

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 920**

51 Int. Cl.:

C08F 120/30 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 220/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2017 PCT/EP2017/068842**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.2018 WO18024563**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2017 E 17743052 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3494149**

54 Título: **Macromonómeros que llevan grupos poliisobuteno y sus homo- o copolímeros**

30 Prioridad:

05.08.2016 EP 16183034

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.04.2021

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MISSKE, ANDREA;
THOMAS, ANJA;
FLECKENSTEIN, CHRISTOPH;
FLEISCHHAKER, FRIEDERIKE;
CSIHONY, SZILARD;
GERST, MATTHIAS;
MOEBIUS, STEPHAN;
LICHT, ULRIKE;
SCHWARZ, ANDREAS y
NEUHAUS, ERIC**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 821 920 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

Macromonómeros que llevan grupos poliisobuteno y sus homo- o copolímeros

La presente invención describe nuevos macromonómeros que contienen grupos poliisobuteno y sus homo- o copolímeros.

5 Ya se conocen macromonómeros que llevan grupos poliisobuteno a base de, por ejemplo, anhídrido poliisobutenil succínico (PIBSA), por ejemplo por el documento WO 04/092227. En este caso, sin embargo, en la producción de los anhídridos poliisobutenil succínicos pueden estar presentes estructuras con múltiples funcionalizaciones con anhídrido succínico, que en una reacción posterior con derivados del ácido (met)acrílico dan monómeros con una funcionalidad ácido (met)acrílico > 1 y, por lo tanto, conducen a una proporción en la mezcla de reacción con estructuras de macromonómero reticulantes. Además, la reacción de PIBSA con alcoholes crea un grupo ácido libre, que adicionalmente reduce la hidrofobia de los macromonómeros y puede conducir a reacciones secundarias posteriores.

10 Poliisobutenos, que terminan con una función -OH, son productos intermedios valiosos para la producción de macrómeros o macromonómeros monofuncionales. Es mérito de Kennedy e Ivan de haber publicado primero una ruta sintética para tales compuestos mediante la adición de borano (Ivan, Kennedy, Chang; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 18, 3177 (1980)). El uso de boranos para la producción de polímeros técnicos es demasiado caro, véase también el documento WO 14/090672.

15 También el uso de alcoholes poliisobutenílicos, que se produjeron mediante hidroformilación, no es adecuado para su uso en la producción de macromonómeros debido al largo tiempo de reacción a altas temperaturas en presencia de catalizadores de rodio o cobalto y al grado comparativamente bajo de funcionalización con funcionalidades alcohol, véase, por ejemplo, el documento EP 277345.

Asimismo, mediante conversión de poliisobuteno en, por ejemplo, poliisobutenoaminas (disponibles comercialmente como Kerocom® PIBA de BASF) y luego además en (met)acrilamidas, se obtienen macromonómeros. Sin embargo, estos contienen disolventes de alto punto de ebullición (hasta un 35 %) y, por tanto, no son adecuados para algunas aplicaciones sin disolventes.

25 El uso de las estructuras de macromonómeros a base de los tres precursores indicados en este caso ya se ha descrito en el documento EP 1899393 y vuelve a ilustrar el bajo grado de funcionalización (<80 %) de los macromonómeros obtenidos a partir de éstos.

30 Por K. Maenz, D. Stadermann, Angewandte Makromolekulare Chemie, 242 (1996) 183 - 197 se sabe cómo esterificar fenoles que llevan grupos poliisobuteno con cloruro de metacrilato. Por E.L. Malins, C. Waterson, C.R. Becer, J. Polym. Sc., parte A: Polymer Chemistry 2016, 54, 634 - 643 se sabe cómo esterificar fenoles que llevan grupos poliisobuteno con cloruro de acrilato y homo- o copolimerizarlos.

35 Por el documento WO 14/90672 se sabe cómo o bien etoxilar fenoles que llevan grupos poliisobuteno o esterificarlos con ácido (met)acrílico. Los productos obtenidos pueden usarse en la fabricación de adhesivos, materias primas adhesivas, aditivos de combustible y lubricantes, como elastómeros o como componente básico de masas obturadoras y selladoras.

40 La desventaja de los (met)acrilatos obtenidos de esta manera es que la reacción del fenol libre con cloruro o anhídrido de (met)acrilato es necesaria para su preparación. La reacción con cloruro de acrilato también se divulga explícitamente en un ejemplo en el documento WO 14/90672. La esterificación con ácido (met)acrílico o la transesterificación con ésteres de ácido (met)acrílico descritas generalmente en la descripción del documento WO 14/90672 dan los productos sólo con rendimientos bajos. Además, los (met)acrilatos que pueden obtenerse de esta manera son inestables en presencia de ácidos, por ejemplo comonómeros que llevan grupos ácido, en condiciones de polimerización y conducen a la inhibición de la polimerización mediante la liberación de fenol y mezclas de productos fuertemente coloreados.

45 Los polímeros de poliisobutenilo terminados con (met)acrilato se conocen por el documento EP 2762506 A1. El objetivo explicado del documento EP 2762506 A1 es producir macromoléculas reticulables, preferentemente con una funcionalidad de 2 o 3. Las macromoléculas divulgadas de manera explícita en los ejemplos presentan una funcionalidad de 1,9 o superior. Esto provoca una reticulación en condiciones de polimerización.

50 Además, las macromoléculas allí divulgadas se producen mediante una polimerización catiónica de moléculas iniciadoras funcionalizadas de manera correspondiente y los polímeros de poliisobuteno así obtenidos, funcionalizados de manera múltiple y que llevan un átomo de cloro en cada extremo de la cadena se acoplan a un fenol sustituido con (met)acrilato por medio de una alquilación de Friedel-Crafts.

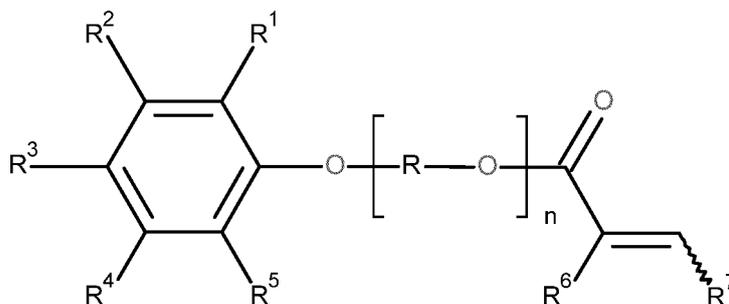
Este modo de producción hace que los productos presenten una cantidad significativa de cloro debido a su proceso de producción, que se indica en los ejemplos con 79 a 85 ppm.

55 Por el documento EP 832960 A1 se sabe cómo alcoxilar fenoles sustituidos con poliisobutenilo con carbonatos o alternativamente con óxidos de alqueno.

Como productos se describen únicamente productos monoalcoxilados, sin embargo ninguno polialcoxilado, en particular no se ocupa de la distribución de los productos polialcoxilados según este procedimiento.

El objetivo de la presente invención era facilitar compuestos uniformemente monofuncionales, con los que pueden introducirse en polímeros una alta proporción de unidades estructurales de fenoles que llevan grupos poliisobuteno. Estos compuestos deben ser estables en condiciones de polimerización y más fáciles de obtener que los compuestos mencionados por el estado de la técnica y presentan un contenido de halógeno más bajo, que el que se ha divulgado en los ejemplos del documento EP 2762506 A1.

El objetivo se solucionó mediante compuestos (A) de fórmula (I)



10 en la que

R¹ a R⁵ en cada caso independientemente entre sí se seleccionan del grupo que está compuesto por hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquiloxi C₁-C₂₀ y poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀,

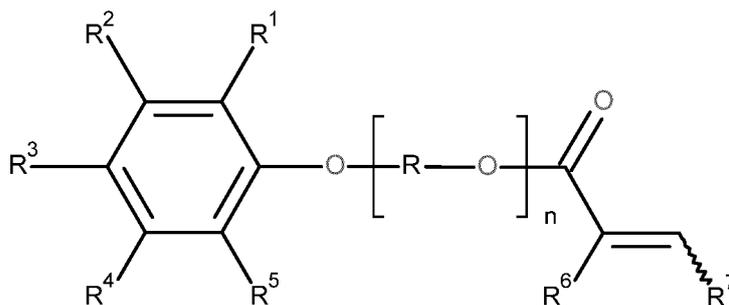
R significa un grupo alquileo que presenta de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6 y de manera especialmente preferente de 2 a 4 átomos de carbono, R⁶ significa hidrógeno o metilo,

15 R⁷ significa hidrógeno, metilo o COOR⁸,

R⁸ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₂₀ y n significa un número entero positivo de 1 a 50, con la condición de que

20 al menos uno de los restos R¹ a R⁵ represente un poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ o poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ y se haya derivado del poliisobuteno, que presenta un contenido de dobles enlaces dispuestos de manera terminal de al menos el 50 % en mol, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno.

Otro objeto de la invención son polímeros que contienen en forma introducida de manera polimerizada al menos un compuesto (A) de fórmula (I)



25 en la que

R¹ a R⁵ en cada caso independientemente entre sí se seleccionan del grupo que está compuesto por hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquiloxi C₁-C₂₀ y poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀,

R significa un grupo alquileo que presenta de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6 y de manera especialmente preferente de 2 a 4 átomos de carbono,

30 R⁶ significa hidrógeno o metilo,

R⁷ significa hidrógeno, metilo o COOR⁸,

R⁸ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₂₀ y n significa un número entero positivo de 1 a 50, con la condición de que

35 al menos uno de los restos R¹ a R⁵ represente un poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ o poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ y se haya derivado del poliisobuteno, que presenta un contenido de dobles enlaces dispuestos de manera terminal de al menos el 50 % en mol, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno

y opcionalmente al menos un monómero (B) seleccionado del grupo que está compuesto por

(B1) otros (met)acrilatos distintos de (A),

(B2) otros derivados del ácido fumárico y ácido maleico distintos de (A),

(B3) alquiviliniléteres

(B4) estireno y α -metilestireno

5 (B5) acrilonitrilo

(B6) alcanosatos de vinilo y

(B7) (met)acrilamidas.

En esto significan

10 alquilo C₁-C₂₀ por ejemplo metilo, etilo, *iso*-propilo, n-propilo, n-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 3-metilbut-2-ilo, 2-metilbut-2-ilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metilpentilo, 2-metilpent-3-ilo, 2-metilpent-2-ilo, 2-metilpent-4-ilo, 3-metilpent-2-ilo, 3-metilpent-3-ilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbut-3-ilo, 2,3-dimetilbut-2-ilo, 2,3-dimetilbutilo, 2-etilhexilo, n-octilo, 2-propilheptilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo y eicosilo, preferentemente metilo, etilo, n-butilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo, 2-etilhexilo y 2-propilheptilo y de manera especialmente preferente metilo, etilo, n-butilo, *iso*-propilo o *terc*-butilo, de manera muy especialmente preferente metilo, etilo o n-butilo, en particular metilo o etilo, especialmente metilo.

Alquilo C₁-C₂₀, por ejemplo restos oxígeno sustituidos con grupos alquilo C₁-C₂₀, preferentemente metoxi, etoxi, *iso*-propiloxi, n-propiloxi, n-butiloxi, *iso*-butiloxi, *sec*-butiloxi y *terc*-butiloxi, de manera especialmente preferente metoxi, etoxi, n-butiloxi, *iso*-propiloxi y *terc*-butiloxi y de manera muy especialmente preferente metoxi.

20 Un grupo alquileo que presenta de 2 a 10 átomos de carbono 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 1-fenil-1,2-etileno y 2-fenil-1,2-etileno, preferentemente 1,2-etileno, 1,2-propileno y 1,2-butileno.

Poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ restos que pueden obtenerse mediante adición de poliisobuteno que contiene de 8 a 3500 átomos de carbono a compuestos aromáticos.

25 A este respecto, los restos poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ pueden basarse en principio en cualquier poliisobuteno habitual y que puede obtenerse comercialmente, que se introduce de manera adecuada en la síntesis de los compuestos de fórmula (I). Un poliisobuteno de este tipo tiene preferentemente un peso molecular promedio en número M_n de al menos 200. Se prefieren poliisobutenos con un peso molecular promedio en número M_n en el intervalo de al menos 500, de manera especialmente preferente de al menos 700 y de manera muy especialmente preferente de al menos 900 g/mol.

Pueden usarse poliisobutenos con un peso molecular promedio en número M_n en el intervalo de hasta 50.000, preferentemente hasta 45.000, de manera especialmente preferente hasta 40.000 y de manera muy especialmente preferente hasta 35.000 g/mol.

35 En una forma de realización preferente, el peso molecular promedio en número M_n de poliisobutenos puede ascender hasta 30.000, de manera especialmente preferente hasta 20.000 y de manera muy especialmente preferente hasta 10.000 g/mol.

40 En otra forma de realización preferente, el peso molecular promedio en número M_n de los poliisobutenos puede ascender a de 700 a 2500 y de manera especialmente preferente de 900 a 1100 g/mol. Por el término "poliisobuteno" se encuentran en el sentido de la presente invención también isobutenos oligoméricos tal como isobuteno dimérico, tetramérico, pentamérico, hexamérico y heptamérico.

45 Los restos poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ incorporados en los compuestos de fórmula (I) se derivan del denominado poliisobuteno "altamente reactivo". Los poliisobutenos "altamente reactivos" se diferencian de otros poliisobutenos por el contenido de dobles enlaces dispuestos de manera terminal. Así, los poliisobutenos altamente reactivos contienen al menos el 50 % en mol de dobles enlaces dispuestos de manera terminal, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno. Se prefieren especialmente poliisobutenos con al menos el 60 % en mol y en particular con al menos el 80 % en mol de dobles enlaces dispuestos de manera terminal, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno. En el caso de los dobles enlaces dispuestos de manera terminal puede tratarse tanto de dobles enlaces vinílicos [-CH=C(CH₃)₂] (β -olefina) como también de dobles enlaces de vinilideno [-CH-C(=CH₂)-CH₃] (α -olefina), preferentemente α -olefinas. Además, los restos poliisobutenilo esencialmente homopoliméricos presentan estructuras poliméricas unitarias. En el marco de la presente invención se entiende por esto aquellos sistemas de poliisobuteno que en al menos el 85 % en peso, preferentemente en al menos el 90 % en peso y de manera especialmente preferente en al menos el 95 % en peso están constituidos por unidades de isobuteno de la unidad de repetición [-CH₂C(CH₃)₂-].

En el presente documento se diferencia entre restos poliisobutilo y poliisobutenilo, estando los restos poliisobutilo esencialmente libres de dobles enlaces y llevando los restos poliisobutenilo por regla general al menos un doble enlace por resto.

- 5 La adición de poliisobuteno a compuestos aromáticos catalizada por ácido de Brönsted o Lewis discurre normalmente con la reacción del doble enlace y, por lo tanto, proporciona restos poliisobutilo esencialmente libres de dobles enlaces. "Esencialmente libre de dobles enlaces" significa a este respecto que no más del 25 % de todos los restos llevan un doble enlace, preferentemente no más del 15 %, de manera especialmente preferente no más del 10 % y de manera muy especialmente preferente no más del 5 %.

Se prefieren los restos poliisobutilo frente a los restos poliisobutenilo.

- 10 Otra característica preferente de los poliisobutenos, en los que pueden basarse los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención, es que éstos están terminados en al menos el 15 % en peso, en particular en al menos el 50 % en peso, especialmente en al menos el 80 % en peso con un grupo *terc*-butilo [-CH₂C(CH₃)₃]. Además, los poliisobutenos que sirven preferentemente como base para los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención presentan preferentemente un índice de polidispersidad (PDI) de 1,05 a 10, preferentemente de 1,05 a 3,0, en particular de 1,05 a 2,0. Se entiende por polidispersidad el cociente del peso molecular promediado en peso M_w y peso molecular promediado en número M_n (PDI = M_w/M_n).

- 15 Los poliisobutenos que sirven preferentemente como base para los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención se entiende en el sentido de la presente invención también todos los polímeros que pueden obtenerse mediante polimerización catiónica, que contienen preferentemente al menos el 60 % en peso de isobuteno, de manera especialmente preferente al menos el 80 % en peso, sobre todo al menos el 90 % en peso y en particular al menos el 95 % en peso de isobuteno introducido de manera polimerizada. Además, los poliisobutenos pueden contener otros isómeros de buteno tales como 1- o 2-buteno así como monómeros olefínicamente insaturados diferentes de los mismos, que pueden copolimerizarse con isobuteno en condiciones de polimerización catiónica, introducidos de manera polimerizada.

- 25 Como materias primas de isobuteno para la producción de poliisobutenos, que pueden servir como base para los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención, son adecuados, de manera correspondiente a esto, tanto el propio isobuteno como también flujos de hidrocarburo C₄ que contienen isobuteno, por ejemplo refinados C₄, fracciones C₄ de la deshidrogenación de isobuteno, fracciones C₄ de craqueos de vapor, craqueos de FCC (FCC: craqueo catalizado por fluido), siempre que estén en su mayor parte libres de 1,3-butadieno contenido en el mismo.
- 30 Los flujos de hidrocarburo C₄ especialmente adecuados contienen por regla general menos de 500 ppm, preferentemente menos de 200 ppm de butadieno. En el caso del uso de fracciones C₄ como materia prima, los hidrocarburos distintos del isobuteno asumen el papel de un disolvente inerte.

- 35 Como monómeros copolimerizables con isobuteno se tienen en consideración compuestos aromáticos vinílicos tal como estireno y α -metilestireno, alquil C₁-C₄-estirenos tal como 2-, 3- y 4-metilestireno, así como 4-*terc*-butilrestireno, isoolefinas con 5 a 10 átomos de C, tal como 2-metilbuteno-1, 2-metilpenteno-1, 2-metilhexeno-1, 2-etilpenteno-1, 2-etilhexeno-1 y 2-propilhepteno-1.

Poliisobutenos típicos, que como base para los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención, son, por ejemplo, las marcas Glissopal® de BASF SE, Ludwigshafen, por ejemplo Glissopal 1000, Glissopal 1300 y Glissopal 2300, así como las marcas Oppanol® de BASF SE, por ejemplo, Oppanol® B10, B12 y B15.

- 40 En la fórmula (I), los restos tienen los siguientes significados:
R¹ a R⁵ en cada caso independientemente entre sí se seleccionan del grupo que está compuesto por hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquiloxi C₁-C₂₀ y poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀.

- 45 Aquellos de los restos R¹ a R⁵, que representan un poliisobutilo o poliisobutenilo, preferentemente un resto poliisobutilo, presentan al menos 8, preferentemente al menos 12, de manera especialmente preferente al menos 16, de manera muy especialmente preferente al menos 20 y en particular al menos 35 átomos de carbono.

En una forma de realización preferente, éstos presentan al menos 50 y de manera especialmente preferente al menos 60 átomos de carbono.

- 50 Por regla general, los restos poliisobutilo o poliisobutenilo presentan hasta 3500 átomos de carbono, preferentemente hasta 3200, de manera especialmente preferente hasta el 2200, de manera muy especialmente preferente hasta 1500 y en particular hasta 750.

En una forma de realización preferente, éstos presentan hasta 200, de manera especialmente preferente hasta 100 y en particular hasta 80 átomos de carbono.

- 55 A este respecto se aplica la condición de que al menos uno de los restos R¹ a R⁵ representa uno de los poliisobutilo o poliisobutenilo mencionados, preferentemente uno, dos o tres, de manera especialmente preferente uno o dos y de manera muy especialmente preferente exactamente uno.

Aquellos de los restos R^1 a R^5 , que no representan uno de los restos poliisobutilo o poliisobutenilo mencionados, se seleccionan preferentemente del grupo que está compuesto por hidrógeno, metilo, iso-propilo, *terc*-butilo, metoxi, *terc*-butiloxi, de manera especialmente preferente se seleccionan del grupo que está compuesto por hidrógeno, metilo, *terc*-butilo, y de manera muy especialmente preferente se trata, en el caso de éstos, de hidrógeno.

- 5 En una forma de realización preferente, al menos uno de los restos R^1 , R^3 y R^5 es un resto poliisobutilo o poliisobutenilo y los otros no, de manera especialmente preferente R^3 es un resto poliisobutilo o poliisobutenilo y los otros no.

- 10 En el caso de R se trata de un grupo alquileo que presenta de 2 a 10, preferentemente de 2 a 6 y de manera especialmente preferente de 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente de 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,4-butileno, 1-fenil-1,2-etileno o 2-fenil-1,2-etileno, de manera especialmente preferente de 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,2-butileno y de manera muy especialmente preferente de 1,2-etileno.

En el caso de n se trata de un número entero positivo de 1 a 50, preferentemente de 1 a 30, de manera especialmente preferente de 1 a 20, de manera muy especialmente preferente de 1 a 10, en particular de 1 a 5 y especialmente de 1.

R^6 es hidrógeno o metilo, preferentemente metilo.

- 15 R^7 es hidrógeno, metilo o COOR^8 , preferentemente hidrógeno o COOR^8 y de manera especialmente preferente hidrógeno.

R^8 es hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, preferentemente hidrógeno, metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo, de manera especialmente preferente hidrógeno o metilo y de manera muy especialmente preferente hidrógeno.

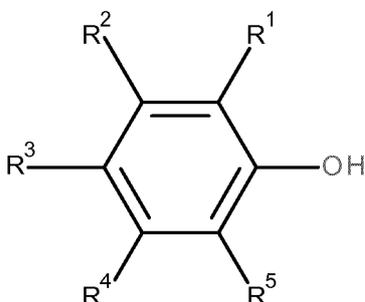
- 20 Ha de tenerse en cuenta que en el caso de los compuestos de fórmula (I) se trata de mezclas de reacción con una distribución de la composición del producto en función de las condiciones de reacción. Así, la longitud de cadena de los restos poliisobutilo o poliisobutenilo está sujeta a una distribución alrededor de un valor medio estadístico, también el patrón de sustitución de los restos poliisobutilo o poliisobutenilo en el anillo aromático así como dado el caso la longitud de la cadena $[-\text{RO}]_n-$, que también puede distribuirse en un valor medio estadístico n. Así adopta el valor de n para cada compuesto individual de fórmula (I) números enteros positivos, también puede adoptar valores no enteros para la mezcla de reacción en un promedio estadístico.

En una forma de realización preferente, la mezcla de reacción tiene una funcionalidad promedio de funciones carbonilo α , β -insaturado, preferentemente de grupos (met)acrilato de no más de 1,2, de manera especialmente preferente de no más de 1,1, de manera muy especialmente preferente no más de 1,05.

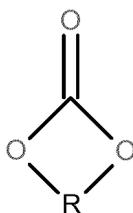
- 30 La funcionalidad promedio asciende por regla general a al menos 0,8, preferentemente a al menos 0,9 y de manera muy especialmente preferente a al menos 0,95.

El grado de funcionalización puede determinarse por medio de espectroscopia cuantitativa de $^1\text{H-RMN}$. Las señales de los protones en el compuesto aromático y las señales de los protones del doble enlace polimerizable, que normalmente son fácilmente identificables y reconocibles y no están superpuestas por otras señales, se integran y se relacionan entre sí.

- 35 La preparación de los compuestos (A) puede realizarse, por ejemplo, mediante reacción de los fenoles libres de fórmula



con óxidos de alquileo o carbonatos de alquileo de fórmula



seguido de una descarboxilación y esterificación posterior con ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico o anhídrido maleico o transesterificación con ésteres de ácido (met)acrílico, ésteres de ácido crotonico, ésteres de ácido fumárico o ésteres de ácido maleico.

- 5 La preparación de los fenoles libres se conoce por el estado de la técnica citado al principio, por ejemplo por el documento WO 02/059237 o WO 14/90672 y la bibliografía allí citada.

Mientras que el documento EP 2762506 A1 realiza una polimerización catiónica a partir de moléculas iniciadoras cloradas y llega a polímeros de poliisobuteno que llevan un átomo de cloro en cada extremo de la cadena, que están acoplados a un fenol, describe una forma de realización preferente de la presente invención unir un poliisobuteno que lleva un doble enlace con un ácido de Lewis mediante alquilación de Friedel-Crafts a un fenol. Así, los compuestos según el documento EP 2762506 A1 tienen un contenido en halógeno esencialmente más alto debido al procedimiento, que esta forma de realización preferente de acuerdo con la invención de la reacción de un poliisobuteno que lleva un doble enlace con fenol en presencia de un ácido de Lewis.

10 Preferentemente se obtienen de este modo mezclas de reacción con un contenido en halógeno, preferentemente un contenido en flúor, de no más de 70 ppm en peso, de manera especialmente preferente de no más de 50 ppm en peso, de manera muy especialmente preferente de no de 40 ppm en peso, en particular de no más de 30 ppm en peso y especialmente no más de 20 ppm en peso. Incluso es posible obtener mezclas de reacción con contenido en halógeno, preferentemente un contenido en flúor, de no más de 10 ppm en peso o incluso no más de 5 ppm en peso.

15 La producción de los productos alcoxilados se realiza por regla general mediante reacción de los fenoles libres con el epóxido respectivo en la estequiometría deseada en presencia de un catalizador, por ejemplo de un hidróxido, óxido, carbonato o hidrogenocarbonato alcalino o alcalinotérreo, preferentemente un hidróxido alcalino, de manera especialmente preferente de hidróxido de potasio. Se pueden encontrar posibles formas de realización en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4ª edición, 1979, Thieme Verlag Stuttgart, ed. Heinz Kropf, tomo 6/1a, parte 1, páginas 373 a 385. Una forma de realización preferente se encuentra en el documento WO 02/059237 A2, allí especialmente de la página 9, línea 12 hasta página 10, línea 21, lo que es parte de la presente divulgación por el presente documento mediante referencia.

20 La producción de los productos alcoxilados puede realizarse también con ayuda de compuestos de cianuro de metal múltiple, a menudo también denominados catalizadores DMC, que se conocen desde hace mucho tiempo y están ampliamente descritos en la bibliografía, por ejemplo, en los documentos US 3.278.457 y US 5.783.513.

25 Los catalizadores DMC generalmente se producen haciendo reaccionar una sal metálica con un compuesto de cianometalato. Para mejorar las propiedades de los catalizadores DMC, es habitual añadir ligandos orgánicos durante y/o después de la reacción. Una descripción de la producción de catalizadores DMC se encuentra, por ejemplo, en el documento US-A 3.278.457.

Los catalizadores DMC típicos presentan la siguiente fórmula general:



en la que

M^1 significa un ion metálico, seleccionado del grupo que contiene Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , Pd^{2+}

40 M^2 significa un ion metálico, seleccionado del grupo que contiene Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

y M^1 y M^2 son iguales o diferentes,

45 X es un anión, seleccionado del grupo que contiene haluro, hidróxido, sulfato, sulfato de hidrógeno, carbonato, hidrogenocarbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato o nitrito (NO_2^-) o una mezcla de dos o más de los aniones mencionados anteriormente o una mezcla de uno o más de los aniones mencionados anteriormente con una de las especies no cargadas seleccionadas de CO , H_2O y NO ,

Y es un anión diferente de X , seleccionado del grupo que contiene haluro, sulfato, sulfato de hidrógeno, disulfato, sulfito, sulfonato (= RSO_3^- con R = alquilo C_1-C_{20} , arilo C_6-C_{12} , alquilarilo C_1-C_{20}), carbonato, hidrogenocarbonato,

cianuro, tiocianato, isocianato, isotiocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrito, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, difosfato, borato, tetraborato, perclorato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, tetrafenilborato,

L es un ligando miscible con agua, seleccionado del grupo que contiene alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, nitrilos, y sulfuros o sus mezclas,

5 P es un aditivo orgánico, seleccionado del grupo que contiene poliéteres, poliésteres, policarbonatos, éster de polialquilenglicol sorbitano, polialquilenglicolglicidiléter, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(acrilamida-co-ácido maleico), poliacrilonitrilo, poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetil éter, poliviniletil éter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímero de ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos de superficie activa y de superficie límite activa iónicos, ácidos biliareos o sus sales, ésteres o amidas, ésteres de ácidos carboxílicos de alcoholes polihidroxilados y glucósidos.

así como

a, b, d, g, n, r, s, j, k y t son números enteros o fraccionarios mayores que cero,

15 e, f, h y z son números enteros o fraccionarios mayores o iguales a cero, en el que

a, b, d, g, n, j, k y r así como s y t se seleccionan de modo que se garantice la neutralidad eléctrica,

M³ significa hidrógeno o un metal alcalino o alcalinotérreo, así como

20 M⁴ significa iones de metal alcalino o un ion amonio (NH₄⁺) o ion alquilamonio (R₄N⁺, R₃NH⁺, R₂NH₂⁺, RNH₃⁺ con R = alquilo C1-C20).

En una forma de realización especialmente preferente de la invención, M¹ es Zn²⁺ y M² es Co³⁺ o Co²⁺.

Los metales M¹ y M² son en particular iguales cuando éstos son cobalto, manganeso o hierro.

25 En una forma de realización preferente, la alcoxilación tiene lugar de modo que el fenol que lleva grupos poliisobuteno se hace reaccionar con un óxido de alquileo, preferentemente seleccionado del grupo que está compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno y mezclas de los mismos, en presencia de bases fuertes, preferentemente sales alcalinas y alcalinotérreas de alcoholes C₁-C₄, hidróxidos alcalinos e hidróxidos alcalinotérreos, ácidos de Brønsted o ácidos de Lewis, como AlCl₃, BF₃ etc. Se prefieren las sales alcalinas y alcalinotérreas de alcoholes C₁-C₄, hidróxidos alcalinos e hidróxidos alcalinotérreos, de manera especialmente preferente metanolato de sodio, metanolato de potasio, *terc*-butanolato de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, de manera muy especialmente preferente *terc*-butanolato de potasio e hidróxido de potasio. La cantidad de uso de catalizadores se encuentra generalmente en un intervalo de aproximadamente el 0,01 al 1 % en peso, en particular del 0,05 al 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los productos de partida.

35 La alcoxilación se lleva a cabo preferentemente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 70 a 200 °C, preferentemente de aproximadamente 100 a 160 °C. La presión se encuentra preferentemente entre la presión ambiente y 150 bar, en particular en el intervalo de 3 a 30 bar. Si se desea, el óxido de alquileo puede contener una mezcla de gas inerte, por ejemplo de aproximadamente el 5 al 60 %.

El producto de reacción puede procesarse según procedimientos habituales, conocidos por el experto, tal como por ejemplo mediante desgasificación de constituyentes volátiles a vacío o mediante separación por destilación con un gas inerte en las condiciones y dado el caso mediante filtración.

40 El catalizador también puede separarse mediante un tratamiento del producto con silicatos de magnesio (por ejemplo Ambosol®) y posterior filtración.

45 Los restos del catalizador pueden permanecer en el producto obtenido, o pueden neutralizarse con un ácido, preferentemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido acético, pudiéndose separar las sales a continuación preferentemente mediante, por ejemplo, un lavado o mediante un intercambiador de iones. Dado el caso puede realizarse una neutralización parcial y el producto puede usarse posteriormente sin otra separación de las sales.

La reacción con carbonatos de alquileo, preferentemente carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-propileno y carbonato de 1,2-propileno, se realiza por regla general en una estequiometría de 1 a 2 moles de carbonato: 1 mol de fenol, preferentemente 1,05 - 1,8: 1, de manera especialmente preferente 1,1 - 1,7:1, de manera muy especialmente preferente 1,2 - 1,5:1 mol/mol.

50 Como catalizadores para la reacción con carbonatos de alquileo pueden usarse sales inorgánicas, aminas terciarias, trifenilfosfina, hidruro de litio y estannatos orgánicos.

La sal inorgánica presenta preferentemente al menos un anión seleccionado del grupo que está compuesto por

- carbonato (CO_3^{2-}), óxido (O^{2-}), hidróxido (OH^-), hidrogenocarbonato (HCO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}), hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) y dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-). Se prefieren óxidos, hidróxido y fosfato o mezclas de los mismos, prefiriéndose especialmente fosfato. La sal inorgánica presenta preferentemente al menos un catión seleccionado del grupo que está compuesto por metales alcalinos, metales alcalinotérreos, tetraalquilamonio, amonio, cerio, hierro, manganeso, cromo, molibdeno, cobalto, níquel o cinc. Se prefieren metales alcalinos y alcalinotérreos y se prefieren especialmente litio, sodio, potasio o calcio. Las sales inorgánicas especialmente preferentes, incluidos sus hidratos, son LiOH , Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 y CaO , prefiriéndose muy especialmente K_3PO_4 .
- Son concebibles, aunque menos preferentes haluros de tetraalquilamonio, preferentemente haluros de tetra-alquil C_1 - C_{20} -amonio y de manera especialmente preferente haluros de tetra-alquil C_1 - C_4 -amonio, entre los haluros preferentemente cloruros, bromuros y yoduros, de manera especialmente preferente cloruros o bromuros, y de manera muy especialmente preferente cloruros, y preferentemente aminas terciarias tal como trietilamina y 2-metilimidazol, de manera muy especialmente preferente 2-metilimidazol.
- Puede ser ventajoso dejar el catalizador en la mezcla de reacción una vez finalizada la reacción y usarlo en la reacción posterior, véase a continuación.
- Sin embargo, también es posible eliminar el catalizador de la mezcla de reacción, por ejemplo mediante una extracción acuosa de la mezcla de reacción o mediante filtración. El lavado puede realizarse, por ejemplo, en un recipiente agitador o en otro aparato convencional, por ejemplo en una columna o en un aparato mezclador-decantador.
- Desde el punto de vista técnico de procedimientos pueden usarse para un lavado en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de extracción y lavado en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se han descrito en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª ed., 1999 Electronic Release, capítulo "Liquid - Liquid Extraction - Apparatus". Por ejemplo, éstos pueden ser extracciones de una o varias etapas, preferentemente extracciones de una sola etapa así como extracciones en modo de corriente directa o contracorriente.
- Una separación del catalizador heterogéneo se realiza por regla general mediante filtración, electrofiltración, absorción, centrifugación o decantación, preferentemente mediante filtración. El catalizador heterogéneo separado puede usarse a continuación para otras reacciones.
- La filtración puede realizarse, por ejemplo, con un filtro de succión a presión. Desde el punto de vista técnico de procedimientos pueden usarse para una filtración en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de filtración en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se han descrito en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª ed., 2013 Electronic Release, capítulo: Filtration, 1. Fundamentals und Filtration 2. Equipment. Por ejemplo, estos pueden ser filtros de vela, filtros prensa, filtro de placa de presión, filtros de bolsa o filtros de tambor. Se usan preferentemente filtros de vela o filtros de placa de presión.
- La filtración puede realizarse con o sin coadyuvante de filtración. Los coadyuvantes de filtración adecuados son coadyuvantes de filtración a base de tierra de diatomeas, perlita y celulosa.
- Los expertos conocen centrifugas y también separadores adecuados. Desde el punto de vista técnico de procedimientos pueden usarse para una centrifugación en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de centrifugación en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se han descrito en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª ed., 2013 Electronic Release, capítulo: Centrifuges, Filtering und Centrifuges, Sedimenting.
- La reacción se realiza por regla general a una temperatura de 70 a 200 °C, especialmente de 100 a 190 y de manera muy especialmente preferente 150 a 170 °C.
- También es posible aumentar la temperatura de reacción en el transcurso de la reacción para acelerar la descarboxilación después de realizar la apertura de anillo del carbonato.
- La reacción se finaliza por regla general en el intervalo de 24 horas, preferentemente en el intervalo de 1 a 20 horas, de manera especialmente preferente en de 2 a 16 horas, de manera muy especialmente preferente de 3 a 12 horas.
- La reacción puede realizarse sin disolvente o en presencia de uno de este tipo, por ejemplo éteres, cetonas o hidrocarburos, preferentemente sin disolvente.
- Entre los hidrocarburos se prefieren los disolventes aromáticos con un intervalo de ebullición superior a la temperatura de reacción a la presión aplicada en cada caso. Ejemplos de éstos son aquellos que comprenden predominantemente hidrocarburos C_7 a C_{14} aromáticos y pueden comprender un intervalo de ebullición de 110 a 300 °C, prefiriéndose especialmente tolueno, *o*-, *m*- o *p*-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftaleno y mezclas que contienen tales.
- Otros ejemplos son las marcas Solvesso® de la empresa ExxonMobil Chemical, especialmente Solvesso® 100 (n.º CAS 64742-95-6, predominantemente compuestos aromáticos C_9 y C_{10} , intervalo de ebullición aprox. 154 - 178 °C), 150 (intervalo de ebullición aprox. 182 - 207 °C) y 200 (n.º CAS 64742-94-5), así como las marcas ShellSol® de la empresa Shell, Caromax® (por ejemplo Caromax® 18) de la empresa Petrochem Carless e Hydrosol de la empresa

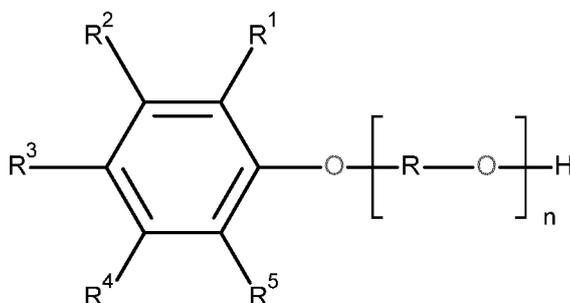
5 DHC (por ejemplo como Hydrosol® A 170). Mezclas de hidrocarburos de parafinas, cicloparafinas y los compuestos aromáticos pueden obtenerse en el comercio con las denominaciones Kristallöl (por ejemplo, Kristallöl 30, intervalo de ebullición de aproximadamente 158 - 198 °C o Kristallöl 60: n.º CAS 64742-82-1), alcohol blanco (por ejemplo, también n.º CAS 64742-82-1) o disolvente nafta (ligero: intervalo de ebullición de aproximadamente 155 - 180 °C, pesado: intervalo de ebullición de aproximadamente 225 - 300 °C). El contenido en compuestos aromáticos de tales mezclas de hidrocarburos asciende por regla general a más del 90 % en peso, preferentemente a más del 95, de manera especialmente preferente a más del 98 y de manera muy especialmente preferente a más del 99 % en peso. Puede ser práctico usar mezclas de hidrocarburos con un contenido especialmente reducido de naftaleno.

10 Una forma de realización preferente de la presente invención describe hacer reaccionar el fenol libre en primer lugar con un carbonato, preferentemente carbonato de etileno, y a continuación hacer reaccionar el producto de reacción así obtenido, que lleva un grupo -ROH con un óxido de alquileo o mezcla de óxido de alquileo, hasta que se haya conseguido el número n deseado en la unidad estructural $[-RO-]_n$.

Esto tiene la ventaja de que se obtiene una distribución de peso molecular más estrecha.

15 Otra ventaja consiste en que tales productos son accesibles, en los que puede diferenciarse en la unidad estructural $[-RO-]_n$ la primera unidad estructural $[-RO-]$ de la segunda a la n-ésima unidad estructural $[-RO-]$.

La esterificación con ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico o anhídrido maleico o transesterificación con ésteres de ácido (met)acrílico, ésteres de ácido crotonico, ésteres de ácido fumárico o ésteres de ácido maleico del fenol alcoxilado de fórmula



20 se realiza por regla general tal como sigue:

Para ello se hacen reaccionar el fenol alcoxilado y el ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico o anhídrido maleico en una proporción molar de ácido con respecto a fenol de por regla general al menos 1 : 1, preferentemente al menos 1,05:1, de manera especialmente preferente al menos 1,1:1, de manera muy especialmente preferente al menos 1,25:1 y en particular al menos 1,5:1. Por lo general, se requiere una relación molar de no más de 5:1, preferentemente no más de 4:1, de manera especialmente preferente no más de 3:1 y de manera muy especialmente preferente no más de 2:1.

25

Los catalizadores de esterificación que pueden usarse son ácido sulfúrico, ácidos aril o alquilsulfónicos o mezclas de los mismos. Ejemplos de ácidos arilsulfónicos son ácido bencenosulfónico, ácido para-toluenosulfónico o ácido dodecilsulfónico, Ejemplos de ácidos alquilsulfónicos son ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico o ácido trifluorometanosulfónico. También pueden usarse intercambiadores de iones fuertemente ácidos o zeolitas como catalizadores de esterificación. Se prefieren ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos, de manera especialmente preferente ácido metanosulfónico y ácido para-toluenosulfónico.

30

Estos se usan por regla general en una cantidad del 0,1 - 5 % en peso, con respecto a la mezcla de esterificación, preferentemente 0,5 - 5, de manera especialmente preferente 1 - 4 y de manera muy especialmente preferente 2 - 4 % en peso.

35

En caso necesario, el catalizador de esterificación puede eliminarse de la mezcla de reacción con ayuda de un intercambiador de iones. El intercambiador de iones puede agregarse a este respecto directamente a la mezcla de reacción y a continuación puede separarse por filtración o la mezcla de reacción puede conducirse a través de un apilamiento de intercambiador de iones.

40 El catalizador de esterificación se deja preferentemente en la mezcla de reacción. Sin embargo, si en el caso del catalizador se trata de un intercambiador de iones, entonces preferentemente se separa éste, por ejemplo mediante filtración.

Preferentemente se añade a la esterificación o transesterificación un inhibidor de polimerización en sí conocido en una cantidad total del 0,01 - 5 % en peso, con respecto a la mezcla de esterificación, preferentemente 0,02 - 3, de manera especialmente preferente del 0,05 - 2 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,1 al 1 y en particular del 0,3 al 1 % en peso.

45

Ejemplos de tales inhibidores de polimerización se mencionan, por ejemplo, en el documento WO 2005/082828 A1, allí especialmente de la página 15, línea 27 hasta página 19, línea 18, lo que es parte de la presente divulgación por el presente documento mediante referencia.

5 Para la actividad de los inhibidores de polimerización, puede resultar ventajoso conducir un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire o aire con bajo contenido en oxígeno, por encima de o preferentemente a través de la mezcla de reacción.

El agua de reacción formada durante la reacción puede separarse por destilación durante o después de la esterificación, pudiéndose fomentar este proceso por un disolvente que forma un azeótropo con agua.

10 Como disolvente para la eliminación azeotrópica del agua de reacción, en caso deseado, son adecuados sobre todo hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos o mezclas de los mismos.

Preferentemente se usan n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno o xileno. Se prefieren particularmente ciclohexano, metilciclohexano y tolueno.

Se prefiere la realización de la esterificación en presencia de un disolvente.

15 La cantidad usada de disolvente asciende a del 10 - 200 % en peso, preferentemente del 20 - 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 30 al 100 % en peso, con respecto a la suma de fenol y ácido.

Si el agua contenida en la mezcla de reacción no se elimina por medio de un disolvente formador de azeótropos, entonces es posible Separar ésta por medio de separación por destilación con un gas inerte, preferentemente un gas que contenga oxígeno, de manera especialmente preferente con aire o aire con bajo contenido en oxígeno.

20 La temperatura de reacción de la esterificación se encuentra generalmente a 40 - 160 °C, preferentemente 60 - 140 °C y de manera especialmente preferente 80 - 120 °C. La temperatura puede permanecer igual o aumentar en el transcurso de la reacción, preferentemente se incrementa ésta en el transcurso de la reacción. En este caso, la temperatura final de la esterificación es 5 - 30 °C más alta que la temperatura inicial.

En el caso de que se use un disolvente, entonces puede separarse éste por destilación de la mezcla de reacción tras finalizar la reacción.

25 La mezcla de reacción se trata dado el caso en un aparato de lavado con agua o una solución al 5-30 % en peso, preferentemente al 5-20, de manera especialmente preferente al 5-15 % en peso de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio, sulfato de sodio o sulfato de aluminio, preferentemente solución de cloruro de sodio.

La relación de cantidad de mezcla de reacción:líquido de lavado asciende por regla general a 1:0,1-1, preferentemente 1: 0,2-0,8, de manera especialmente preferente 1:0,3-0,7.

30 El lavado puede realizarse, por ejemplo, en un recipiente agitador o en otro aparato convencional, por ejemplo en una columna o aparato mezclador-decantador. Desde el punto de vista técnico de procedimientos pueden usarse para un lavado en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de extracción y lavado en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se han descrito en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª ed., 1999 Electronic Release, capítulo: Liquid - Liquid Extraction - Apparatus. Por ejemplo, éstos pueden ser extracciones
35 de una o varias etapas, preferentemente extracciones de una sola etapa, así como aquellos en modo de corriente directa o contracorriente.

El prelavado se usa preferentemente cuando se usan (conjuntamente) sales de metal, preferentemente cobre o sales de cobre como inhibidores.

40 La fase orgánica del prelavado, que todavía contiene pequeñas cantidades de catalizador y la cantidad principal de ácido (met)acrílico en exceso, se neutraliza con una solución acuosa al 5-25, preferentemente al 5-20, de manera especialmente preferente al 5-15 % en peso de una base, tal como por ejemplo solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, hidróxido de calcio, agua amoniacal o carbonato de potasio, a la que pueden añadirse dado el caso el 5-15 % en peso de cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio o sulfato de amonio, preferentemente con solución de hidróxido de
45 sodio o solución de hidróxido de sodio-cloruro de sodio.

La adición de la base se realiza de manera que la temperatura en el aparato no supere los 35 °C, preferentemente asciende a entre 20 y 35 °C y el valor de pH asciende a 10-14. La disipación del calor de neutralización se realiza dado el caso mediante enfriamiento del recipiente con ayuda de serpentines de enfriamiento internos o por medio de un enfriamiento de doble pared. La relación de cantidad de mezcla de reacción:líquido de neutralización asciende por
50 regla general a 1:0,1-1, preferentemente 1:0,2-0,8, de manera especialmente preferente 1:0,3-0,7.

Con respecto al aparato se aplica lo dicho anteriormente.

Opcionalmente puede ser ventajoso un nuevo lavado para la separación de trazas de base o sal de la mezcla de

reacción neutralizada, que puede realizarse de manera análoga al prelavado.

Como alternativa, la mezcla de reacción puede procesarse mediante adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 20-50 %, preferentemente al 25-35 %, de manera especialmente preferente al 30 % y posterior adición de una sustancia mineral, que absorbe agua y filtración, de manera que se separan el exceso de ácido así como el catalizador.

5 Por ejemplo pueden usarse silicatos estratificados que contienen montmorillonita, tal como bentonita o aluminosilicatos (Ambosol®).

En una forma de realización adicional, la esterificación puede realizarse mediante reacción del alcohol con anhídrido (met)acrílico, preferentemente en presencia de al menos un catalizador básico.

10 Se prefieren aquellos catalizadores que presentan un valor pK_B de no más de 11,0, preferentemente de no más de 7,0 y de manera especialmente preferente de no más de 3,0.

En principio, son adecuadas todas las bases tal como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos así como sales inorgánicas. Los hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos pueden usarse tanto de manera sólida como también disueltos en disolventes, por ejemplo, como soluciones acuosas.

15 La sal inorgánica presenta preferentemente al menos un anión seleccionado del grupo que está compuesto por carbonato (CO_3^{2-}), óxido (O^{2-}), hidróxido (OH^-), hidrogenocarbonato (HCO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}), hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) y dihidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$). Se prefieren óxidos, hidróxido y fosfato o mezclas de los mismos, prefiriéndose especialmente fosfato. La sal inorgánica presenta preferentemente al menos un catión seleccionado del grupo que está compuesto por metales alcalinos, metales alcalinotérreos, tetraalquilamonio, amonio, cerio, hierro, manganeso, cromo, molibdeno, cobalto, níquel o cinc. Se prefieren metales alcalinos y alcalinotérreos y se prefieren especialmente

20 litio, sodio, potasio o calcio. Las sales inorgánicas especialmente preferentes, incluidos sus hidratos, son LiOH, NaOH, KOH, Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 y CaO, prefiriéndose muy especialmente NaOH, K_2CO_3 y K_3PO_4 .

25 En una forma de realización alternativa, la preparación del compuesto de fórmula (I) también puede realizarse mediante una transesterificación en lugar de una esterificación. Para ello se usa en lugar de un ácido libre preferentemente un éster alquílico C_1-C_4 del ácido, o sea un éster metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, sec-butílico, isobutílico o *terc*-butílico, preferentemente un éster metílico, etílico o n-butílico, de manera especialmente preferente un éster metílico o etílico y de manera muy especialmente preferente un éster metílico.

30 Como catalizadores para la preparación de ésteres de ácido (met)acrílico mediante transesterificación pueden usarse, por ejemplo, alcoholatos de titanio, cuyos grupos alquilo representan restos alquilo $C_1 - C_4$, por ejemplo, titanato de tetrametilo, tetraetilo, tetraisopropilo, tetrapropilo, tetraisobutilo y tetrabutilo (véanse, por ejemplo, los documentos EP-B1 298 867, EP-A2 960 877). Además, como catalizadores se proponen entre otros fenolatos de titanio (documento DE-OS 200 86 18), compuestos de quelatos metálicos de por ejemplo hafnio, titanio, zirconio o calcio, alcoholatos alcalinos y de magnesio, compuestos orgánicos de estaño, tal como por ejemplo óxido de dimetilestaño, óxido de dibutilestaño u óxido de difenilestaño, o sales inorgánicas.

35 Otros catalizadores que contienen estaño adecuados son compuestos que contienen Sn (IV), tal como por ejemplo dicloruro de dialquilestaño, óxido de dialquilestaño, diacetato de dialquilestaño, óxido de bis(trialquilestaño), óxido de bis(dibutilcloroestaño), por ejemplo, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dimetilestaño y óxido de dibutilestaño. Los catalizadores que contienen cloruro pueden usarse junto con alcoholatos, por ejemplo con metilato de sodio.

40 La sal inorgánica presenta preferentemente al menos un anión seleccionado del grupo que está compuesto por carbonato (CO_3^{2-}), óxido (O^{2-}), hidróxido (OH^-), hidrogenocarbonato (HCO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}), hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) y dihidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$). Se prefieren óxidos, hidróxido y fosfato o mezclas de los mismos, prefiriéndose especialmente fosfato. La sal inorgánica presenta preferentemente al menos un catión seleccionado del grupo que está compuesto por metales alcalinos, metales alcalinotérreos, tetraalquilamonio, amonio, cerio, hierro, manganeso, cromo, molibdeno, cobalto, níquel o cinc. Se prefieren metales alcalinos y alcalinotérreos y se prefieren especialmente

45 litio, sodio, potasio o calcio. Las sales inorgánicas especialmente preferentes, incluidos sus hidratos, son LiOH, Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 y CaO, prefiriéndose muy especialmente K_3PO_4 .

50 Son especialmente adecuados los catalizadores heterogéneos o los catalizadores homogéneos, que pueden convertirse en residuos heterogéneos tal como se describen en los procedimientos de transesterificación, por ejemplo, en el documento DE 2 317 226 A1, DE 10 2004 036 930 A1 y WO2009/080380. Los catalizadores o residuos de los catalizadores se separan por regla general mediante filtración, electrofiltración, absorción, centrifugación o decantación.

Para la preparación de los compuestos de fórmula (I) pueden usarse todos los catalizadores de transesterificación descritos en el estado de la técnica, preferentemente sales inorgánicas, incluidos sus hidratos: LiOH, Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 y CaO.

55 La reacción de transesterificación se realiza generalmente a una temperatura de 60 a 140 °C, preferentemente de 70 a 110 °C. A este respecto se separa por destilación de manera continua un azeótropo de agente arrastrador y alcohol.

Los agentes arrastradores adecuados, que forman con alcoholes C₁-C₄ una mezcla de ebullición azeotrópica son en primer lugar los propios ésteres alquílicos C₁-C₄ correspondientes. Como agentes arrastradores separados son adecuados entre otros ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, hexanos y heptanos y mezclas de los mismos. Se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de etilo así como mezclas de éstos con n-heptano y ciclohexano. En este sentido, el término agente arrastrador comprende el propio producto de partida así como dado el caso un disolvente separado usado adicionalmente.

En una forma de realización preferente, no se usa ningún disolvente separado como agente arrastrador. En este caso, el propio producto de partida (met)acrilato de alquilo actúa como agente arrastrador.

A continuación, el agente arrastrador puede complementarse a continuación de nuevo en el reactor. Para ello, la mezcla azeotrópica de alcohol y agente arrastrador se separa por destilación en una forma de realización preferente a través de una columna adecuada, se agita en un recipiente de mezclado con agua y luego se transfiere a un separador de fases, donde se disuelve el alcohol, generalmente metanol o etanol, en agua y se deposita la fase orgánica como capa superior. La fase orgánica se alimenta de nuevo preferentemente a través de la cabeza de la columna a la mezcla de reacción y con ello se conduce en el circuito hasta obtener bajas pérdidas. Como alternativa, sin embargo, también puede añadirse un nuevo agente arrastrador y puede realizarse un procesamiento de la mezcla de agente arrastrador-alcohol en una etapa separada, o puede prescindirse de la complementación del agente arrastrador total o parcialmente.

En general, el (met)acrilato de alquilo se usa en un exceso estequiométrico. El exceso de (met)acrilato de metilo por grupo hidroxilo a esterificar asciende preferentemente a de 0,1 a 100 equivalentes, de manera especialmente preferente de 3 a 50 equivalentes, en particular de 10 a 40 equivalentes.

El catalizador se usa en una concentración del 2-20 % en mol con respecto a la cantidad de alcohol, preferentemente en una concentración del 3 al 10 % en mol.

La transesterificación puede realizarse con presión atmosférica, pero también con sobrepresión o vacío parcial. En general se realiza ésta con de 300 a 1000 mbar, preferentemente con 800-1000 mbar (presión atmosférica = 1000 mbar). El tiempo de reacción asciende generalmente a de 1 h a 24 horas, preferentemente de 3 a 18 horas, de manera especialmente preferente a de 6 a 12 horas. La transesterificación puede realizarse de forma continua, por ejemplo en una cascada de recipientes agitadores o de manera discontinua.

La reacción puede realizarse en todos los reactores adecuados para tal reacción. Tales reactores son conocidos por el experto. La reacción se realiza preferentemente en un reactor de recipientes agitadores.

Para el mezclado de la mezcla de reacción pueden usarse procedimientos discrecionales tales como, por ejemplo, dispositivos de agitación. El mezclado puede realizarse también mediante alimentación de un gas, preferentemente un gas que contiene oxígeno.

La eliminación del alcohol formado, generalmente metanol o etanol, se realiza de manera continua o progresiva de manera conocida en sí mediante destilación azeotrópica en presencia de un agente arrastrador. Adicionalmente puede separarse metanol también mediante destilación estabilizadora con un gas.

En una forma de realización preferente se separa el alcohol del azeótropo eliminado por destilación del agente arrastrador y alcohol mediante lavado con agua y el agente arrastrador se reconduce al recipiente de reacción.

Tras finalizar la reacción, el catalizador puede separarse del producto mediante los procesos de separación ya descritos, extracción o filtración, y el agente arrastrador puede separarse por destilación.

Una forma de realización preferente de la presente invención describe entre la reacción del fenol libre con carbonato y/u óxido de alquileo y la esterificación o transesterificación, no realizar ninguna etapa de trabajo, tal como por ejemplo extracción o filtración.

Otra forma de realización preferente de la presente invención describe usar el mismo catalizador para la reacción del fenol libre con carbonato y/u óxido de alquileo y la esterificación o transesterificación, de manera especialmente preferente para la reacción del fenol libre con carbonato y posterior transesterificación o reacción con anhídrido (met)acrílico.

Esto es en particular ventajoso cuando los catalizadores usados de la reacción del fenol libre con carbonato y/u óxido de alquileo y los catalizadores de la esterificación o transesterificación interactúan negativamente entre sí, por ejemplo ácidos y bases.

Es ventajoso realizar la reacción del fenol libre con el carbonato con catálisis de un haluro de tetraalquilamonio, EDTA o de una amina *terciaria*, tal como, por ejemplo, trietilamina, 2-metilimidazol y la transesterificación tal como se ha descrito ya con más detalle anteriormente.

También es ventajoso realizar la reacción del fenol libre con el carbonato con catálisis de un haluro de tetraalquilamonio o EDTA y la esterificación en presencia de un ácido tal como se ha descrito ya con más detalle anteriormente.

También es ventajoso realizar la reacción del fenol libre con el carbonato con catálisis de un haluro de tetraalquilamonio, EDTA o de una amina *terciaria*, tal como, por ejemplo, trietilamina, 2-metilimidazol y la transesterificación con anhídrido (met)acrílico tal como se ha descrito ya con más detalle anteriormente.

5 Es particularmente ventajoso realizar tanto la reacción del fenol libre con el carbonato como también la transesterificación o la esterificación con anhídrido (met)acrílico con catálisis de una sal inorgánica tal como se ha descrito ya con más detalle anteriormente.

En este caso, una ventaja especial es también la simple separación del catalizador mediante filtración tras realizar las dos etapas de reacción.

10 Es igualmente ventajoso realizar tanto la reacción del fenol libre con el carbonato como también la transesterificación con catálisis de los siguientes catalizadores: haluros, hidróxidos, óxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos o fosfatos alcalinos, alcalinotérreos, de tetraalquilamonio.

Una ventaja de esta conducción de procedimiento describe que en este caso puede prescindirse de la separación del catalizador del fenol alcoxilado, pero esto solo puede realizarse en la etapa del compuesto de fórmula (I).

15 Otro objeto de la presente invención son polímeros, que contienen al menos un compuesto (A) en forma introducida de manera polimerizada.

En el caso de estos polímeros puede tratarse, en una forma de realización preferente, de homopolímeros, que contienen exclusivamente compuestos de fórmula (I) en forma introducida de manera polimerizada, o en otra forma de realización igualmente preferente de copolímeros, que además de al menos un compuesto de fórmula (I) también contienen al menos otro monómero (B), seleccionado del grupo que está compuesto por

20 (B1) otros (met)acrilatos distintos de (A),

(B2) derivados de ácido fumárico y maleico,

(B3) alquilviniléteres

(B4) estireno y α -metilestireno

(B5) acrilonitrilo

25 (B6) alcanosatos de vinilo y

(B7) (met)acrilamidas.

En el caso de los monómeros (B1) se trata de ácido acrílico, ácido metacrílico y otros (met)acrilatos distintos de (A), preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilatos de cicloalquilo, (met)acrilatos de alquilo y (met)acrilatos de monoéteres de polialquilenglicol.

30 Los (met)acrilatos de cicloalquilo preferentes son (met)acrilatos de cicloalquilo, cuyo resto cicloalquilo se forma por un anillo de tres a doce miembros, preferentemente un anillo de cinco a doce miembros y de manera especialmente preferente un anillo de cinco o seis miembros.

35 En particular se prefieren (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de ciclooctilo y (met)acrilato de ciclododecilo, de manera especialmente preferente (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de ciclododecilo, de manera muy especialmente preferente (met)acrilato de ciclopentilo y (met)acrilato de ciclohexilo y en particular (met)acrilato de ciclohexilo, prefiriéndose los acrilatos en cada caso frente a los metacrilatos.

Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo son (met)acrilatos de alquilo, cuyo resto alquilo comprende de uno a 20 átomos de carbono, preferentemente de uno a 12 y de manera especialmente preferente de uno a 8.

40 En particular se prefieren (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de iso-propilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-dodecilo, (met)acrilato de n-tetradecilo, (met)acrilato de n-hexadecilo, (met)acrilato de n-heptadecilo, (met)acrilato de n-octadecilo, (met)acrilato de n-eicosilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y (met)acrilato de 2-propilheptilo, prefiriéndose especialmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, *terc*-(met)acrilato de butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, prefiriéndose muy especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *terc*-butilo y acrilato de 2-etilhexilo y de manera muy especialmente preferente acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

45 Ejemplos de (met)acrilatos de oligo- y polialquilenglicol monoéteres son (met)acrilatos de oligo- y polietilenglicol monoalquiléteres, preferentemente los feniléteres, metiléteres o n-butiléteres, de manera especialmente preferente los metiléteres o n-butiléteres, y de manera muy especialmente preferente los metiléteres.

50

Como derivados del ácido fumárico y maleico (B2) se mencionan ácido fumárico y maleico, así como los ésteres alquílicos C₁ a C₄ así como en el caso del ácido maleico el anhídrido maleico. Se prefieren ácido fumárico y maleico, éster metílico, etílico, *n*-butílico y 2-etilhexílico de ácido fumárico y ácido maleico así como anhídrido maleico, de manera especialmente preferente es anhídrido maleico.

- 5 En el caso de los alquilveriléteres (B3) puede tratarse preferentemente de alquilveriléteres, preferentemente alquil C₁-C₈-veriléteres, de manera especialmente preferente seleccionado del grupo que está compuesto por metilveriléter, etilveriléter, *n*-propilveriléter, *iso*-propilveriléter, *n*-butilveriléter, *sec*-butilveriléter, *iso*-butilveriléter, *terc*-butilveriléter, hexilveriléter y octilveriléter, así como mezclas de los mismos.

Como monómero (B4) se mencionan estireno y α -metilestireno, preferentemente estireno.

- 10 En el caso del monómero (B5) se trata de acrilonitrilo.

En el caso de los alcanooatos de vinilo (B6) se tratan preferentemente de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que presentan de 2 a 13 átomos de carbono, preferentemente se seleccionan del grupo que está compuesto por acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, éster vinílico de ácido neopentanoico, éster vinílico de ácido hexanoico, éster vinílico de ácido neodecanoico y éster vinílico de ácido neodecanoico, de manera especialmente preferente se seleccionan del grupo que está compuesto por acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, y neopentanoato de vinilo, se prefiere muy especialmente acetato de vinilo.

- 15 En el caso del monómero (B7) se trata preferentemente de metacrilamida y acrilamida, de manera especialmente preferente acrilamida.

En el caso del monómero (B7) se trata preferentemente de metacrilamida y acrilamida, de manera especialmente preferente acrilamida.

- 20 Se prefieren a este respecto los monómeros (B1), (B3), (B4) y (B7), de manera especialmente preferente (B1) y (B3) y de manera muy especialmente preferente (B1).

Puede ser suficiente cuando la proporción del monómero (A) en el polímero en forma introducida de manera polimerizada asciende a al menos el 1 % en peso, preferentemente a al menos el 2 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente a al menos el 8 % en peso.

- 25 La proporción del monómero (A) en el polímero en forma introducida de manera polimerizada debía ascender preferentemente a al menos el 10 % en peso, preferentemente a al menos el 20 % en peso, de manera especialmente preferente a al menos el 30 % en peso y de manera muy especialmente preferente a al menos el 50 % en peso.

La proporción del monómero (A) en el polímero en forma introducida de manera polimerizada puede ascender a hasta el 100 % en peso (homopolímero), preferentemente hasta el 95 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 90, de manera muy especialmente preferente hasta el 85 y en particular hasta el 70 % en peso.

- 30 En el caso de copolímeros pueden usarse uno o más de otro monómero aparte de (A), preferentemente uno, dos o tres, de manera especialmente preferente uno o dos y de manera muy especialmente preferente exactamente uno.

En el caso de copolímeros pueden usarse uno o más de otro monómero aparte de (A), preferentemente uno, dos o tres, de manera especialmente preferente uno o dos y de manera muy especialmente preferente exactamente uno.

- 35 Los componentes monoméricos (A) así como opcionalmente (B) pueden polimerizarse preferentemente en sustancia, en suspensión o en solución, de manera especialmente preferente en solución o en suspensión, de manera especialmente preferente en emulsión. Para ello, la reacción de polimerización se realiza por regla general con presión normal y bajo un gas protector tal como nitrógeno, pero también puede trabajarse con presiones elevadas, por ejemplo en un autoclave. Las temperaturas de polimerización se encuentran por regla general a de 50 a 250 °C, en particular a de 90 a 210 °C, sobre todo a de 120 a 180 °C, normalmente a de 140 a 160 °C. Como reactor de polimerización son adecuados en principio todos los aparatos convencionales de funcionamiento continuo o discontinuo, tal como por ejemplo recipientes agitadores, cascadas de recipientes agitadores, reactor tubular o columna de burbujas con circulación en bucle.

- 40 En el caso de la polimerización en emulsión, la polimerización se realiza preferentemente sin aplicar presión externa a temperaturas de 50 a 95 °C.

En el caso de la polimerización en emulsión, la polimerización se realiza preferentemente sin aplicar presión externa a temperaturas de 50 a 95 °C.

- 45 Habitualmente se inicia la polimerización mediante iniciadores que se descomponen por radicales, siendo adecuados para ello aire u oxígeno o peróxidos y/o hidroperóxidos inorgánicos u orgánicos así como compuestos azoicos orgánicos. Como peróxidos o hidroperóxidos orgánicos se tienen en consideración por ejemplo hidroperóxido de diisopropilbenceno, hidroperóxido de *terc*-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de di-*terc*-butilo y perisononato de *terc*-butilo. Como compuesto azoico orgánico es adecuado, por ejemplo, azobisisobutironitrilo ("AIBN"). Además del peróxido de hidrógeno, también pueden mencionarse los peroxodisulfatos, especialmente peroxodisulfatos de sodio.

- 50 También son concebibles pares redox de los peróxidos o hidroperóxidos anteriores con disulfitos, el aducto de un disulfito y acetona, preferentemente bisulfito de acetona o Rongalit® C.

También son concebibles pares redox de los peróxidos o hidroperóxidos anteriores con disulfitos, el aducto de un disulfito y acetona, preferentemente bisulfito de acetona o Rongalit® C.

Además, en la polimerización pueden usarse de manera conjunta agentes reguladores adecuados tal como aldehídos o cetonas alifáticos o también hidrógeno.

- 5 En el caso de que se usen de manera conjunta disolventes o agentes de suspensión en la polimerización, se tienen en consideración para ello líquidos inertes habituales tal como hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno, xilenos o mezclas de hidrocarburos técnicos correspondientes como Solvesso® o disolvente nafta, así como hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos y mezclas de hidrocarburos, tal como por ejemplo pentano, hexanos, heptanos, éter de petróleo, ligroína, ciclohexano, metilciclohexano y decalina.
- En una forma de realización preferente, la polimerización se realiza por medio de polimerización en emulsión, de manera especialmente preferente por medio de polimerización en miniemulsión.
- 10 En una forma de realización preferente, la polimerización en miniemulsión se realiza tal como en el documento WO 2016/046195 A1, allí especialmente de la página 15, línea 31 hasta página 27, línea 32, lo que es parte de la presente divulgación por el presente documento mediante referencia.
- En este procedimiento se prepara por regla general en una primera etapa a partir de los monómeros, la cantidad necesaria de emulsionantes y/o coloide protector, dado el caso aditivo hidrófobo y agua una mezcla y a partir de ésta se genera una emulsión. Los monómeros hidrófobos se han emulsionado previamente a este respecto mediante los coadyuvantes.
- 15 Preferentemente, en una primera etapa, se prepara la fase orgánica de manera homogénea y en una segunda etapa se añade esta fase orgánica a una fase acuosa o se añade una fase acuosa a la fase orgánica así preparada.
- A continuación, mediante agitación se prepara una macroemulsión de aceite en agua. Las partículas de la macroemulsión se trituran hasta obtener un tamaño inferior a 1 µm mediante ultrasonidos y/o homogeneización a alta presión.
- 20 Preferentemente, en la emulsión así preparada, el tamaño de partícula promedio (valor medio z), medido por medio de dispersión dinámica de la luz, es generalmente <1000 nm, preferentemente <500 nm y de manera especialmente preferente 20 - 500 nm. Normalmente, el diámetro asciende a 50 - 400 nm.
- Las partículas obtenidas se determinan en su tamaño en comparación con la polimerización en emulsión clásica. Mientras que en la polimerización en emulsión clásica, el tamaño de gota es superior a 1,5 µm, especialmente asciende a de 2 a 50 µm, entonces asciende el tamaño de gota en la preparación de una miniemulsión a menos de 1000 nm.
- 25 Los monómeros presentes emulsionados en forma de gota se polimerizan a continuación mediante un iniciador.
- Para la generación de la emulsión es necesaria de acuerdo con la invención una entrada de energía de no más de 10⁸ W/m³.
- 30 Es conveniente realizar la preparación de la emulsión tan rápidamente que el tiempo de emulsión sea corto en comparación con el tiempo de reacción de los monómeros entre sí.
- Una configuración preferente del procedimiento consiste en que se produce la cantidad total de la emulsión con enfriamiento hasta temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. La preparación de la emulsión se realiza preferentemente en menos de 10 minutos. Mediante aumento de la temperatura de la emulsión con agitación se completa la conversión. Las temperaturas de reacción se encuentran entre temperatura ambiente y 120 °C, preferentemente entre 60 ° y 100 °C. En caso necesario puede aplicarse presión para mantener líquidos los componentes de bajo punto de ebullición. En general, los emulsionantes iónicos y/o no iónicos y/o coloides protectores o bien estabilizadores se usan como compuestos de superficie límite activa en la generación de emulsiones.
- 35 Una descripción detallada de coloides protectores adecuados se encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, pág. 411 a 420.
- 40 Como emulsionantes se tienen en consideración tanto emulsionantes aniónicos, catiónicos como también no iónicos. Preferentemente se usan como sustancias de superficie límite activa concomitantes exclusivamente emulsionantes cuyos pesos moleculares, a diferencia de los coloides protectores, se encuentran habitualmente por debajo de 2000 g/mol. Evidentemente, en caso del uso de mezclas de sustancias tensioactivas, los componentes individuales deben ser compatibles entre sí, lo que puede comprobarse en caso dudoso por medio de algunos ensayos previos sencillos.
- 45 Preferentemente, como sustancias de superficie límite activa se usan emulsionantes aniónicos y no iónicos. Emulsionantes concomitantes comunes son, por ejemplo, alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₈ a C₃₆), mono-, di- y tri-alquilfenoles etoxilados (grado de OE: 3 a 50, resto alquilo: C₄ a C₉), sales metálicas alcalinas de dialquilésteres de ácido sulfosuccínico, así como sales alcalinas y/o de amonio de sulfatos de alquilo (resto alquilo: C₈ a C₁₂), de alcoholes etoxilados (grado de OE: 4 a 30, C_g), de ácidos alquilsulfónicos (resto alquilo: C₁₂ a C₁₈) y de ácidos alquiarilsulfónicos (resto alquilo: C₉ a C₁₈).
- 50 También se pueden encontrar emulsionantes adecuados en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie volumen 14/1, Makromolekulare Stoffe, editorial Georg-Thieme, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.
- Los nombres comerciales de emulsionantes son, por ejemplo, Dowfax® 2 A1 de la empresa Dow, Emulan® NP 50, Emulan® OG, Disponil® FES 27, Disponil® FES 32, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 11, Disponil® SDS, Lutensol®

AT 18, Lutensol® TO 2, Lutensol® TO 3, Lutensol® TO 5, Lutensol® TO 8, Lutensol TO® 10, Nekanil® 904 S de la empresa BASF, Lumiten® 1-RA y Lumiten E 3065 de la empresa BASF, Dextrol® OC 50 de la empresa AVEBE GmbH, etc.

5 Con respecto a la cantidad de monómeros contenida en la emulsión acuosa, esta cantidad de emulsionante se encuentra generalmente en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso. Tal como se ha mencionado ya, pueden añadirse coloides protectores a los emulsionantes en el lado que sean capaces de estabilizar la distribución dispersa de la dispersión polimérica acuosa resultante finalmente. Independientemente de la cantidad de emulsionante usada, los coloides protectores pueden usarse en cantidades de hasta el 50 % en peso, por ejemplo, en cantidades del 1 al 30 % en peso, con respecto a los monómeros.

10 Como coestabilizadores como aditivo hidrófobo pueden añadirse a los monómeros sustancias en cantidades del 0,01 % en peso al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 - 1 % en peso, que presentan una solubilidad en agua de menos de 5×10^{-5} , preferentemente 5×10^{-7} g/l. Ejemplos son hidrocarburos tal como hexadecano, hidrocarburos halogenados, silanos, siloxanos, aceites hidrofóbicos (aceite de oliva), colorantes, etc. En su lugar, los poliisocianatos bloqueados también pueden asumir la función del hidrófobo.

15 En una forma de realización preferente, en primer lugar se prepara una mezcla de los monómeros, emulsionantes y/o coloides protectores, así como dado el caso aditivo hidrófobo y agua. Entonces se genera una emulsión y se calienta ésta con agitación. Tras alcanzar la temperatura de reacción requerida, se añade el iniciador a través de la fase acuosa.

20 Lógicamente, el iniciador puede añadirse sin embargo también ya en la fase oleosa de la emulsión, es decir, en la fase monomérica, antes de que se disperse o puede añadirse inmediatamente después de la preparación de la emulsión a la fase acuosa. A continuación se calienta con agitación y se polimeriza.

De manera especialmente preferente puede describirse el proceso para la preparación de una dispersión por polimerización en miniemulsión tal como sigue:

- 25 i. Mezclar los monómeros así como eventualmente añadir un codisolvente
- ii. Preparar una macroemulsión mediante la adición de la fase hidrófoba de la etapa i. en una solución de agua-emulsionante previamente mezclada
- iii. Triturar las partículas por ultrasonidos y/o homogeneización a alta presión hasta obtener tamaños de partícula inferiores a 1000 nm, preferentemente <500 nm y de manera especialmente preferente 20 - 500 nm
- iv. Iniciar una polimerización por radicales, libre de la miniemulsión de aceite en agua de la etapa iii.

30 El peso molecular promedio en masa M_w de los polímeros que pueden obtenerse así asciende por regla general a de 5000 g/mol o más, preferentemente a al menos 10.000 g/mol, de manera especialmente preferente a al menos 20.000 g/mol, de manera especialmente preferente a al menos 30.000 g/mol y en particular a al menos 50.000 g/mol, y especialmente a al menos 100.000 g/mol.

35 El límite superior del peso molecular promedio en masa M_w de los polímeros que pueden obtenerse así ascienden por regla general a hasta 1.000.000 g/mol, preferentemente hasta 700.000 y de manera especialmente preferente hasta 300.000 g/mol.

La polidispersidad M_w/M_n asciende por regla general a no es más de 5, preferentemente a no más de 4, de manera especialmente preferente a no más de 3, de manera muy especialmente preferente a no más de 2 y en particular a no más de 1,5.

40 Una ventaja especial de la polimerización en miniemulsión describe que en este sentido se consiguen pesos moleculares más altos en comparación con, por ejemplo, la polimerización en solución o en masa.

45 Los compuestos (A) que pueden obtenerse según la presente invención y los polímeros que los contienen en forma introducida de manera polimerizada se usan en la preparación de adhesivos, materias primas adhesivas, aditivos de combustible, aditivos de lubricantes, como elastómeros o como componente básico de masas obturadoras y selladoras.

Ejemplos

Analítica

50 La cromatografía de exclusión por tamaño se realizó en THF + ácido trifluoroacético al 0,1 % a 35 °C y un caudal de 1 ml/min con una combinación de columna de dado el caso una columna previa PLgel y dos columnas PLgel MIXED-B (D.i. 7,5 mm, longitud 30 cm, límite de exclusión 500-1000000 g/mol). La calibración se realizó con patrones de poliestireno estrechamente distribuidos.

Ejemplo A

Se disolvieron 1775 g de poliisobuteno (M_n 1000 g/mol) en 360 g de hexano. Se dispusieron 345 g de fenol en 180 g de tolueno en un recipiente de HWS de 4 l con un drenaje inferior y se enfriaron hasta 16 °C por medio de un termostato

de enfriamiento. Se añadieron 32,7 g de complejo de BF₃-fenol a la solución de fenol. La solución de poliisobuteno se dosificó a 16 °C en el intervalo de 5 h 30 min. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente y a continuación se interrumpió con 1 l de metanol. El procesamiento y la separación del fenol en exceso se realizó mediante dilución con hexano y extracción frente a metanol. La conversión se determinó por medio de ¹H-RMN (400 MHz en CDCl₃).

¹H-RMN (400 MHz en CDCl₃) δ (ppm) = 7,22 (m, 2H), 6,75 (m, 2H), 4,57 (s, 1H), 1,79 (s, 2H), 1,65-0,90 (CH₃ y CH₂, PIB), 0,81 (s, 6H).

Ejemplo B

Se disolvieron 1380 g de poliisobuteno (M_n 2300 g/mol) en 400 g de hexano. Se dispusieron 113 g de fenol en 200 g de tolueno en un recipiente de HWS de 4 l con un drenaje inferior bajo nitrógeno y se enfriaron hasta 19 °C por medio de un termostato de enfriamiento. Se añadieron gota a gota 15,4 g de complejo de BF₃-fenol a la solución de fenol. La solución de poliisobuteno se dosificó a 17-20 °C en el intervalo de 4 h. La mezcla de reacción se agitó durante 48 h a temperatura ambiente y a continuación se interrumpió con una mezcla de metanol/hexano (1 l/500 ml). El procesamiento y a separación del fenol en exceso se realizó mediante extracción frente a metanol. La conversión se determinó por medio de ¹H-RMN (400 MHz en CD₂Cl₂).

Ejemplo 1

La transesterificación se realizó con la introducción de aire con bajo contenido en oxígeno en un reactor con camisa doble de 4 l, equipado con un agitador de ancla, una entrada de aire con bajo contenido en oxígeno, una columna de separación y un divisor de líquidos. En este aparato se introdujeron 3383 g de una solución al 30 % de un fenol monoetoxilado, que lleva un resto poliisobuteno de acuerdo con el ejemplo 9 en metacrilato de metilo. Se añadieron 0,3 g de metilhidroquinona (MEHQ) y 14,9 g de fosfato de potasio y se calentó la mezcla de reacción con introducción de aire con bajo contenido en oxígeno (2 l/h) a una temperatura del baño de 110 °C inicialmente. Se ajustó una presión de 600 mbar (abs.) y se separó por destilación continuamente un azeótropo de metanol y metacrilato de metilo, ajustándose una temperatura del fondo de 84 a 87 °C. La relación de retorno ascendió de manera variable a de 10:1 a 20:1 (retorno: descarga). Tras finalizar la reacción se mezcló el producto con 15 g de Hyflo Super Cel® y 15 g de Ambosol® MP 25, se filtró a través de un filtro de presión a como máximo 2 bar y se concentró la mezcla de reacción a vacío. Se obtuvieron 970 g de producto. La conversión se determina en > 99 % mediante RMN TAI. El contenido en estabilizador ascendía a 130 ppm de MEHQ (determinado con HPLC). ¹H-RMN (400 MHz en CD₂Cl₂) δ (ppm) = 7,28 (m, 2H), 6,83 (m, 2H), 6,11 (m, 1H), 5,58 (m, 1H), 4,46 (m, 2H), 4,20 (m, 2H), 1,94 (s, 3H), 1,82 (s, 2H), 1,65-0,90 (CH₃ y CH₂, PIB), 0,81 (s, 6H).

El contenido en flúor (determinado por CI de combustión) ascendía a <1 ppm.

Ejemplo 2 (comparación)

La transesterificación se realizó con la introducción de aire en un reactor de camisa doble de 0,75 l, equipado con un agitador de ancla, una entrada de aire, una columna de separación y un divisor de líquidos. En este aparato se dispusieron 50 g de un fenol que lleva un resto poliisobuteno, obtenido de manera análoga al ejemplo A, y 600 g de metacrilato de metilo. Se añadieron 0,24 g de metilhidroquinona (MEHQ) y 0,75 g de fosfato de potasio y se calentó la mezcla de reacción con introducción de aire (0,3 l/h) a una temperatura del baño de 115 °C. Se ajustó una presión de 600 mbar (abs.) y se separó por destilación continuamente MMA con una proporción de metanol, ajustándose una temperatura del fondo de 85 a 86 °C. Después de 6 h se filtró la mezcla de reacción a través de un filtro de presión a como máximo 2 bar y se concentró a vacío. La conversión se determinó en el 2,5 % por medio de ¹H RMN.

Ejemplo 3

La reacción se realizó en un matraz redondo de 4 cuellos de 500 ml con calentamiento en baño de aceite, termómetro, condensador de reflujo, entrada de aire y agitador de media luna de teflón. Se dispusieron 145 g de un fenol calentado a 60 °C, monoetoxilado, que lleva un resto poliisobuteno (preparado con 2-metilimidazol como catalizador de acuerdo con el ejemplo 9) así como 33 mg de *tert*-butil hidroxitolueno a una temperatura del baño de 80 °C. Con la introducción de aire (aprox. 0,3 l/h) se añadieron a una temperatura del baño de 95 °C 18,9 g de anhídrido metacrílico (al 94 %, estabilizado con Topanol® A) y se elevó la temperatura del baño hasta 100 °C. Después de 1,33 h, se añadieron 80 mg de NaOH. Después de en total 6 h se determinó la conversión en > 90 % mediante RMN TAI. Se dosificaron posteriormente 1,6 g de anhídrido metacrílico y se dejaron reaccionar durante otras 3 h a una temperatura del baño de 100 °C. La conversión se determinó ahora en > 95 % mediante RMN TAI.

Se mezclaron 111 g del producto con 3 g de n-butanol a 60 °C y se agitó durante 1 h. La fase de producto se extrajo 3 x con en cada caso 30 ml de metanol, las fases metanólicas se separaron en cada caso y se descartaron. La fase de producto se concentró a vacío. El contenido en ácido metacrílico ascendía al 1 % en peso, ya no se encuentra anhídrido metacrílico (determinado mediante ¹H RMN).

Ejemplo 4

La reacción se realizó en un matraz redondo de 4 cuellos de 500 ml con calentamiento en baño de aceite, termómetro,

condensador de reflujo, entrada de aire y agitador de media luna de teflón. Se dispusieron 145 g de un fenol calentado a 60 °C, monoetoxilado, que lleva un resto poliisobuteno (preparado con 2-metilimidazol como catalizador de acuerdo con el ejemplo 9) así como 33 mg de *tert*-butil hidroxitolueno a una temperatura del baño de 80 °C. Con la introducción de aire (aprox. 0,3 l/h) se añadieron a una temperatura del baño de 95 °C 19,7 g de anhídrido metacrílico (al 94 %, estabilizado con Topanol® A). Después de 2,75 h se añadieron 80 mg de NaOH y se elevó la temperatura del baño hasta 100 °C. Tras en total 5,5 h se finalizó la reacción y se rellenó el producto caliente a 80 °C.

Del producto se separó por destilación ácido metacrílico a vacío a 80 °C hasta 2,2 mbar. La muestra aún contenía el 2,3 % en peso de ácido metacrílico (determinado mediante RMN). Se preparó una solución a aproximadamente el 50 % en tolueno. La solución se ajustó a un pH > 12 con NaOH acuoso al 32 % y se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Se añadieron 10 g de Bentonite® y 10 g de Hyflo Super Cel®. A continuación se filtró a través de un filtro de presión a como máximo 2 bar y se concentró el producto a vacío. La conversión se determinó en > 95 % mediante RMN TAI. El contenido en ácido metacrílico ascendía a <0,25 % en peso, ya no se encuentra anhídrido metacrílico (determinado mediante RMN).

Ejemplo 5

La reacción con carbonato de etileno se realizó con la introducción de nitrógeno (aprox. 0,3 l/h) en un reactor de camisa doble de 750 ml, equipado con un agitador de ancla, una entrada de gas, una columna de separación y un divisor de líquidos. En este aparato se dispusieron 230,2 g de un fenol que lleva un resto poliisobuteno con masa molar de 1000 obtenido de manera análoga al ejemplo A, 21,9 g de carbonato de etileno así como 4,1 g de fosfato de potasio y se calentaron con una temperatura del baño de 177-180 °C, desarrollándose CO₂. La temperatura interna ascendía a 169 - 170 °C. Después de 7,5 h, la mezcla se enfrió hasta 60 °C. Se añadieron 500 g de metacrilato de metilo y 0,1 g de MEHQ. La mezcla de reacción se calentó con introducción de aire (aprox. 0,3 l/h) a una temperatura del baño de 115 °C. Se ajustó una presión de 600 mbar (abs.) y se separó por destilación continuamente un azeótropo de metanol y metacrilato de metilo, ajustándose una temperatura del fondo de 84 a 87 °C. Los destilados se recogieron y analizaron para determinar su contenido en metanol. Tras finalizar la reacción, el producto se filtró a través de un filtro de presión con como máximo 2 bar y la mezcla de reacción se concentró a vacío. La conversión se determinó en > 99 % mediante RMN TAI.

Ejemplo 6

La transesterificación se realizó con la introducción de aire en un reactor de camisa doble de 750 ml, equipado con un agitador de ancla, una entrada de aire, una columna de separación y un divisor de líquidos. En este aparato se introdujeron 990 g de una solución al 29,3 % de un fenol monoetoxilado, que lleva un resto poliisobuteno de acuerdo con el ejemplo 9 (preparado con 2-metilimidazol como catalizador) en metacrilato de metilo. Se añadieron 0,495 g de metilhidroquinona (MEHQ) y, con introducción de aire, a una temperatura del baño de 95 °C y un vacío de 300 mbar abs. se separaron por destilación 150 ml de metacrilato de metilo.

Se complementaron 150 ml de metacrilato de metilo y la mezcla de reacción se calentó con introducción de aire (0,3 l/h) con presión normal con una temperatura del baño de 120 °C. Se añadieron 2,3 g de titanato de tetraisopropilo y a una temperatura del baño de 125 °C y un vacío de 700 mbar abs. se separó por destilación continuamente un azeótropo de metanol y metacrilato de metilo, ajustándose una temperatura del fondo de 98 °C.

Tras finalizar la reacción se analizó la mezcla de reacción. La conversión se determinó en el 14 % mediante RMN TAI.

Ejemplo 7

La reacción se realizó en un matraz redondo de 4 cuellos de 500 ml con calentamiento en baño de aceite, termómetro, condensador de reflujo, separador de agua, entrada de aire y agitador de media luna de teflón. Se dispusieron 145 g de un fenol calentado hasta 60 °C, monoetoxilado, que lleva un resto poliisobuteno de acuerdo con el ejemplo 9 (preparado con 2-metilimidazol como catalizador), 100 g de tolueno, 10,3 g de ácido metacrílico (estabilizado con 200 pm de MEHQ), 0,76 g de ácido p-toluenosulfónico monohidrato y 49 mg de MEHQ a una temperatura del baño de 80 °C. Se calentó la mezcla de reacción. La mezcla comenzó a hervir a una temperatura del baño de 127 °C. La temperatura del baño se elevó a 140 °C en el transcurso de la reacción. Se añadieron 1,17 g adicionales de ácido p-toluenosulfónico monohidrato. Después de un tiempo de reacción de en total 4,5 h, no produjo agua en cantidad significativa (aprox. 0,2 ml de agua). La mezcla de reacción se enfrió y se añadieron ahora 7,7 g de ácido metanosulfónico y otros 5,1 g de ácido metacrílico a una temperatura del fondo de 95 °C. La temperatura del baño se volvió a ajustar a 140 °C. En otras 3 horas de tiempo de reacción se eliminó en total el 72 % de la cantidad de agua esperada, en una hora adicional (en total entonces un tiempo de reacción de 8,5 h) ya no pasó agua. La reacción se interrumpió.

Ejemplo 9

Un fenol que lleva un resto poliisobuteno obtenido de manera análoga al ejemplo A (1 eq.) y carbonato de etileno (1,1 eq.) se mezclaron bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron hasta 100 °C. Se añadió 2-metilimidazol (0,6 % en peso) y la mezcla de reacción se calentó lentamente a 150 °C en el intervalo de 5 horas hasta que ya no pudo observarse ningún desprendimiento de gas. A partir de 140 °C se observó una decoloración de la mezcla de reacción

desde ligeramente amarillo hasta marrón/negro. La conversión se siguió por medio de espectroscopía $^1\text{H-RMN}$.

Ejemplo 11

5 Un fenol que lleva un resto poliisobuteno obtenido de manera análoga al ejemplo A (1 eq.) y carbonato de etileno (1,3 eq.) se mezclaron bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron hasta 170 °C. Se añadió fosfato de potasio (1,46 % en peso) y la mezcla de reacción se agitó durante 6 horas a 170 °C hasta que ya no pudo observarse ningún desprendimiento de gas. No se observó ninguna decoloración. La conversión se siguió por medio de espectroscopía $^1\text{H-RMN}$.

Ejemplo 12

10 Un fenol que lleva un resto poliisobuteno obtenido de manera análoga al ejemplo B (1 eq.) y carbonato de etileno (1,3 eq.) se mezclaron bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron hasta 110 °C. Se añadió fosfato de potasio (1,46 % en peso) y la mezcla de reacción se agitó durante 48 h a 120-170 °C a vacío.

La conversión se siguió por medio de espectroscopía $^1\text{H-RMN}$.

Ejemplo 13

15 La transesterificación se realizó con la introducción de aire con bajo contenido en oxígeno en un reactor con camisa doble de 4 l, equipado con un agitador de barra de varias etapas, una entrada de aire con bajo contenido en oxígeno, una columna de separación y un divisor de líquidos. En este aparato se introdujo una solución de 450 g de un fenol monoetoxilado, que lleva un resto poliisobuteno de acuerdo con el ejemplo 12 en 1500 g de metacrilato de metilo. Se añadieron 0,13 g de metilhidroquinona (MEHQ) y 10,5 g de fosfato de potasio y se calentó la mezcla de reacción con introducción de aire con bajo contenido en oxígeno (0,5 l/h) a una temperatura del baño de 115 °C inicialmente. Se ajustó una presión de 600 mbar (abs.) y se separó por destilación continuamente un azeótropo de metanol y metacrilato de metilo, ajustándose una temperatura del fondo de 84 °C. La relación de reflujo ascendía a 20:1 (reflujo: descarga). La temperatura del baño se redujo hasta 110 °C en el transcurso de la reacción. Tras finalizar la reacción, la mezcla de reacción se filtró a través de un filtro de presión con como máximo 2 bar y se concentró a vacío a una temperatura del baño de 75 °C. Se obtuvieron 449 g de producto. La conversión se determina en > 99 % mediante RMN TAI.

25 Homopolimerizaciones

Polimerización en solución:

Ejemplo de polimerización 1:

30 La polimerización se realizó bajo una suave corriente de nitrógeno en un recipiente de doble camisa de 4 l con circuito de calefacción, bomba de circulación, agitador piloto, enfriador intensivo largo, agitador de ancla y motor agitador. Se dispusieron 98,17 g del producto del ejemplo 3 en 391,32 g de orto-xileno y se calentaron hasta 80 °C. A una temperatura interna de 79 °C se dosificaron 0,26 g de perpivalato de *terc*-butilo (al 75 %) en 19,63 g de orto-xileno en el intervalo de 3 horas. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 90 °C en el intervalo de 15 minutos y se dosificaron 0,18 g de peroctoato de *terc*-butilo en 19,63 g de orto-xileno en el intervalo de 30 minutos. La conversión se determinó por medio de $^1\text{H-RMN}$ en el 55 %. Un M_w de 27700 g/mol (PDI = 12,4) se determinó mediante CPG (detector RI) y un M_w de 25000 g/mol se determinó por medio de CPG (MALLS).

Polimerización en miniemulsión:

Ejemplo de polimerización 2:

En primer lugar se disolvieron 21,5 g del producto del ejemplo 3 en 31,5 g de hexano.

40 Se mezclaron previamente 70,88 g de agua y 3,68 g de Disponil® FES 27 en un recipiente de 250 ml y se añadió lentamente la solución de macromonómero. La preemulsión formada a este respecto se emulsionó adicionalmente durante 50 min con agitación vigorosa. A continuación, la preemulsión se sonicó durante 2 min al nivel más alto con una sonda ultrasónica de 400 W y 24 kHz. A este respecto se enfrió la emulsión. La miniemulsión se añadió a un aparato agitador de 250 ml y se hizo inerte mediante una corriente de nitrógeno a 150 rpm durante 10 min. La temperatura interna se ajustó a 70 °C y se añadieron 2,15 g de solución al 10 % de hidroperóxido de *terc*-butilo. A continuación se dosificaron 17,2 g de una solución de acetónabisulfito de sodio al 2 % con un tiempo de alimentación de 3 horas. La masa molar (M_w) de la dispersión obtenida se determinó por medio de CPG (detector RI) en 293.000 g/mol y CPG (UV 275 nm) en 326.000 g/mol.

La masa molar (M_n) de la dispersión obtenida se determinó por medio de CPG (detector RI) en 5720 g/mol y CPG (UV 275 nm) en 6590 g/mol. Los valores de M_n bajos pueden deberse en este sentido a monómeros residuales.

50 Copolímeros

Ejemplo de polimerización 3:

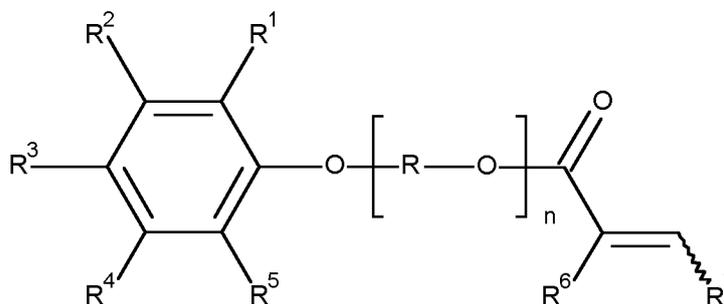
Se dispusieron 30 g del producto del ejemplo 3 y 30 g de metacrilato de metilo en 207 g de tolueno y se calentaron hasta 80 °C. Se dosificó el 5 % de una solución de 4 g de perpivalato de *terc*-butilo (75 %) en 37,33 g de tolueno en el intervalo de un minuto y se agitó a 80 °C (150 rpm) durante 10 minutos antes de dosificar el 95 % restante de la solución en el intervalo de 4,5 horas. Tras finalizar la dosificación se agitó a 80 °C durante 1,5 horas adicionales.

5 Ejemplo de polimerización 4:

Se dispusieron 45 g del producto del ejemplo 3 y 15 g de metacrilato de metilo en 207 g de tolueno y se calentaron hasta 80 °C. Se dosificó el 5 % de una solución de 4 g de perpivalato de *terc*-butilo (75 %) en 37,33 g de tolueno en el intervalo de un minuto y se agitó a 80 °C (150 rpm) durante 10 minutos antes de dosificar el 95 % restante de la solución en el intervalo de 4,5 horas. Tras finalizar la dosificación se agitó a 80 °C durante 1,5 horas adicionales.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos (A) de fórmula (I)



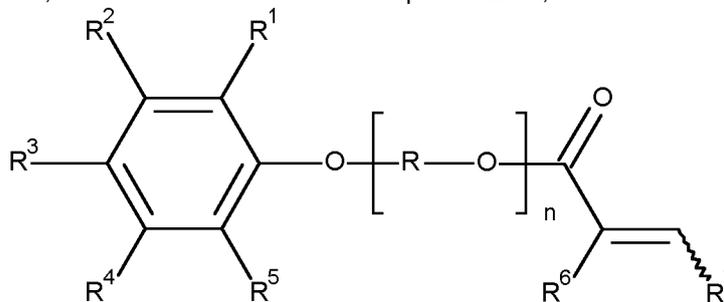
en la que

- 5 R¹ a R⁵ en cada caso independientemente entre sí se seleccionan del grupo que está compuesto por hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquiloxi C₁-C₂₀ y poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀,
 R significa un grupo alquileo que presenta de 2 a 10 átomos de carbono,
 R⁶ significa hidrógeno o metilo,
 R⁷ significa hidrógeno, metilo o COOR⁸,
 10 R⁸ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₂₀ y
 n significa un número entero positivo de 1 a 50,

con la condición de que

- 15 al menos uno de los restos R¹ a R⁵ represente un poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ o un poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ y se haya derivado del poliisobuteno,
 que presenta un contenido de dobles enlaces, dispuestos de manera terminal, de al menos el 50 % en moles, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno.

2. Polímeros, que contienen, en forma introducida de manera polimerizada, al menos un compuesto (A) de fórmula (I)



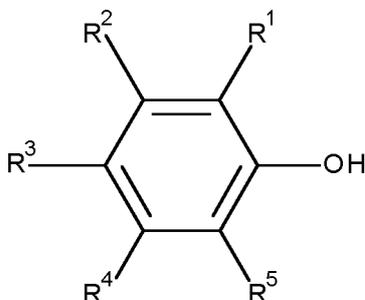
20 en la que

- R¹ a R⁵ en cada caso independientemente entre sí se seleccionan del grupo que está compuesto por hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, alquiloxi C₁-C₂₀ y poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀,
 R significa un grupo alquileo que presenta de 2 a 10 átomos de carbono,
 R⁶ significa hidrógeno o metilo,
 25 R⁷ significa hidrógeno, metilo o COOR⁸,
 R⁸ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₂₀ y
 n significa un número entero positivo de 1 a 50,
 con la condición de que
 30 al menos uno de los restos R¹ a R⁵ represente un poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ o un poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ y se haya derivado del poliisobuteno,
 que presenta un contenido de dobles enlaces, dispuestos de manera terminal, de al menos el 50 % en moles, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno
 y opcionalmente al menos un monómero (B) seleccionado del grupo que está compuesto por

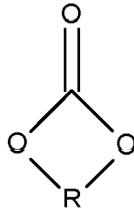
- 35 (B1) otros (met)acrilatos distintos de (A),
 (B2) otros derivados del ácido fumárico y ácido maleico distintos de (A),
 (B3) alquilveriléteres
 (B4) estireno y α-metilestireno
 (B5) acrilonitrilo
 (B6) alcanosatos de vinilo y

(B7) (met)acrilamidas.

3. Compuestos o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** los restos poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ incorporados en los compuestos de fórmula (I) se han derivado del poliisobuteno que presenta un contenido de dobles enlaces, dispuestos de manera terminal, de al menos el 60 % en moles, con respecto al número total de macromoléculas de poliisobuteno.
4. Compuestos o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** los restos poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ y poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ incorporados en los compuestos de fórmula (I) se han derivado del poliisobuteno, que contiene al menos un 60 % en peso de isobuteno introducido de manera polimerizada.
5. Compuestos o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** exactamente uno de los restos R¹ a R⁵ representa poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ o poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀.
6. Compuestos o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** R³ representa un resto poliisobutilo C₈-C₃₅₀₀ o un resto poliisobutenilo C₈-C₃₅₀₀ y los otros no.
7. Compuestos o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** los restos R¹ a R⁵, que no representan un resto poliisobutilo o poliisobutenilo, se seleccionan del grupo que está compuesto por hidrógeno, metilo y *tert*-butilo.
8. Compuestos o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** R se selecciona del grupo que está compuesto por 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1-fenil-1,2-etileno y 2-fenil-1,2-etileno.
9. Compuestos o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** n es igual a 1.
10. Compuestos o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** R⁷ es hidrógeno o COOR⁸.
11. Compuestos o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** el contenido de halógeno determinado por Cl de combustión asciende a no más de 70 ppm en peso.
12. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 3 a 11, **caracterizados porque** la funcionalidad promedio, determinada por medio de espectroscopía cuantitativa de ¹H-RMN, de funciones carbonilo α,β-insaturado, asciende preferentemente en grupos (met)acrilato a al menos 0,8 y a no más de 1,2.
13. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 11, **caracterizado porque** en el caso del polímero se trata de un homopolímero que contiene exclusivamente compuestos de fórmula (I) en forma introducida de manera polimerizada.
14. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 11, **caracterizado porque** en el caso del polímero se trata de un copolímero que además de al menos un compuesto de fórmula (I) también contiene al menos otro monómero (B).
15. Polímero de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** el al menos otro monómero (B) se selecciona del grupo que está compuesto por monómeros (B1), (B3), (B4) y (B7).
16. Procedimiento para la preparación de compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se hacen reaccionar fenoles de fórmula



con carbonatos de alquileo de fórmula



seguido de una descarboxilación y esterificación posterior con ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico o anhídrido maleico o mediante transesterificación con ésteres de ácido (met)acrílico, ésteres de ácido crotonico, ésteres de ácido fumárico o ésteres de ácido maleico.

5 17. Procedimiento para la preparación de polímeros de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** los componentes monoméricos (A), así como opcionalmente (B), se polimerizan por medio de polimerización en miniemulsión.

10 18. Uso de compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 3 a 12 o bien polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 11 o 13 a 15 en la producción de adhesivos, materias primas adhesivas, aditivos de combustible, aditivos de lubricantes, como elastómeros o como componente básico de masas obturadoras y selladoras.