

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 276**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/06** (2006.01)  
**C08F 20/34** (2006.01)  
**C08F 20/36** (2006.01)  
**C08F 220/34** (2006.01)  
**C08F 222/10** (2006.01)  
**C08F 220/36** (2006.01)  
**H01M 4/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2017 PCT/EP2017/071876**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018 WO18046387**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2017 E 17758201 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3510061**

54 Título: **Procedimiento para la oxidación mejorada de grupos amino secundarios**

30 Prioridad:

**06.09.2016 EP 16187383**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.11.2020**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**MEIER, CHRISTIAN;  
FLITTNER, MICHAEL;  
KÖRNER, CHRISTINE;  
KORELL, MICHAEL y  
WOLF, JÖRN KLAUS ERICH**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 795 276 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la oxidación mejorada de grupos amino secundarios

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación de grupos amino secundarios para dar los correspondientes grupos nitrilo radicalarios dentro de un polímero que comprende, a modo de ejemplo, unidades 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilo. El procedimiento garantiza un grado de oxidación especialmente elevado.

Antecedentes de la invención

10 Las baterías orgánicas son células electroquímicas que emplean un material orgánico de acumulación de carga como material de electrodo activo para la acumulación de carga eléctrica. Estas baterías secundarias se distinguen por sus propiedades especiales como capacidad de carga rápida, vida útil elevada, peso reducido, flexibilidad elevada y fácil elaborabilidad. Como materiales de electrodo activos para la acumulación de carga, en el estado de la técnica se han descrito diversas estructuras poliméricas, por ejemplo compuestos poliméricos con radicales nitroxilo orgánicos como unidades activas (a modo de ejemplo en los documentos WO 2012/133202 A1, WO 2012/133204 A1, WO 2012/120929 A1, WO 2012/153866 A1, WO 2012/153865 A1, JP 2012-221574 A, JP 2012-221575 A, JP 2012-219109 A, JP 2012-079639 A, WO 2012/029556 A1, JP 2011-252106 A, JP 2011-074317 A, JP 2011-165433 A, WO 2011034117 A1, WO 2010/140512 A1, WO 2010/104002 A1, JP 2010-238403 A, JP 2010-163551 A, JP 2010-114042 A, WO 2010/002002 A1, WO 2009/038125 A1, JP 2009-298873 A, WO 2004/077593 A1, WO 2009/145225 A1, JP 2009-238612 A, JP 2009-230951 A, JP 2009-205918 A, JP 2008-234909 A, JP 2008-218326 A, WO 2008/099557 A1, WO 2007/141913 A1, US 2002/0041995 A1, EP 1128453 A2; A. Vlad, J. Rolland, G. Hauffman, B. Ernould, J.-F. Gohy, ChemSusChem 2015, 8, 1692 - 1696) o compuestos poliméricos con radicales fenoxilo o radicales galvinoxilo orgánicos como unidades activas (por ejemplo los documentos US 2002/0041995 A1, JP 2002-117852 A).

25 En este caso se deben destacar especialmente poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilmetacrilato), cuya síntesis se describe por K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, Chem Phys Lett 2002, 359, 351 - 354 y J. Kim, G. Cheruvally, J. Choi, J. Ahn, S. Lee, S. Choi, C. Song, Solid State Ionics 2007, 178, 1546 - 1551. Se describen otros métodos de síntesis en las siguientes publicaciones: JP 2006-022177 A, WO 2015/032951 A1, EP 1 752 474 A1, EP 1 911 775 A1, EP 2 042 523 A1. Además, también Liang Wenzhong describe en Polymer Degradation and Stability 1991, 31, 353 - 364, la nitroxidación para dar este polímero, empleándose etanol en exceso como disolvente.

30 En este caso se debe destacar sobre todo el documento EP 1 911 775 A1, que describe un procedimiento para la polimerización de metacrilato de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilo y la subsiguiente oxidación de los grupos amino secundarios dentro de la unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilo en un grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilo radicalario (en lo sucesivo "nitroxilación"). El grado de nitroxilación (o bien grado de oxidación) obtenido en este documento del estado de la técnica es elevado, con 95,5 %. Sin embargo, existe además la necesidad de obtener un grado de oxidación aún más elevado.

35 Además, el documento EP 1 911 775 A1, en el párrafo [0046], describe de hecho que el procedimiento es aplicable en un amplio intervalo de temperaturas de 0 a 90°C. Sin embargo, del ejemplo del documento EP 1 911 775 A1 descrito en los párrafos [0053], [0054], [0055] se desprende que la polimerización se puede realizar en el mejor de los casos a temperaturas elevadas, como 80°C.

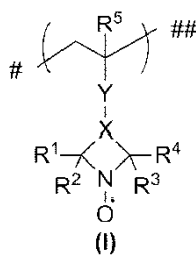
40 Sin embargo, la realización a una temperatura tan elevada es desfavorable desde el punto de vista económico. Precisamente a escala industrial es deseable poder realizar esta reacción sin tener que aplicar energía adicional para el calentamiento de la disolución de reacción. Además, en algunos casos también es deseable poder realizar la reacción con enfriamiento por debajo de 0°C, ya que mediante el enfriamiento se puede controlar mejor la aparición de fuertes exotermias.

45 Por lo tanto, la tarea de la presente invención consistía en poner a disposición un procedimiento que alcanzara una oxidación lo más elevada posible de grupos amino secundarios en un polímero que comprende grupos 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilo o grupos similares para dar grupos nitroxilo radicalarios. El procedimiento también debía conducir a mejores tasas de oxidación precisamente a temperatura ambiente y a menores temperaturas.

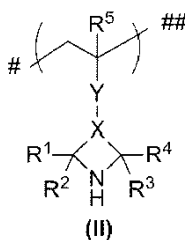
Sorprendentemente, ahora se encontró un procedimiento que soluciona la tarea citada anteriormente.

Descripción detallada de la invención

50 1) Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un polímero **P**<sup>1</sup> que comprende n<sup>1</sup> unidades recurrentes de la estructura química general (I) con



que está caracterizado por que se oxida un polímero **P<sup>2</sup>** que comprende n<sup>2</sup> unidades recurrentes de la estructura química general (II) con



5

en un disolvente que comprende agua y etanol, presentándose el etanol en exceso en relación con el agua en el disolvente, situándose la proporción másica de agua respecto a etanol en el disolvente en el intervalo de 51 : 49 a 99 : 1, en especial a una temperatura **T<sub>1</sub> ≤ 40°C**,

10

siendo n<sup>1</sup>, n<sup>2</sup>, independientemente entre sí, en cada caso un número entero en el intervalo de 4 - 3000000, en especial 4 - 1000000, preferentemente 4 - 100000, de modo más preferente 4 - 10000, de modo aún más preferente 4 - 5000,

siendo las unidades recurrentes de la estructura química (I) iguales o diferentes entre sí al menos en parte dentro del polímero **P<sup>1</sup>**,

15

estando enlazadas las unidades recurrentes de la estructura química (I) dentro del polímero **P<sup>1</sup>** de modo que el enlace caracterizado por medio de '#' de una determinada unidad recurrente está enlazado con el enlace caracterizado por medio de '##' de la unidad recurrente adyacente,

siendo las unidades recurrentes de la estructura química (II) iguales o diferentes entre sí al menos en parte dentro del polímero **P<sup>2</sup>**,

20

estando enlazadas las unidades recurrentes de la estructura química (II) dentro del polímero **P<sup>2</sup>** de modo que el enlace caracterizado por medio de '#' de una determinada unidad recurrente está enlazado con el enlace caracterizado por medio de '##' de la unidad recurrente adyacente,

y seleccionándose los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> en las estructuras químicas (I) y (II) a partir del grupo constituido por hidrógeno, grupo alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = metilo y R<sup>5</sup> = hidrógeno o metilo,

seleccionándose X a partir del grupo constituido por \*-CH<sub>2</sub>-C'H-CH<sub>2</sub>-\*\*, \*-C'H-CH<sub>2</sub>-\*\*, \*-C'=CH-\*\*,

25

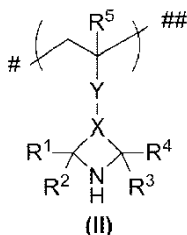
designando "\*" respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>,

designando "\*\*" respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>,

designando "C'" un átomo de carbono, que está enlazado adicionalmente con el resto Y,

seleccionándose Y a partir de los restos puenteantes (III) y (IV),





5 en un disolvente que comprende agua y etanol, presentándose el etanol en exceso en relación con el agua en el disolvente, situándose la proporción másica de agua respecto a etanol en el disolvente en el intervalo de 51 : 49 a 99 : 1, en especial a una temperatura  $T_1 \leq 40^\circ\text{C}$ ,

siendo  $n^1$ ,  $n^2$ , independientemente entre sí, en cada caso un número entero en el intervalo de 4 - 3000000, en especial 4 - 1000000, preferentemente 4 - 100000, de modo más preferente 4 - 10000, de modo aún más preferente 4 - 5000,

siendo las unidades recurrentes de la estructura química (I) iguales o diferentes entre sí al menos en parte dentro del polímero  $P^1$ ,

10 estando enlazadas las unidades recurrentes de la estructura química (I) dentro del polímero  $P^1$  de modo que el enlace caracterizado por medio de "#" de una determinada unidad recurrente está enlazado con el enlace caracterizado por medio de "##" de la unidad recurrente adyacente,

siendo las unidades recurrentes de la estructura química (II) iguales o diferentes entre sí al menos en parte dentro del polímero  $P^2$ ,

15 estando enlazadas las unidades recurrentes de la estructura química (II) dentro del polímero  $P^2$  de modo que el enlace caracterizado por medio de "#" de una determinada unidad recurrente está enlazado con el enlace caracterizado por medio de "##" de la unidad recurrente adyacente,

20 y seleccionándose los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  en las estructuras químicas (I) y (II) a partir del grupo constituido por hidrógeno, grupo alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  = metilo y  $R^5$  = hidrógeno o metilo,

seleccionándose X a partir del grupo constituido por  $^*\text{-CH}_2\text{-C}^*\text{H-CH}_2\text{-}^{**}$ ,  $^*\text{-C}^*\text{H-CH}_2\text{-}^{**}$ ,  $^*\text{-C}^*=\text{CH-}^{**}$ ,

designando "\*" respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con  $R^1$  y  $R^2$ ,

designando "\*\*\*\*" respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con  $R^3$  y  $R^4$ ,

designando "C\*" un átomo de carbono, que está enlazado adicionalmente con el resto Y,

25 seleccionándose Y a partir de los restos puenteantes (III) y (IV),

presentando (III) la estructura  $\&-(Y^1)_{p1}\text{-[C=X}^1\text{]}_{p2}\text{-}(Y^2)_{p3}\text{-B-}(Y^3)_{p6}\text{-[C=X}^2\text{]}_{p5}\text{-}(Y^4)_{p4}\text{-}\&\&$ ,

y presentando (IV) la estructura  $\&-(Y^5)_{p9}\text{-}(C=X^3)_{p8}\text{-}(Y^6)_{p7}\text{-}\&\&$ ,

siendo en los restos puenteantes (III) y (IV)

$p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p_1 = p_3 = 1$  y  $p_2 = 0$ ,

30  $p_4$ ,  $p_5$ ,  $p_6$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p_4 = p_6 = 1$  y  $p_5 = 0$ ,

$p_7$ ,  $p_8$ ,  $p_9$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p_7 = p_9 = 1$  y  $p_8 = 0$ , y, si  $p_7$  es = 1 y  $p_8$  es = 0, entonces  $p_9$  sea = 0,

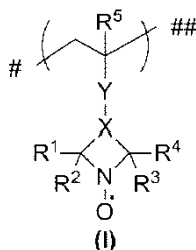
seleccionándose  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$ , de modo independiente entre sí, a partir del grupo constituido por O, S,

5 siendo B un resto (hetero)aromático divalente, en caso dado sustituido, o un resto alifático divalente, en caso dado sustituido, pudiendo presentar el resto alifático, en caso dado sustituido, adicionalmente al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter, grupo carbonilo, grupo carboxilato, grupo sulfonato, fosfato,

y designando "&&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con X, y designando "&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con el átomo de carbono que está enlazado con  $R^5$ .

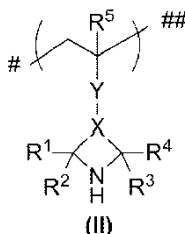
3) En una forma preferente de realización de la presente invención, esta se refiere a un procedimiento para la producción de un polímero  $P^1$  que comprende  $n^1$  unidades recurrentes de la estructura química general (I) con

10



que está caracterizado por que se oxida un polímero  $P^2$  que comprende  $n^2$  unidades recurrentes de la estructura química general (II) con

15



en un disolvente que comprende agua y etanol, presentándose el etanol en exceso en relación con el agua en el disolvente, situándose la proporción másica de agua respecto a etanol en el disolvente en el intervalo de 51 : 49 a 99 : 1, en especial a una temperatura  $T_1 \leq 40^\circ\text{C}$ ,

20 siendo  $n^1$ ,  $n^2$ , independientemente entre sí, en cada caso un número entero en el intervalo de 4 - 3000000, en especial 4 - 1000000, preferentemente 4 - 100000, de modo más preferente 4 - 10000, de modo aún más preferente 4 - 5000,

siendo las unidades recurrentes de la estructura química (I) iguales o diferentes entre sí al menos en parte dentro del polímero  $P^1$ ,

25 estando enlazadas las unidades recurrentes de la estructura química (I) dentro del polímero  $P^1$  de modo que el enlace caracterizado por medio de "#" de una determinada unidad recurrente está enlazado con el enlace caracterizado por medio de "##" de la unidad recurrente adyacente,

siendo las unidades recurrentes de la estructura química (II) iguales o diferentes entre sí al menos en parte dentro del polímero  $P^2$ ,

30 estando enlazadas las unidades recurrentes de la estructura química (II) dentro del polímero  $P^2$  de modo que el enlace caracterizado por medio de "#" de una determinada unidad recurrente está enlazado con el enlace caracterizado por medio de "##" de la unidad recurrente adyacente,

y siendo en las estructuras químicas (I) y (II)  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$  metilo y  $R^5 =$  hidrógeno o metilo,

seleccionándose X a partir del grupo constituido por  $^*CH_2-C^H-CH_2-^{**}$ ,  $^*C^H-CH_2-^{**}$ ,  $^*C^H=CH-^{**}$ ,

designando  $^{**}$  respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con  $R^1$  y  $R^2$ ,

designando  $^{***}$  respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con  $R^3$  y  $R^4$ ,

5 designando "C" un átomo de carbono, que está enlazado adicionalmente con el resto Y,

seleccionándose Y a partir de los restos puenteantes (III) y (IV),

presentando (III) la estructura  $\&-(Y^1)_{p1}-[C=X^1]_{p2}-(Y^2)_{p3}-B-(Y^3)_{p6}-[C=X^2]_{p5}-(Y^4)_{p4}-\&\&$ ,

y presentando (IV) la estructura  $\&-(Y^5)_{p9}-(C=X^3)_{p8}-(Y^6)_{p7}-\&\&$ ,

siendo en los restos puenteantes (III) y (IV)

10  $p1, p2, p3$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p1 = p3 = 1$  y  $p2 = 0$ ,

$p4, p5, p6$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p4 = p6 = 1$  y  $p5 = 0$ ,

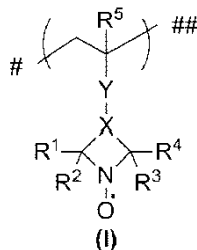
$p7, p8, p9$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p7 = p9 = 1$  y  $p8 = 0$ , y, si  $p7$  es = 1 y  $p8$  es = 0, entonces  $p9$  sea = 0,

15 seleccionándose  $X^1, X^2, X^3, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6$ , de modo independiente entre sí, a partir del grupo constituido por O, S,

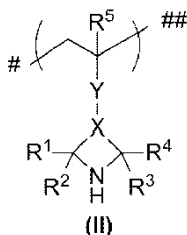
siendo B un resto (hetero)aromático divalente, preferentemente fenileno, o un resto alifático divalente, en caso dado sustituido con al menos un grupo seleccionado a partir de -F, -Cl, -Br, -I, pudiendo presentar el resto alifático, en caso dado sustituido, adicionalmente al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter,

20 y designando "&&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con X, y designando "&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con el átomo de carbono que está enlazado con  $R^5$ .

4) En una forma más preferente de realización de la presente invención, esta se refiere a un procedimiento para la producción de un polímero  $P^1$  que comprende  $n^1$  unidades recurrentes de la estructura química general (I) con



25 que está caracterizado por que se dispone un polímero  $P^2$  que comprende  $n^2$  unidades recurrentes de la estructura química general (II) con



5 en un disolvente que comprende agua y etanol, presentándose el etanol en exceso en relación con el agua en el disolvente, situándose la proporción másica de agua respecto a etanol en el disolvente en el intervalo de 51 : 49 a 99 : 1, en especial a una temperatura  $T_1 \leq 40^\circ\text{C}$ ,

siendo  $n^1, n^2$ , independientemente entre sí, en cada caso un número entero en el intervalo de 4 - 3000000, en especial 4 - 1000000, preferentemente 4 - 100000, de modo más preferente 4 - 10000, de modo aún más preferente 4 - 5000,

siendo las unidades recurrentes de la estructura química (I) iguales o diferentes entre sí al menos en parte dentro del polímero  $P^1$ ,

10 estando enlazadas las unidades recurrentes de la estructura química (I) dentro del polímero  $P^1$  de modo que el enlace caracterizado por medio de "#" de una determinada unidad recurrente está enlazado con el enlace caracterizado por medio de "##" de la unidad recurrente adyacente,

siendo las unidades recurrentes de la estructura química (II) iguales o diferentes entre sí al menos en parte dentro del polímero  $P^2$ ,

15 estando enlazadas las unidades recurrentes de la estructura química (II) dentro del polímero  $P^2$  de modo que el enlace caracterizado por medio de "#" de una determinada unidad recurrente está enlazado con el enlace caracterizado por medio de "##" de la unidad recurrente adyacente,

y siendo en las estructuras químicas (I) y (II)  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$  metilo y  $R^5 =$  hidrógeno o metilo,

seleccionándose X a partir del grupo constituido por  $^*\text{-CH}_2\text{-C}^*\text{H-CH}_2\text{-}^{**}, ^*\text{-C}^*\text{H-CH}_2\text{-}^{**}, ^*\text{-C}^*\text{=CH-}^{**}$ ,

20 designando "\*" respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con  $R^1$  y  $R^2$ ,

designando "\*\*\*\*" respectivamente el enlace con el átomo de carbono enlazado con  $R^3$  y  $R^4$ ,

designando "C" un átomo de carbono, que está enlazado adicionalmente con el resto Y,

seleccionándose Y a partir de los restos puenteantes (III) y (IV),

presentando (III) la estructura  $\&-(Y^1)_{p1}\text{-}[\text{C}=\text{X}^1]_{p2}\text{-}(Y^2)_{p3}\text{-B-}(Y^3)_{p6}\text{-}[\text{C}=\text{X}^2]_{p5}\text{-}(Y^4)_{p4}\text{-}\&\&$ ,

25 y presentando (IV) la estructura  $\&-(Y^5)_{p9}\text{-}(\text{C}=\text{X}^3)_{p8}\text{-}(Y^6)_{p7}\text{-}\&\&$ ,

siendo en los restos puenteantes (III) y (IV)

$p_1, p_2, p_3$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p_1 = p_3 = 1$  y  $p_2 = 0$ ,

$p_4, p_5, p_6$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p_4 = p_6 = 1$  y  $p_5 = 0$ ,

30  $p_7, p_8, p_9$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p_7 = p_9 = 1$  y  $p_8 = 0$ , y, si  $p_7$  es = 1 y  $p_8$  es = 0, entonces  $p_9$  sea = 0,



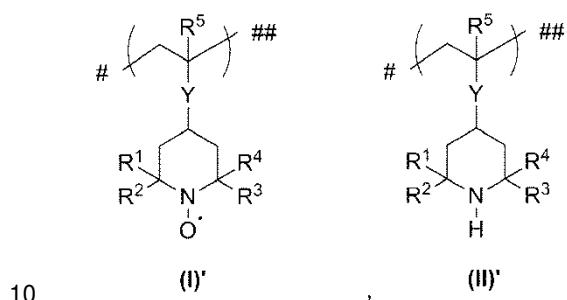
siendo  $X^1 = X^2 = X^3 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = Y^4 = Y^5 = Y^6 = O$ ,

siendo B fenileno o un resto alquileo, en caso dado sustituido con al menos un grupo seleccionado a partir de -F, -Cl, -Br, -I, preferentemente no sustituido, que comprende preferentemente 1 a 10 átomos de carbono,

5 y designando "&&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con X, y designando "&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con el átomo de carbono que está enlazado con  $R^5$ .

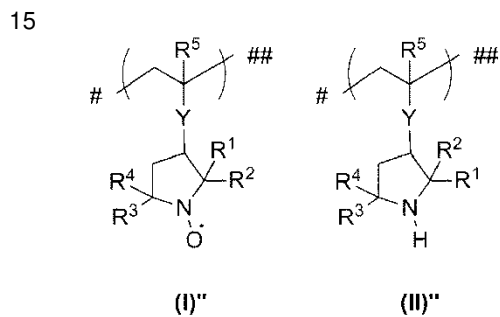
En las formas de realización descritas en los puntos 1) a 4), X se selecciona a partir del grupo constituido por  $^*CH_2CH_2^{**}$ ,  $^*CHCH_2^{**}$ ,  $^*C=CH^{**}$ .

Si X es  $^*CH_2CH_2^{**}$ , la estructura química general (I) tiene entonces la siguiente estructura (I)', y la estructura química general (II) tiene la siguiente estructura (II)':



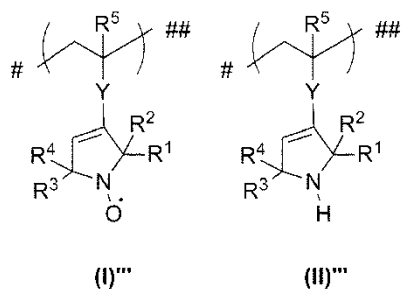
teniendo  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, Y$  los significados descritos en la respectiva forma de realización.

Si X es  $^*CHCH_2^{**}$ , la estructura química general (I) tiene entonces la siguiente estructura (I)'', y la estructura química general (II) tiene la siguiente estructura (II)'':



teniendo  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, Y$  los significados descritos en la respectiva forma de realización.

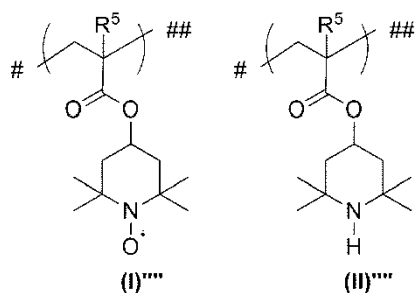
20 Si X es  $^*C=CH_2^{**}$ , la estructura química general (I) tiene entonces la siguiente estructura (I)''', y la estructura química general (II) tiene la siguiente estructura (II)''':



teniendo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, Y los significados descritos en la respectiva forma de realización.

- 5 En este caso, según la invención, y en especial en las formas de realización citadas en los puntos 1) a 4), es especialmente preferente que X sea = \*-CH<sub>2</sub>-C'H-CH<sub>2</sub>-\*\*.

Del modo más preferente, la estructura química general (I) en el procedimiento según la invención tiene la siguiente estructura (I)''', y la estructura química general (II) tiene la siguiente estructura (II)''':



10

siendo R<sup>5</sup> = metilo o hidrógeno, preferentemente siendo R<sup>5</sup> = metilo.

Es evidente que el resto puenteante (IV) para p<sub>7</sub> = p<sub>8</sub> = p<sub>9</sub> = 0 también puede ser un enlace directo.

- 15 El procedimiento según la invención se distingue en especial por que se realiza a una temperatura T<sub>1</sub> ≤ 40°C, preferentemente - 25°C ≤ T<sub>1</sub> ≤ 40°C, más preferentemente - 20°C ≤ T<sub>1</sub> ≤ 40°C, de modo más preferente - 12°C ≤ T<sub>1</sub> ≤ 30°C, de modo aún más preferente 0°C ≤ T<sub>1</sub> ≤ 25°C.

- 20 En este caso, "presentándose el etanol en exceso en relación con el agua en el disolvente" significa que la proporción másica de agua respecto a etanol en el disolvente se sitúa en el intervalo 51 : 49 a 99 : 1, preferentemente en el intervalo 1,1 : 1 a 98 : 2, más preferentemente en el intervalo 55 : 45 a 95 : 5, de modo más preferente en el intervalo 1,3 : 1 a 9 : 1, de modo aún más preferente en el intervalo 4 : 1 a 8,5 : 1, del modo más preferente en el intervalo 7,1 : 1 a 8,2 : 1.

- 25 Además es preferente que la proporción de la suma de pesos de etanol y agua en el disolvente ascienda al menos a 50 % en peso, más preferentemente al menos a 60 % en peso, aún más preferentemente al menos a 70 % en peso, de modo aún más preferente al menos a 80 % en peso, de modo aún más preferente al menos a 90 % en peso, de modo mucho más preferente al menos a 95 % en peso, del modo más preferente al menos a 99 % en peso, referido al peso total del disolvente.

Además de agua y etanol, el disolvente puede contener otros componentes, en especial seleccionados a partir del grupo constituido por hidrocarburos halogenados, nitrilos alifáticos, nitrilos aromáticos, alcoholes diferentes a etanol, hidrocarburos aromáticos.

No obstante, es preferente que la proporción ponderal de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, preferentemente de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, ascienda a menos de 50 % en peso, referido al peso de etanol contenido en el disolvente.

5 Es más preferente que la proporción ponderal de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, preferentemente de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, ascienda a menos de 25 % en peso, referido al peso de etanol contenido en el disolvente.

Es aún más preferente que la proporción ponderal de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, preferentemente de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, ascienda a menos de 10 % en peso, referido al peso de etanol contenido en el disolvente.

10 Es aún más preferente que la proporción ponderal de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, preferentemente de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, ascienda a menos de 5 % en peso, referido al peso de etanol contenido en el disolvente.

15 Es mucho más preferente que la proporción ponderal de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, preferentemente de todos los C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-alcoholes diferentes a etanol en el disolvente, ascienda a menos de 1 % en peso, referido al peso de etanol contenido en el disolvente.

El disolvente se emplea en especial en una cantidad tal que el peso de disolvente empleado asciende a 1 hasta 5000 veces, preferentemente 2,5 a 3000 veces, de modo más preferente 5 a 100 veces, de modo aún más preferente 10 - 50 del peso de polímero **P<sup>2</sup>** empleado.

20 Como agente oxidante se pueden emplear igualmente los agentes oxidantes habituales para el especialista. El agente oxidante se selecciona en especial a partir del grupo constituido por peróxidos, compuestos metálicos, aire, preferentemente peróxidos.

Los peróxidos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por peróxido de hidrógeno, ácido per fórmico, ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido perftálico, ácido *meta*-cloroperbenzoico. El peróxido más preferente es peróxido de hidrógeno.

25 Los compuestos metálicos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por óxido de plata, tetraacetato de plomo, hexacianoferrato potásico (III), permanganato potásico.

30 El educto **P<sup>2</sup>** empleado en el procedimiento según la invención se puede obtener con métodos del estado de la técnica a partir de productos químicos comerciales, como por ejemplo metacrilato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo. Tales procedimientos se describen, a modo de ejemplo, en el documento EP 1 752 474 A1 o en la solicitud de patente europea con el número de registro 16172593.2. Por consiguiente, en la síntesis de **P<sup>2</sup>**, además del monómero también se pueden emplear reticulantes adicionalmente. Como reticulantes son apropiados compuestos que presentan más de un grupo polimerizable, el reticulante se selecciona preferente a partir del grupo constituido por compuestos polifuncionales basados en ácido (met)acrílico, compuestos polifuncionales basados en aliléteres, compuestos polifuncionales basados en compuestos vinílicos. En este caso son especialmente preferentes compuestos polifuncionales basados en ácido (met)acrílico. Los compuestos polifuncionales basados en ácido (met)acrílico se seleccionan en especial a partir de di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de 1,3-propanodiol, di(met)acrilato de 2,3-butanodiol, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,5-pentanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de 1,7-heptanodiol, di(met)acrilato de 1,8-octanodiol, di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol, di(met)acrilato de 1,10-decanodiol, tri(met)acrilato de trimetilopropano, di(met)acrilato de glicerol, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-(met)acriloxipropilo.

El agente oxidante se emplea en especial en una cantidad tal que, por mol de grupo NH en el polímero **P<sup>2</sup>** empleado, que se debe oxidar, se emplean 1 a 40 moles, preferentemente 1,5 a 15 moles, más preferentemente 5 a 14,4 moles, de modo aún más preferente 13 a 14 moles, del modo más preferente 13 moles de agente oxidante.

45 Además, en la oxidación se puede emplear también un catalizador. Los catalizadores empleados en la nitroxilación son habituales para el especialista.

Para la nitroxilación se pueden emplear en especial catalizadores seleccionados a partir de los compuestos de metales del grupo de cromo, en especial molibdeno y wolframio. El catalizador empleado para la nitroxilación es preferentemente un compuesto de wolframio.

5 Los compuestos de wolframio se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por ácido wolfrámico, ácido wolframatofosfórico, ácido parawolfrámico, wolframatos, wolframatofosfatos, parawolframatos, óxidos de wolframio, carbonilos de wolframio. Según la invención, son preferentes compuestos de wolframio seleccionados a partir de sales metálicas alcalinas y sales amónicas de wolframatos, más preferentemente del grupo constituido por wolframato amónico, wolframato sódico, wolframato potásico, de modo aún más preferente wolframato sódico.

10 Los compuestos de molibdeno se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por ácido molíbdico, ácido molibdenofosfórico, ácido paramolíbdico, molibdatos, molibdenofosfatos, paramolibdatos, óxidos de molibdeno, carbonilos de molibdeno. Según la invención, son preferentes compuestos de molibdeno seleccionados a partir de sales metálicas alcalinas y sales amónicas de molibdatos, más preferentemente del grupo constituido por molibdato amónico, molibdato sódico, molibdato potásico, trióxido de molibdeno, hexacarbonilo de molibdeno.

15 El catalizador se emplea en especial en una cantidad tal que, por mol de compuesto de la estructura (II) empleado en el paso (a) del procedimiento según la invención, se emplean 0,1 a 10 % en moles, más preferentemente 1 a 5 % en moles, de modo más preferente 2 a 3,5 % en moles, de modo aún más preferente 2,5 a 3,0 % en moles de catalizador.

El tiempo de reacción tampoco está especialmente limitado, y se sitúa en especial en 1 a 100, preferentemente 3 a 96 horas, de modo más preferente 10 a 96 horas, de modo aún más preferente 25 a 96 horas, de modo mucho más preferente 72 a 96 horas, del modo más preferente 90 a 96 horas.

20 Del mismo modo, el aislamiento del polímero **P<sup>1</sup>** se efectúa entonces con métodos habituales para el especialista, como filtración y secado subsiguiente.

25 Los grupos terminales de la primera unidad recurrente del polímero **P<sup>1</sup>**, que se encuentra para este en la estructura química (I) en los enlaces definidos por medio de "#", así como los grupos terminales de la unidad recurrente n<sup>1</sup>-ésima del polímero **P<sup>1</sup>** según la invención, que se encuentra para este en la estructura química (I) en los enlaces definidos por medio de "# #", no están limitados especialmente y resultan del método de polimerización empleado en el método de producción del polímero **P<sup>1</sup>**. De este modo, en este caso se puede tratar de fragmentos de ruptura de un iniciador o de una unidad recurrente. Estos grupos terminales se seleccionan preferentemente a partir de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, resto alifático no sustituido o sustituido con -CN, -OH, halógeno (que puede ser en especial un grupo alquilo no sustituido o sustituido correspondientemente), un resto (hetero)aromático, que es preferentemente un resto fenilo, un resto bencilo o un resto α-hidroxibencilo.

35 Los grupos terminales de la primera unidad recurrente del polímero **P<sup>2</sup>**, que se encuentra para este en la estructura química (II) en los enlaces definidos por medio de "#", así como los grupos terminales de la unidad recurrente n<sup>2</sup>-ésima del polímero **P<sup>2</sup>** según la invención, que se encuentra para este en la estructura química (II) en los enlaces definidos por medio de "# #", no están limitados especialmente y resultan del método de polimerización empleado en el método de producción del polímero **P<sup>2</sup>**. De este modo, en este caso se puede tratar de fragmentos de ruptura de un iniciador o de una unidad recurrente. Estos grupos terminales se seleccionan preferentemente a partir de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, resto alifático no sustituido o sustituido con -CN, -OH, halógeno (que puede ser en especial un grupo alquilo no sustituido o sustituido correspondientemente), un resto (hetero)aromático, que es preferentemente un resto fenilo, un resto bencilo o un resto α-hidroxibencilo.

40 Definiciones

En el ámbito de esta invención, algunos conceptos se definen de la siguiente manera:

"nitroxilo" es una función N O• radicalaria.

Nitroxilación es la oxidación de un grupo NH en un nitroxilo.

45 En el sentido de la invención, en relación con el polímero **P<sup>1</sup>**, "diferentes entre sí al menos en parte" significa que en este al menos dos unidades recurrentes de la estructura química (I) se diferencian entre sí, esto significa en especial que al menos dos de las n unidades recurrentes de la estructura química (I) enlazadas entre sí se diferencian en al menos uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, Y.

En el sentido de la invención, en relación con el polímero **P<sup>2</sup>**, "diferentes entre sí al menos en parte" significa que en este al menos dos unidades recurrentes de la estructura química (**II**) se diferencian entre sí, esto significa en especial que al menos dos de las *n* unidades recurrentes de la estructura química (**II**) enlazadas entre sí se diferencian en al menos uno de los restos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, Y.

- 5 El "grado de oxidación" del polímero **P<sup>1</sup>** (así como, en caso dado, del polímero **P<sup>2</sup>**) significa la proporción de grupos nitroxilo en relación con la suma de todos los grupos nitroxilo y grupos NH secundarios no nitroxilados. Según la invención, este se determina con ESR. En este caso, a través de la intensidad de señal de la señal ESR medida en relación con la cantidad empleada del respectivo polímero se determina cuántas funciones NO• se presentan en la molécula a analizar en cada caso. Según la invención, como patrón se emplea TEMPO (2,2,6,6,-tetrametilpiperidinil-N-oxilo). A través de la determinación del número de funciones N-O• en el polímero **P<sup>1</sup>** y la comparación de funciones NO• en el polímero **P<sup>2</sup>** empleado se puede determinar entonces el grado de oxidación y, por lo tanto, la eficiencia del procedimiento según la invención.

- 15 Los "hidrocarburos halogenados" se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por diclorometano, cloroformo, dicloroetano. Los nitrilos alifáticos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo. Los nitrilos aromáticos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por benzonitrilo, fenilacetónitrilo. Los alcoholes diferentes a etanol se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por metanol, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, *sec*-butanol, *iso*-butanol, *terc*-butanol, preferentemente metanol. Los hidrocarburos aromáticos se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por benceno, tolueno.

- 20 Según la invención, los "C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - alcoholes" son en especial metanol, etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, *sec*-butanol, *iso*-butanol, *terc*-butanol.

Según la invención, los "C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> - alcoholes" son en especial metanol, etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, *sec*-butanol, *iso*-butanol, *terc*-butanol y todos los alcoholes con 5 a 10 átomos de carbono.

- 25 En el sentido de la invención, "resto alifático sustituido" significa en especial que, en el respectivo resto alifático, un átomo de hidrógeno del respectivo grupo enlazado a un átomo de carbono está sustituido por un grupo seleccionado a partir de un resto (hetero)aromático, -NO<sub>2</sub>, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, -C(=O)NR<sup>I</sup>R<sup>II</sup>, -NR<sup>III</sup>R<sup>IV</sup>, -C(=O)OR<sup>V</sup>, preferentemente -NO<sub>2</sub>, -CN, -F, -Cl, -Br, -I, de modo aún más preferente -F, -Cl, -Br, -I, del modo más preferente -F, -Cl, -Br, seleccionándose R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup>, R<sup>V</sup> a partir de H, alquilo, alquilo halogenado, un compuesto aromático, un compuesto heteroaromático, y pudiendo ser R<sup>III</sup>, en el caso de que R<sup>IV</sup> sea = alquilo o alquilo halogenado, también = -O•.

- 30 Un resto alifático, sustituido en caso dado, no está sustituido preferentemente.

Un resto alquileno, sustituido en caso dado, no está sustituido preferentemente.

Un resto alquileno con 1 a 10 átomos de carbono presenta en especial 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, de modo aún más preferente 1 a 3 átomos de carbono, y del modo más preferente metileno, etileno o *n*-propileno.

- 35 Un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono presenta en especial 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono, de modo aún más preferente 1 a 3 átomos de carbono, y es, del modo más preferente, metilo, etilo o *n*-propilo.

- 40 En el sentido de la invención, un resto (hetero)aromático es un resto heteroaromático o aromático. Un resto (hetero)aromático puede ser monovalente, es decir, estar unido con la molécula restante solo a través de uno de sus átomos de carbono (en el caso de un resto aromático), o bien a través de uno de sus átomos de carbono o heteroátomos (en el caso de un resto heteroaromático).

- 45 Alternativamente, un resto (hetero)aromático puede ser divalente, es decir, estar unido con la molécula restante a través de dos de sus átomos de carbono (en el caso de un resto aromático), o bien a través de dos de sus átomos de carbono, dos de sus heteroátomos o uno de sus átomos de carbono y uno de sus heteroátomos (en el caso de un resto heteroaromático).

Si en esta invención no se describe explícitamente divalente, en el sentido de la invención, bajo la denominación "resto (hetero)aromático" se debe entender restos (hetero)aromáticos monovalentes.

Un resto aromático presenta exclusivamente átomos de carbono y al menos un anillo aromático. Un resto aromático se selecciona en especial a partir de un resto arilo, un resto aralquilo, un resto alcarilo.

Los restos arilo presentan exclusivamente anillos aromáticos, y están enlazados con la molécula a través de un átomo de carbono del anillo aromático. Un resto arilo es preferentemente fenilo.

- 5 Los restos alcarilo presentan al menos un anillo aromático, a través del cual están enlazados con la molécula restante, y además portan también restos alquilo en el anillo aromático. Un resto alcarilo es preferentemente toliilo.

Los restos aralquilo se producen formalmente mediante sustitución de un resto hidrógeno de un grupo alquilo con un grupo arilo o un grupo alcarilo. Un resto aralquilo es preferentemente bencilo, feniletilo,  $\alpha$ -metilbencilo.

- 10 Un resto heteroaromático se selecciona en especial a partir de un resto heteroarilo, un resto heteroaralquilo, un resto alquilheteroarilo. Este es un resto aromático que presenta adicionalmente al menos un heteroátomo, en especial un heteroátomo seleccionado a partir del grupo constituido por nitrógeno, oxígeno, azufre dentro del anillo aromático, o, en el caso de un resto heteroaralquilo o de un resto alquilheteroarilo, alternativa o adicionalmente fuera del anillo aromático.

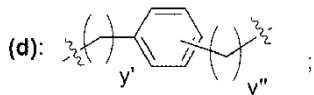
- 15 Los restos (hetero)aromáticos preferentes se seleccionan a partir del grupo constituido por un anillo de la estructura química (III) definida anteriormente, azol, imidazol, pirrol, pirazol, triazol, tetrazol, tiofeno, furano, tiazol, tiadiazol, oxazol, oxadiazoles, piridina, pirimidina, triazina, tetrazina, tiazinas, benzofurano, purina, indol, 9-antrilo, 9-fenantrilo.

En el sentido de la invención, un resto (hetero)aromático divalente es un resto aromático divalente o un resto heteroaromático divalente, preferentemente un resto aromático divalente.

- 20 Según la invención, un resto aromático divalente es un grupo hidrocarburo divalente con al menos 6, preferentemente 6 a 30 átomos de carbono, de los cuales al menos 6 átomos de carbono se presentan en un sistema aromático, y los demás átomos de carbono, en caso de estar presentes, son saturados. El resto aromático divalente puede estar enlazado con la molécula restante a través de átomos de carbono del sistema aromático o, en caso de estar presentes, átomos de carbono saturados.

Un resto aromático divalente es preferentemente una estructura química (d) con

25



siendo  $y'$  un número entero  $> 0$ , preferentemente entre 0 y 24; siendo  $y''$  un número entero  $> 0$ , preferentemente entre 0 y 24; y considerándose preferentemente al mismo tiempo que  $y' + y'' \leq 24$ .

- 30 Un resto heteroaromático divalente es un resto aromático divalente, que presenta adicionalmente al menos un heteroátomo, en especial al menos un heteroátomo seleccionado a partir del grupo constituido por nitrógeno, oxígeno, azufre dentro o fuera del anillo aromático, preferentemente dentro del anillo aromático, pero está enlazado con la molécula restante en especial a través de átomos de carbono.

- 35 "Resto (hetero)aromático en caso dado sustituido" significa en especial un resto (hetero)aromático no sustituido y preferentemente un resto aromático no sustituido.

- 40 "Resto (hetero)aromático sustituido o no sustituido" significa en especial un resto (hetero)aromático no sustituido, y preferentemente un resto aromático no sustituido. En el sentido de la invención, "resto (hetero)aromático sustituido" significa en especial que, en el respectivo resto (hetero)aromático, un átomo de hidrógeno del respectivo grupo unido a un átomo de carbono está sustituido por un grupo seleccionado a partir de un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo alquilo halogenado,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}$ ,  $-\text{NR}^{\text{III}}\text{R}^{\text{V}}$ , preferentemente  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ , un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, seleccionándose  $\text{R}^{\text{I}}$ ,  $\text{R}^{\text{II}}$ ,  $\text{R}^{\text{III}}$ ,  $\text{R}^{\text{V}}$  a partir de H, un grupo alquilo preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alquenilo con 2 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo halogenado preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono, un compuesto aromático, un compuesto heteroaromático, y pudiendo ser  $\text{R}^{\text{III}}$ , en el caso de que  $\text{R}^{\text{V}}$  sea = alquilo o alquilo halogenado, también =  $-\text{O}\cdot$ .
- 45

"Pudiendo presentar el resto alifático, en caso dado sustituido, adicionalmente al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter, aminoéter, en caso dado nitroxilado, un grupo carbonilo, un grupo carboxilato, un grupo amida de ácido carboxílico, un grupo sulfonato, fosfato" significa:

5 en el caso del éter, en el resto alifático, en caso dado sustituido, al menos entre dos átomos de carbono de hibridación  $sp^3$  del resto alifático, preferentemente entre dos grupos  $-CH_2-$  del resto alifático, de modo aún más preferente entre dos grupos  $-CH_2CH_2-$  del resto alifático, se presenta un grupo  $-O-$ .

En el caso del tioéter, en el resto alifático, en caso dado sustituido, al menos entre dos átomos de carbono de hibridación  $sp^3$  del resto alifático, preferentemente entre dos grupos  $-CH_2-$  del resto alifático, de modo aún más preferente entre dos grupos  $-CH_2CH_2-$  del resto alifático, se presenta un grupo  $-S-$ .

10 En el caso del aminoéter, en caso dado nitroxilado, en el resto alifático, en caso dado sustituido, al menos entre dos átomos de carbono de hibridación  $sp^3$  del resto alifático, preferentemente entre dos grupos  $-CH_2-$  del resto alifático, de modo aún más preferente entre dos grupos  $-CH_2CH_2-$  del resto alifático, se presenta un grupo  $-NR'-$  con  $R' = H, -O-$  o alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente  $R' = H$ , o alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

15 En el caso del grupo carbonilo, en el resto alifático, en caso dado sustituido, al menos entre dos átomos de carbono de hibridación  $sp^3$  del resto alifático, preferentemente entre dos grupos  $-CH_2-$  del resto alifático, de modo aún más preferente entre dos grupos  $-CH_2CH_2-$  del resto alifático, se presenta un grupo  $-C(=O)-$ .

En el caso del grupo carboxilato, en el resto alifático, en caso dado sustituido, al menos entre dos átomos de carbono de hibridación  $sp^3$  del resto alifático, preferentemente entre dos grupos  $-CH_2-$  del resto alifático, de modo aún más preferente entre dos grupos  $-CH_2CH_2-$  del resto alifático, se presenta un grupo  $-C(=O)-O-$ .

20 En el caso del grupo amida de ácido carboxílico, en el resto alifático, en caso dado sustituido, al menos entre dos átomos de carbono de hibridación  $sp^3$  del resto alifático, preferentemente entre dos grupos  $-CH_2-$  del resto alifático, de modo aún más preferente entre dos grupos  $-CH_2CH_2-$  del resto alifático, se presenta un grupo  $-C(=O)-NU-$  con  $U = H$  o alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

25 En el caso del grupo sulfonato, en el resto alifático, en caso dado sustituido, al menos entre dos átomos de carbono de hibridación  $sp^3$  del resto alifático, preferentemente entre dos grupos  $-CH_2-$  del resto alifático, de modo aún más preferente entre dos grupos  $-CH_2CH_2-$  del resto alifático, se presenta un grupo  $-S(O)_2O-$  Gruppe.

30 En el caso del grupo fosfato, en el resto alifático, en caso dado sustituido, al menos entre dos átomos de carbono de hibridación  $sp^3$  del resto alifático, preferentemente entre dos grupos  $-CH_2-$  del resto alifático, de modo aún más preferente entre dos grupos  $-CH_2CH_2-$  del resto alifático, se presenta un grupo seleccionado a partir de  $-OP(=O)(O^-(W^{d+})_{1/2})-O-$ ,  $-OP(=O)(OR'')-O-$ , siendo  $R'' = H$  o un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

35 En este caso,  $W^{d+}$  se selecciona a partir del grupo constituido por un catión metálico alcalino, seleccionándose el catión metálico alcalino preferentemente a partir del grupo constituido por  $Li^+, Na^+, K^+$ , un catión metálico alcalinotérreo, seleccionándose el catión metálico alcalinotérreo preferentemente a partir del grupo constituido por  $Mg^{2+}, Ca^{2+}$ , un catión de metal de transición, seleccionándose el catión de metal de transición preferentemente a partir del grupo constituido por un catión hierro, un catión zinc, un catión mercurio, un catión níquel, un catión cadmio, un cation tetraalquilamonio, un catión imidazolio, un catión monoalquilimidazolio, un catión dialquilimidazolio, presentando los grupos alquilo en el catión tetraalquilamonio, el catión monoalquilimidazolio, el catión dialquilimidazolio, independientemente entre sí, en cada caso preferentemente 1 a 30 átomos de carbono. Además, d indica el número de cargas positivas de  $W^{d+}$ .

40  $W^{d+}$  se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por  $Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Hg^+, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Ni^{3+}, Ni^{4+}$ ,

siendo d respectivamente = 1 en el caso de  $Li^+, Na^+, K^+, Hg^+$ ,

siendo d respectivamente = 2 en el caso de  $Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}$ ,

siendo d = 3 en el caso de  $Fe^{3+}, Ni^{3+}$ ,

45 siendo d = 4 en el caso de  $Ni^{4+}$ .

Campos de aplicación del polímero **P1** producido con el procedimiento según la invención

El polímero **P<sup>1</sup>** es apropiado en especial para empleo como material de electrodo con actividad redox en un acumulador de carga eléctrica, preferentemente para la acumulación de energía eléctrica, y de modo aún más preferente como elemento de electrodo positivo.

5 En este caso, de modo aún más preferente, el material de electrodo con actividad redox está configurado como revestimiento superficial al menos parcial de elementos de electrodo para acumuladores de carga eléctricos, en especial baterías secundarias. En este caso, los elementos de electrodo comprenden al menos una capa superficial y un sustrato. Un material con actividad redox para la acumulación de energía eléctrica es un material que puede almacenar y emitir de nuevo carga eléctrica, a modo de ejemplo mediante absorción, o bien emisión de electrones. Este material se puede emplear, a modo de ejemplo, como material de electrodo activo en un acumulador de carga  
10 eléctrico. Tales acumuladores de carga eléctricos para la acumulación de energía eléctrica se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por baterías secundarias (o también llamadas "acumuladores"), baterías de flujo redox, supercondensadores, y preferentemente baterías secundarias.

15 En el caso del acumulador de carga eléctrica se trata preferentemente de una batería secundaria. Una batería secundaria comprende un electrodo negativo y un electrodo positivo, que se separan entre sí a través de un separador, así como un electrolito, que rodea los electrodos y el separador.

20 El separador es una capa porosa que es permeable a los iones y posibilita la compensación de carga. La tarea del separador consiste en separar los electrodos positivos del electrodo negativo y posibilitar la compensación de carga mediante permutación de iones. Como separador de la batería secundaria se emplea en especial un material poroso, preferentemente una membrana constituida por un compuesto polimérico, como por ejemplo poliolefina, poliamida o poliéster. Además se pueden emplear separadores a partir de materiales cerámicos porosos.

25 La tarea principal del electrolito es garantizar la conductividad iónica, que es necesaria para la compensación de carga. El electrolito de la batería secundaria puede ser tanto un líquido como también un compuesto oligomérico o polimérico con alta conductividad iónica ("*gel electrolyte*" o "*solid state electrolyte*"). No obstante, es preferente un compuesto oligomérico o polimérico. Si el electrolito es líquido, este se compone en especial de uno o varios disolventes y una o varias sales conductoras.

30 El disolvente de los electrolitos comprende preferentemente, de modo independiente entre sí, uno o varios disolventes con punto de ebullición elevado y conductividad iónica elevada, pero baja viscosidad, como por ejemplo acetonitrilo, dimetilsulfóxido, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo,  $\gamma$ -butirolactona, tetrahidrofurano, dioxolano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, diglimes, triglimes, tetraglimes, acetato de etilo, 1,3-dioxolano o agua.

La sal conductora del electrolito está constituida por un catión de la fórmula  $M^{e+}$  y un anión de la fórmula  $An^{f-}$  de la fórmula  $(M^{e+})_a(An^{f-})_b$ , siendo e y f números enteros en función de la carga de M y An; a y b son números enteros que representan la composición molecular de la sal conductora.

35 Como catión de la sal conductora citada anteriormente se emplean iones de carga positiva, preferentemente metales del primer y segundo grupo principal, como por ejemplo litio, sodio, potasio o magnesio, pero también otros metales de grupos secundarios, como zinc, así como cationes orgánicos, como por ejemplo compuestos amónicos cuaternarios, como compuestos tetraalquilamónicos. El catión preferente es litio.

40 Como aniones de dicha sal conductora se emplean preferentemente aniones inorgánicos, como hexafluorofosfato, tetrafluorborato, triflato, hexafluorarseniato, hexafluorantimoniato, tetrafluoraluminato, tetrafluorindato, perclorato, bis(oxalato)borato, tetracloroaluminato, tetraclorogalato, pero también aniones orgánicos como por ejemplo  $N(CF_3SO_2)_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ , alcoholatos, como por ejemplo *terc*-butanolato o alcoholato de *iso*-propilo, pero también halogenuros, como fluoruro, cloruro, bromuro, así como yoduro. El anión preferente es perclorato,  $ClO_4^-$ . Por consiguiente, la sal conductora preferente es  $LiClO_4$ .

45 Si se emplean líquidos iónicos, estos se pueden emplear tanto como disolvente del electrolito, como sal conductora, como también como electrolito completo.

50 En la forma de realización en la que el material de electrodo con actividad redox está configurado en este caso como revestimiento superficial al menos parcial de elementos de electrodo para acumuladores de carga eléctricos, en especial baterías secundarias, el elemento de electrodo presenta al menos parcialmente una capa sobre una superficie de sustrato. Esta capa comprende en especial una composición que contiene el polímero según la invención como material con actividad redox para la acumulación de carga, y en especial al menos también un aditivo conductivo, así como, en especial, también al menos un aditivo aglutinante.



La aplicación de esta composición (otra expresión para composición: "compuesto") sobre el sustrato es posible por medio de procedimientos conocidos por el especialista. El polímero según la invención se aplica en especial con ayuda de una suspensión de electrodo sobre el sustrato. El sustrato del elemento de electrodo se selecciona en especial a partir de materiales conductivos, preferentemente metales, materiales de carbono, sustancias oxídicas.

5 Los metales preferentes se seleccionan a partir de platino, oro, hierro, cobre, aluminio, o una combinación de estos metales. Los materiales de carbono preferentes se seleccionan a partir de carbono vítreo, lámina de grafito, grafeno, películas de carbono. Las sustancias oxídicas preferentes se seleccionan a partir del grupo constituido por óxido de indio y estaño (ITO), óxido de indio y cinc (IZO), óxido de antimonio y cinc (AZO), óxido de flúor y estaño (FTO) u óxido de antimonio y estaño (ATO).

10 La capa superficial del elemento de electrodo comprende al menos el polímero según la invención como material con actividad redox para la acumulación de carga, así como en especial al menos un aditivo conductivo y un aditivo aglutinante.

15 El aditivo conductivo es en especial al menos un material aislante eléctricamente, de modo preferente seleccionado a partir del grupo constituido por materiales de carbono, polímeros conductores eléctricamente, en especial éstos son materiales de carbono. Los materiales de carbono se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por plaquetas de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono ("*carbon nanotubes*"), grafito, hollín, grafeno, y son fibras de carbono de modo especialmente preferente. Los polímeros conductores eléctricamente se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por polianilinas, politiofenos, poliacetilenos, sulfonato de poli(3,4-etilendioxitiofen)poliestireno (= PEDOT:PSS), poliarcenos.

20 Los aditivos aglutinantes son en especial materiales con propiedades aglutinantes, y preferentemente polímeros seleccionados a partir del grupo constituido por politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, polihexafluorpropileno, cloruro de polivinilo, policarbonato, poliestireno, poliacrilatos, polimetacrilatos, polisulfonas, derivados de celulosa, poliuretanos.

25 En este caso, el polímero **P<sup>2</sup>** se aplica en especial en una suspensión de electrodo sobre el sustrato del elemento de electrodo.

La suspensión de electrodo es una disolución o suspensión, y comprende el polímero según la invención, así como en especial el aditivo conductivo descrito anteriormente y el aditivo aglutinante descrito anteriormente.

30 La suspensión de electrodo comprende preferentemente un disolvente y otros componentes que comprenden material con actividad redox para la acumulación de energía eléctrica (en cuyo caso se trata en especial del polímero según la invención), así como preferentemente también el aditivo conductivo y el aditivo aglutinante.

En los demás componentes, la proporción de material con actividad redox para la acumulación de energía eléctrica (en cuyo caso se trata en especial del polímero según la invención) es de 5 a 100 por ciento en peso, la proporción de aditivo conductivo 0 a 80, preferentemente 5 a 80 por ciento en peso, y la proporción de aditivo aglutinante 0 a 10, preferentemente 1 a 10 por ciento en peso, dando por resultado la suma 100 por ciento en peso.

35 Como disolvente para la suspensión de electrodo se emplean uno o varios disolventes independientemente entre sí, de modo preferente disolventes con punto de ebullición elevado, preferentemente seleccionados a partir del grupo constituido por N-metil-2-pirrolidona, agua, sulfóxido de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, carbonato de metiletilo,  $\gamma$ -butirolactona, tetrahidrofurano, dioxolano, sulfolano, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida. La concentración de material con actividad redox, en especial del polímero según la invención, para la acumulación de energía eléctrica en la suspensión de electrodo citada anteriormente se sitúa de modo preferente entre 0,1 y 10 mg/ml, de modo especialmente preferente entre 0,5 y 5 mg/ml.

45 Si el polímero de esta invención se emplea como material con actividad redox para acumuladores de carga eléctricos como material de electrodo positivo, como material con actividad redox para la acumulación de carga eléctrica en el electrodo negativo se emplea un material que muestra una reacción redox a un potencial electroquímico menor que el polímero de esta invención. Estos materiales se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por materiales de carbono, que se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por grafito, grafeno, hollín, fibras de carbono, nanotubos de carbono, metales o aleaciones, que se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por litio, sodio, magnesio, litio-aluminio, Li-Si, Li-Sn, Li-Ti, Si, SiO, SiO<sub>2</sub>, complejo de Si-SiO<sub>2</sub>, Zn, Sn, SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, WO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, y Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, así como materiales orgánicos con actividad redox. Son ejemplos de materiales orgánicos con actividad redox compuestos con un radical orgánico estable, compuestos con una unidad de organoazufre, con una estructura de quinona, compuestos con un sistema de diona, ácidos carboxílicos conjugados y sus sales, compuestos con una estructura de ftalimida, o bien naftalimida,

- compuestos con un compuesto de disulfuro, así como compuestos con una estructura de fenantreno y sus derivados. Si en el electrodo negativo se emplea un compuesto oligómero o polimérico con actividad redox citado anteriormente, este compuesto también ser un compuesto, es decir, una composición constituida por este compuesto oligomérico o polimérico, un aditivo conductivo y un aditivo aglutinante en cualquier proporción. También en este caso, el aditivo conductivo es en especial al menos un material conductor eléctricamente, de modo preferente seleccionado a partir del grupo constituido por materiales de carbono, polímeros conductores eléctricamente, en especial materiales de carbono. Los materiales de carbono se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafito, hollín, grafeno, y de modo especialmente preferente son fibras de carbono. Los polímeros conductores eléctricamente se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por polianilinas, politiofenos, poliacetilenos, poli(3,4-etilendioxitiofeno) sulfonato de estireno (= "PEDOT:PSS"), poliarcenos. También en este caso, los aditivos aglutinantes son en especial materiales con propiedades aglutinantes y preferentemente polímeros seleccionados a partir del grupo constituido por politetrafluoretileno, fluoruro de polivinilideno, polihexafluorpropileno, cloruro de polivinilo, policarbonato, poliestireno, poliácridatos, polimetacrilatos, polisulfonas, derivados de celulosa, poliuretanos.
- 15 Como se describe anteriormente, con ayuda de una suspensión de electrodo mediante un procedimiento conocido para la formación de película, este compuesto se puede presentar como capa sobre un sustrato.

Los siguientes ejemplos explicarán adicionalmente la invención sin limitarla a éstos.

### Ejemplos

#### I. Productos químicos empleados

- 20 Se sintetizó metacrilato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo (número CAS: 31582-45-3; punto de fusión 61 °C, a continuación abreviado como "TAA-ol-MA") según procedimientos del estado de la técnica.
- Se obtuvo dimetacrilato de etilenglicol (número CAS: 97-90-5) de Evonik.
- Se obtuvo peroxodisulfato amónico (número CAS: 7727-54-0) de Sigma Aldrich.
- 25 Se obtuvo polioxietilennonilfeniléter (número CAS: 68412-54-4) de Sigma Aldrich.
- Se obtuvo sal sódica de ácido dodecilbencenosulfónico (número CAS: 25155-30-0) de Sigma Aldrich.
- 30 Se obtuvo 4,4'-azobis(4-ácido cianoaléxico) (número CAS: 2638-94-0) de Wako V-501 #AWL2803.
- Se obtuvo wolframato sódico dihidrato (número CAS: 10213-10-2) de Sigma Aldrich.
- Se obtuvo ácido etilendiaminotetraacético (a continuación abreviado como "EDTA"; número CAS: 60-00-4) de Roth.
- 35 Se obtuvo TEMPO (2,2,6,6,-tetrametilpiperidinil-*N*-oxilo; número CAS: 2564-83-2) de Sigma-Aldrich.

#### II. Polimerización de TAA-ol-MA para dar poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilmetacrilato) 1

- Se añadieron 150,0 g de TAA-ol-MA (punto de fusión 61°C), 1 g de una mezcla de 2 partes de sal sódica de ácido dodecilbencenosulfónico y 1 parte de polioxietilennonilfeniléter y 2,7 g de dimetacrilato de etilenglicol en un reactor de camisa doble de 1 l con agitador y refrigerante en 467 ml de agua, y se calentaron a 65°C. Después se dispersó la mezcla 15 min a 6000 rpm con un Ultraturax (aparato: dispersador de la serie T Ultra-Turax; firma: IKA-Werke GmbH y Co. KG; modelo: T 25 D; herramienta de dispersión: S 25 N - 25 G), y después se dispersó bajo agitación a 40°C durante 30 minutos.

- La dispersión obtenida de este modo se trasladó a un reactor, en este se temperó además a 40°C. Se hizo pasar nitrógeno y se continuó la conducción de nitrógeno durante la siguiente reacción. Después se añadieron 0,27 g de peroxodisulfato amónico y se agitó durante la noche, situándose la temperatura entre 40°C y 45°C. Para completar entonces la reacción se polimerizó 1 hora más a 65°C. Después se enfrió la disolución a temperatura ambiente. El rendimiento cuantitativo en polímero 1 correspondía a ~ 90 %. El polímero 1 se presentaba como precipitado finamente distribuido en el reactor y se pudo filtrar y aislar sin problema.

- III. Ensayos comparativos V1 a V6 y ensayos según la invención E1 a E3: oxidación de 1 para dar poli(2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilmetacrilato) 2

50

- 5 Se suspendieron 40 g del polímero **1**, obtenido como se describe en el párrafo II, en un matraz con 20 g de agua. El matraz se temperó por medio de un baño de agua, o bien un baño de hielo, a temperatura ambiente (= 25°C; **V2, V4, V5, V6**), o bien 1°C (**V1, V3, E1, E3**). Bajo agitación con un motor de agitación se añadieron entonces 80 g de agua (**V1, V2**) a una mezcla de agua con metanol (**V3, V4**), etanol (**V5, V6**), o bien a una mezcla de agua con etanol (**E1, E2, E3**). En el caso de los ensayos comparativos **V5** y **V6**, para el ajuste de la proporción deseada de etanol y agua, antes de la adición de etanol se eliminó la correspondiente proporción de agua empleada para la suspensión. En el caso del ensayo comparativo **V3**, así como de los ensayos según la invención **E1** y **E3**, tras adición de la disolución alcohólica se enfrió la suspensión obtenida a 0°C (**V3, E1**), o bien con una mezcla refrigerante a ~ - 12°C (**E3**). Después se agitó la suspensión obtenida de este modo durante 30 minutos más para dejar hinchar el polímero.
- 10 A continuación se efectuó la adición de 1,76 g de wolframato sódico dihidrato y 0,45 g de EDTA. Después de ~ 1 minuto, para la oxidación se efectuó entonces la adición en porciones de una vez 27,2 g de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30 %, y después de una hora más 27,2 g de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 50 %. Después se agitó la carga 90 horas a la temperatura **T<sub>1</sub>** indicada en la tabla en el párrafo V, y al final se calentó de nuevo 1 hora a 40°C.
- 15 Después se enfrió la mezcla de reacción, se filtró a través de un filtro de pliegues, se lavó tres veces con 50 g de agua, y después se introdujo en el armario de secado en vacío durante la noche. La integridad de oxidación (grado de oxidación = proporción de grupos NH secundarios que se oxidaron para dar N O•) se determinó por medio de ESR.

#### IV. Análisis por ESR

- 20 Los espectros de resonancia de espín electrónico se registraron por medio de un espectrómetro de espín EMXmicro CW-EPR (unidad de control EMX micro EMM-6/1/9-VT, imán ER 070, EMX premium ER04 X-band microwave bridge, equipado con un resonador estándar EMX, EMX080 power unit) de Bruker Corporation. Las muestras se midieron a temperatura ambiente y se valoraron cuantitativamente con el Bruker Xenon software package, versión 1.1b86. The SpinCount™ software module. El espectrómetro se calibró con TEMPO (99 % de pureza, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) como referencia. Durante la medición de la muestra no estaba presente ninguna referencia interna. Para cada sustancia se midieron tres muestras.
- 25

#### V. Resultados

La siguiente tabla indica qué proporción de agua y metanol, o bien etanol, se presentaba durante la oxidación, qué temperatura se utilizó en la oxidación y a cuánto ascendía el grado de oxidación determinado por medio de ESR.

Ensayo	Disolvente empleado			Proporción Agua: alcohol	Temperatura <b>T<sub>1</sub></b>	Grado de oxidación
	H <sub>2</sub> O	Metanol	Etanol			
<b>V1</b>	X	-	-	-	1°C	81 %
<b>V2</b>	x	-	-	-	25°C	96 %
<b>V3</b>	x	x	-	7,1 : 1	0°C	88 %
<b>V4</b>	x	x	-	7,1 : 1	25°C	96 %
<b>V5</b>	x	x		0,75 : 1	25°C	96,6 %
<b>V6</b>	x		x	0,75 : 1	25°C	95,2 %
<b>E1</b>	x	-	x	7,1 : 1	0°C	98 %
<b>E2</b>	x	-	x	7,1 : 1	25°C	98 %
<b>E3</b>	x	-	x	1,1 : 1	~ - 12°C	98,4 %

- 30 VI. Resultados

- 35 Como se desprende de la tabla mostrada en el punto V, en el caso de empleo de una mezcla de etanol y agua se obtiene un mejor grado de oxidación en comparación con agua (**V1, V2**), o bien una mezcla de agua con metanol (**V3, V4**). Sin embargo, este efecto se observó solo para aquellos disolventes en los que el etanol se presentaba en defecto en relación con el agua, como se desprende de la comparación de Ejemplos comparativos **V5** y **V6** con los Ejemplos según la invención **E1, E2** y **E3**.

El grado de oxidación observado en los Ejemplos según la invención **E1**, **E2** y **E3**, de 98 %, o bien 98,4 %, es más elevado que el descrito en el estado de la técnica (página 8, línea 33 del documento EP 1 911 775 A1 describe una eficiencia de transformación de 95,5 %).

5 Este resultado, en el que se puede observar concretamente un grado de oxidación tan elevado en un disolvente acuoso que contiene etanol en defecto respecto a agua, es completamente sorprendente.



seleccionándose Y a partir de los restos puenteantes (III) y (IV),

presentando (III) la estructura  $\&-(Y^1)_{p1}-[C=X^1]_{p2}-(Y^2)_{p3}-B-(Y^3)_{p6}-[C=X^2]_{p5}-(Y^4)_{p4}-\&\&$ ,

y presentando (IV) la estructura  $\&-(Y^5)_{p9}-(C=X^3)_{p8}-(Y^6)_{p7}-\&\&$ ,

siendo en los restos puenteantes (III) y (IV)

5  $p_1, p_2, p_3$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p_1 = p_3 = 1$  y  $p_2 = 0$ ,

$p_4, p_5, p_6$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p_4 = p_6 = 1$  y  $p_5 = 0$ ,

$p_7, p_8, p_9$  respectivamente 0 o 1, con la condición de que no sea simultáneamente  $p_7 = p_9 = 1$  y  $p_8 = 0$ , y, si  $p_7$  es = 1 y  $p_8$  es = 0, entonces  $p_9$  sea = 0,

seleccionándose  $X^1, X^2, X^3$ , de modo independiente entre sí, a partir del grupo constituido por O, S,

10 seleccionándose  $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6$ , de modo independiente entre sí, a partir del grupo constituido por O, S, NH, N-alquilo,

y pudiendo ser  $Y^1$  para  $p_1 = 1, p_2 = p_3 = 0$  también N O•,

y pudiendo  $Y^4$  para  $p_4 = 1, p_5 = p_6 = 0$  también N O•,

y pudiendo  $Y^5$  para  $p_9 = 1, p_7 = p_8 = 0$  también N O•,

15 siendo B un resto (hetero)aromático divalente, en caso dado sustituido, o un resto alifático divalente, en caso dado sustituido, pudiendo presentar el resto alifático, en caso dado sustituido, adicionalmente al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter, aminoéter, en caso dado nitroxilado, grupo carbonilo, grupo carboxilato, grupo amida de ácido carboxílico, grupo sulfonato, fosfato,

20 y designando "&&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con X, y designando "&" para Y el enlace a través del cual Y está enlazado con el átomo de carbono que está enlazado con  $R^5$ .

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

seleccionándose  $X^1, X^2, X^3, Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6$ , independientemente entre sí, a partir del grupo constituido por O, S,

25 y siendo B un resto (hetero)aromático divalente, en caso dado sustituido, o un resto alifático divalente, en caso dado sustituido, pudiendo presentar el resto alifático, en caso dado sustituido, adicionalmente al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter, grupo carbonilo, grupo carboxilato, grupo sulfonato, fosfato.

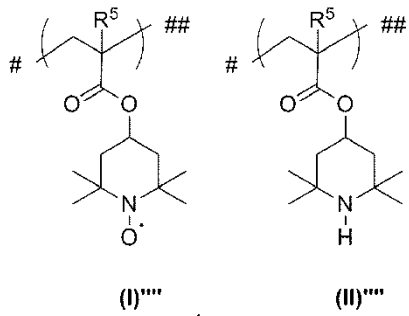
3.- Procedimiento según la reivindicación 2, siendo  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$  metilo y  $R^5 =$  hidrógeno o metilo,

y siendo B un resto (hetero)aromático divalente, o un resto alifático divalente, en caso dado sustituido con un grupo seleccionado a partir de -F, -Cl, -Br, -I, pudiendo presentar el resto alifático, en caso dado sustituido, adicionalmente al menos un grupo seleccionado a partir de éter, tioéter.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, siendo  $X^1 = X^2 = X^3 = Y^1 = Y^2 = Y^3 = Y^4 = Y^5 = Y^6 = O$ , y siendo B fenileno o un resto alquileo, en caso dado sustituido con al menos un grupo seleccionado a partir de -F, -Cl, -Br, -I.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo  $X = ^*-CH_2-C^*H-CH_2-^{**}$ .

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, teniendo la estructura química general (I) la siguiente estructura (I)''', y la estructura química general (II) la siguiente estructura (II)''':



siendo  $R^5$  = metilo o hidrógeno.

- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que se realiza a una temperatura  $T_1 \leq 40^\circ\text{C}$ .
- 5 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, ascendiendo la proporción de la suma de pesos de etanol y agua en el disolvente al menos a 50 % en peso, referido al peso total del disolvente.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, ascendiendo la proporción ponderal de todos los  $C_1 - C_4$ -alcoholes diferentes a etanol en el disolvente a menos de 50 % en peso, referido al peso de etanol contenido en el disolvente.
- 10 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, siendo  $n^1, n^2$ , independientemente entre sí, en cada caso un número entero en el intervalo de 4 – 1000000.