, O-cicloalquilo C₅-C₈, -O-fenilo, -O-naftilo, -O-fenilalquilo C₇-C₉; ó

R₆ y R₆', conjuntamente, forman uno de los grupos bivalentes -O-C(R₂₁)(R₂₂)-CH(R₂₃)-O-, O-CH(R₂₁)-CH₂-C(R₂₂)(R₂₃)-O-, O-CH(R₂₂)-CH₂-C(R₂₁)(R₂₃)-O-, -O-CH₂-C(R₂₁)(R₂₂)-CH(R₂₃)-O-, -O-o-fenilen-O-, O-1,2-ciclohexilideno-O,

20



25

en donde,

R₂₁, es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, COOH, COO-alquilo C₁-C₁₂ ó CH₂OR₂₄;

30

R₂₂ y R₂₃ son, de una forma independiente, hidrógeno, metilo etilo, COOH, ó COO-alquilo C₁-C₁₂;

R₂₄, es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, bencilo, ó un residuo acilo monovalente, derivado de un ácido monocarboxílico, alifático, cicloalifático o aromático, que tiene hasta 18 átomos de carbono, y

35

R₇ y R₈ son, de una forma independiente, hidrógeno ó alquilo C₁-C₁₈.

3. Un procedimiento, según la reivindicación 2, en donde, R₁, R₂, R₃, R₄, son metilo ó, R₁ y R₃, son etilo y R₂ y R₄, son metilo, ó, R₁ y R₂ son etilo y, R₃ y R₄, son metilo.

40

4. Un procedimiento, según la reivindicación 2, en donde, R₅, es hidrógeno o metilo.

5. Un procedimiento, según la reivindicación 2, en donde,

45

R'₆, es hidrógeno y, R₆, es H, OR₁₀, NR₁₀R₁₁, -O-C(O)-R₁₀, ó -NR₁₁-C(O)-R₁₀;

R₁₀ y R₁₁ son, de una forma independiente, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alqueno C₂-C₁₈, alquino C₂-C₁₈, ó alquilo C₂-C₁₈, el cual se encuentra sustituido por lo menos por un grupo hidroxilo ó, si R₆ es NR₁₀R₁₁, tomadas conjuntamente, forman un puente de alqueno C₂-C₁₂, ó un puente de alqueno C₂-C₁₂ interrumpido por lo menos por un átomo de O; ó

50

R₆ y R'₆, conjuntamente, son ambas hidrógeno, un grupo =O, ó =N-O-R₂₀, en donde,

R₂₀, es H, alquilo C₁-C₁₈, lineal o ramificado.

55

6. Un procedimiento, según la reivindicación 2, en donde,

R₆ y R'₆', conjuntamente, forman uno de los grupos bivalentes -O-C(R₂₁)(R₂₂)-CH(R₂₃)-O-, O-CH(R₂₁)-CH₂-C(R₂₂)(R₂₃)-O-, O-CH(R₂₂)-CH₂-C(R₂₁)(R₂₃)-O-, -O-CH₂-C(R₂₁)(R₂₂)-CH(R₂₃)-O-, y R₂₁, R₂₂ y R₂₃, tienen los significados que los que se han definido en la reivindicación 2.

60

7. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, el monómero que contiene grupos epoxi, diferente de la fórmula I, se selecciona de entre el grupo consistente en óxido de etileno, óxido de propileno, 2,3-epoxipropil-fenil-éter, 2,3-epoxipropil-4-nonil-feniléter, epiclorhidrina y 2,3-epoxipropil-2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentiléter.

65

8. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, en la etapa a), el factor de relación del monómero de la fórmula I, con respecto a la suma de los otros monómeros, es de 99:1 a 1:99.

9. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, en la etapa b), el monómero u oligómero etilénicamente insaturado, se selecciona de entre el grupo consistente en estireno, estireno sustituido, dienos conjugados, acetato de vinilo, vinilpirrolidona, vinilimidazol, anhídrido maléico, anhídridos de ácidos (alquil)acrílicos, sales de ácidos (alquil)acrílicos, ésteres (alquil)acrílicos, (met)acrilato-nitrilos, haluros de vinilo y haluros de vinilideno.

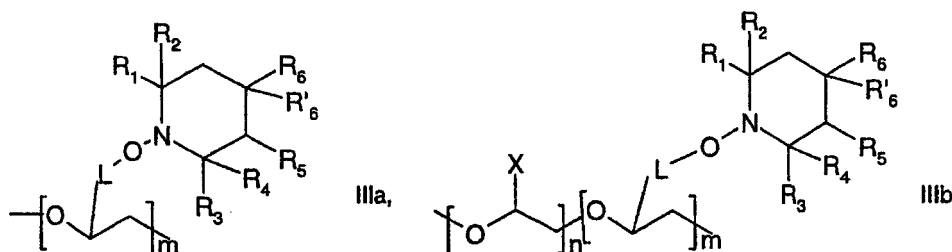
10. Un procedimiento, según la reivindicación 9, en donde, en la etapa b), los monómeros etilénicamente insaturados son, estireno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de tert.-butilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, ó dimetil-aminopropil-metacrilamida.

11. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, en la etapa b), el factor de relación entre el poliéter preparado en la etapa a) y el monómero etilénicamente insaturado, es de 90:10 a 10:90.

12. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en donde, en la etapa b), la temperatura de polimerización, es de 80°C a 180°C.

13. Una composición que comprende un compuesto de la fórmula II tal y como se ha definido en la reivindicación 2, por lo menos un monómero funcional diferente del de la fórmula II y, opcionalmente, agua o un disolvente orgánico, o mezclas de éstos.

14. Un poliéter que tiene un elemento estructural repetitivo de la fórmula IIIa ó IIIb



en donde, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₆' y L, son tal y como se han definido anteriormente, arriba, m y n son, de una forma independiente, un número de 10 a 1000 y

X, es H, CH₃, CH₂-O-C₆H₅, CH₂-O-C₈H₅-C₉H₁₉, CH₂Cl, ó -CH₂-O-CH₂-(CF₂)₃CHF₂.

15. Un copolímero en forma de estrella, obtenible según el procedimiento de la reivindicación 1.

16. Un copolímero en forma de peine o de estrella, según la reivindicación 15, en donde, el monómero etilénicamente insaturado que forma el peine o la estrella, se selecciona de entre el grupo consistente en estireno, estireno sustituido, anhídridos de ácidos (alquil)acrílicos, sales de ácidos (alquil)acrílicos, ésteres (alquil)acrílicos, (met)acrilonitrilos y (alquil)acrilamidas.

17. Uso de un poliéter con grupos nitroxiléter que penden, según la reivindicación 14, para la preparación de un copolímero en forma de peine o de estrella.

18. Uso de un copolímero en forma de peine o de estrella, obtenible según el procedimiento de la reivindicación 1, como adhesivo, modificador de superficies, surfactante o tensioactivo o compatibilizante en polímeros termoplásticos, elásticos o termoeostables, o como un material plástico para el moldeo por extrusión o por inyección, para partes provistas de formas.