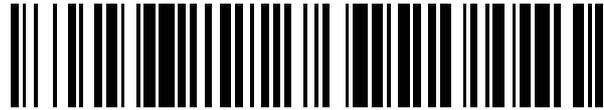


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 650**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2014 PCT/FR2014/050296**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14125223**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2014 E 14708633 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2956487**

54 Título: **Uso de mercapto-ésteres metílicos como agentes de transferencia de cadena**

30 Prioridad:

15.02.2013 FR 1351312
15.02.2013 US 201361765058 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2019

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

CAZAUX, JEAN-BENOÎT;
SAINT LOUIS AUGUSTIN, PASCAL y
FREMY, GEORGES

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 730 650 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

Uso de mercapto-ésteres metílicos como agentes de transferencia de cadena

5 La invención tiene por objeto mercapto-ésteres metílicos de ácidos carboxílicos y su procedimiento de preparación. La invención se refiere también al uso de dichos derivados de mercapto-ésteres como agente de transferencia de cadena en reacciones de (co)polimerización por radicales libres en emulsión, así como a procedimientos de (co)polimerización por radicales libres en emulsión que usan dichos mercapto-ésteres metílicos de ácidos carboxílicos como agentes de transferencia de cadena.

10 Las características intrínsecas de los polímeros tales como el tamaño medio de las cadenas y sus distribuciones tienen gran influencia en las propiedades macroscópicas de los materiales resultantes. En efecto, las propiedades de un polímero, en particular en disolución o en estado fundido, tales como la viscosidad, dependen en gran medida de su masa molar y su índice de polidispersidad. Como regla general, cuanto menor sea la masa molar de un polímero y más estrecha sea la distribución, menor será la viscosidad de dicho polímero. En general se busca una viscosidad baja en aplicaciones de conformado, por ejemplo por inyección o extrusión del polímero.

15 Cuando está en forma de emulsión, de látex y otros, por ejemplo, en aplicaciones de revestimientos y adhesivos, se prefieren los polímeros que presentan una distribución de masas molares estrecha. Dichos polímeros de distribución de masas molares estrecha en general se preparan en presencia de un agente de transferencia de cadena (o más sencillamente "agente de transferencia", o también "CTA" acrónimo inglés para "Chain Transfer Agent").

20 El uso de un agente de transferencia permite obtener un tamaño de partículas del polímero más homogéneo y también una estabilidad mayor, en comparación con un polímero preparado sin agente de transferencia. Esta mayor estabilidad permite una mejor resistencia durante las operaciones de almacenamiento, bombeo y transporte, y también una mejor compatibilidad de las emulsiones de polímeros, durante los procedimientos de formulación, con los componentes que entran, por ejemplo, en la composición de una pintura.

25 Las moléculas de tipo mercaptano se usan mucho desde hace muchas décadas en la industria de los polímeros como agentes de transferencia de cadena en la polimerización por radicales libres. El uso de un agente de transferencia de tipo mercaptano en la polimerización por radicales libres permite reducir el tamaño medio de las cadenas de polímeros, y también, en algunos casos, reducir su índice de polidispersidad. Estos agentes de transferencia se pueden usar en polimerizaciones en masa, en medios con disolventes homogéneos o dispersos.

30 Sin embargo, los mercaptanos, que son moléculas con azufre, pueden presentar la desventaja de ser olorosos y en algunos casos tóxicos. Por lo tanto, su manipulación y uso se vuelven delicados, necesitando medidas específicas de protección del personal y de las instalaciones que usan estos compuestos con azufre, además de las leyes y regulaciones cada vez más numerosas que prohíben el uso de moléculas tóxicas y nocivas para el hombre y para el entorno.

35 Se han descrito ampliamente en la bibliografía numerosas moléculas que comprenden un grupo mercaptano. Por ejemplo, la patente US 2.281.613 describe el uso de isohexil-, octadecil- y dodecil-mercaptano como agentes de transferencia en la (co)polimerización en emulsión del 1,3-butadieno y de derivados del 1,3-butadieno.

El documento US 2.497.107 describe el uso de mercapto-éster etílico de ácido carboxílico en la copolimerización en emulsión de isopreno o butadieno en presencia de α -metilestireno, estireno y acrilonitrilo.

40 La patente US 4.593.081 describe el uso de 3-mercaptiopropionatos de alquilo en la copolimerización en emulsión de monómeros acrílicos. En el *Journal of Polymer Science* vol. 17, páginas 319-340 se describen compuestos bifuncionales que se usan como agentes de transferencia de cadena en polimerización en emulsión. Se describe en particular el uso de sulfuro de bis(undecanoato de metilo).

Sin embargo, estos agentes de transferencia de cadena conocidos presentan todos uno o más inconvenientes tales como toxicidad, nocividad, olor desagradable, falta de eficacia, en términos de calidad y rendimiento de la polimerización, por citar solo los principales.

45 Por lo tanto, siguen siendo necesarios agentes de transferencia de cadena que no presenten los inconvenientes citados antes.

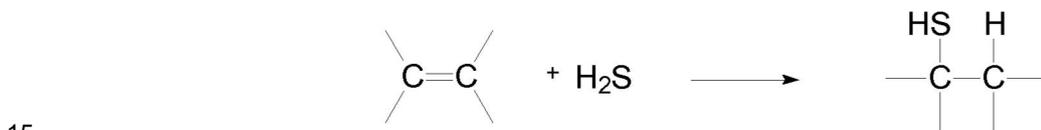
50 De forma sorprendente, los autores de la invención han descubierto, después de varios experimentos y manipulaciones, que los mercapto-ésteres metílicos de algunos ácidos carboxílicos específicos, usados como agentes de transferencia de cadena en los procedimientos de polimerización por radicales libres en emulsión, permiten preparar polímeros y copolímeros con propiedades mejoradas, en particular con una masa molar menor y una distribución más estrecha que los polímeros obtenidos con los mercapto-ésteres etílicos de ácidos carboxílicos homólogos.

carbono, preferiblemente entre 3 y 30 átomos de carbono, más preferiblemente entre 4 y 30 átomos de carbono, y típicamente entre 5 y 30 átomos de carbono, límites incluidos, y $n_1 + n_2$ es igual a $n-2$.

Entre los compuestos de fórmula (1), se prefieren aquellos en los que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representa cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado y A es como se ha definido previamente.

- 5 Según una realización particularmente preferida, los compuestos de fórmula (1) son aquellos para los que A representa un radical divalente hidrocarbonado que comprende de 3 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono, límites incluidos. Así, son representantes particularmente preferidos el mercapto-undecanoato de metilo, mercaptodecanoato de metilo, 9-mercapto-octadecil-1,18-dioato de dimetilo, preferiblemente el mercapto-undecanoato de metilo y
10 mercaptodecanoato de metilo, más preferiblemente el mercaptodecanoato de metilo.

Los compuestos de fórmula (1) descritos antes se pueden preparar fácilmente a partir del éster metílico insaturado precursor correspondiente que está implicado en una reacción de sulfhidratación según las técnicas conocidas por el experto en la técnica. Por "reacción de sulfhidratación" se entiende la reacción de Markovnikov de adición por radicales libres de H-S-H sobre un doble enlace C=C, según el siguiente esquema:



Por éster metílico insaturado precursor se entiende un éster metílico que comprende al menos un doble enlace que puede ser sulfhidratado en una o dos etapas según una reacción convencional de adición por radicales libres por acción de sulfuro de hidrógeno (como se describe, por ejemplo, en el documento FR 2.424.907) o de un precursor de sulfuro de hidrógeno, por ejemplo, ácido tioacético (como se describe, por ejemplo, en el documento US 4.701.492), un mercaptano terciario, por ejemplo, *terc*-butilmercaptano (como se describe, por ejemplo, en el documento FR 2.603.889), o por una adición catalítica de sulfuro de hidrógeno (como se describe, por ejemplo, en el documento US 4.102.931).

Así, el agente de sulfhidratación usado para la sulfhidratación del éster metílico insaturado en el compuesto de fórmula (1) puede ser de cualquier tipo conocido para el experto en la técnica, y por ejemplo seleccionado entre el sulfuro de hidrógeno, ácido tioacético (ATA), y otros compuestos conocidos por el experto en la técnica y usados habitualmente en las reacciones de sulfhidratación de compuestos orgánicos.

Esta reacción de sulfhidratación se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un catalizador ácido homogéneo o heterogéneo y/o por irradiación de luz ultravioleta (UV) (por fotólisis directa a longitudes de onda comprendidas entre 180 nm y 300 nm, o en presencia de fotoiniciadores). Según una realización preferida, la reacción de sulfhidratación se lleva a cabo sin catalizador y con irradiación UV.

Esta reacción de sulfhidratación se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de disolvente, preferiblemente en presencia de uno o más disolventes que se pueden seleccionar ventajosamente por su transparencia a la luz UV según la longitud de onda usada y la facilidad de su separación del medio de reacción. Dichos disolventes se pueden seleccionar, por ejemplo, entre los alcanos ligeros (de 1 a 6 átomos de carbono), éteres de etilenglicol, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, y otros, así como de mezclas de dos o más de ellos en todas las proporciones.

Como variante, la reacción de sulfhidratación se puede realizar en presencia de uno o más, preferiblemente uno, compuestos capaces de formar radicales libres. Dichos compuestos son conocidos por el experto en la técnica y se pueden seleccionar, por ejemplo, entre los peróxidos, y de forma indicativa y no limitante, entre peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio o potasio, hidroperóxidos de *terc*-alquilo (por ejemplo, de *terc*-butilo), peróxidos de *terc*-alquilo, perésteres de *terc*-alquilo, hidroperóxido de cumeno, azo-bis-isobutironitrilo, y otros, y las mezclas de dos o más de ellos en todas las proporciones.

Cuando la reacción de sulfhidratación descrita antes se lleva a cabo por acción de ácido tioacético en presencia de un iniciador de radicales libres y/o por irradiación de luz UV, como se ha descrito previamente, a esta reacción le sigue una reacción de metanolisis en medio ácido, que permite liberar el mercaptano de fórmula (1) deseado. Esta reacción de metanolisis es bien conocida y se puede llevar a cabo según cualquiera de las técnicas convencionales.

Al final de la etapa de sulfhidratación, los mercapto-ésteres se pueden obtener en forma de mezclas de isómeros (mercaptanos primarios, secundarios y/o terciarios) que a continuación se pueden separar y opcionalmente purificar según técnicas clásicas de separación y/o purificación, por ejemplo, por destilación, a presión atmosférica o a presión reducida, según la naturaleza del mercaptano de interés que se va a recuperar.

Los ésteres metílicos precursores que comprenden al menos un doble enlace que puede ser sulfhidratado por un agente de sulfhidratación son conocidos y están disponibles en el mercado o también se pueden preparar por

- R₁ representa un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, sustituido con uno o más radicales alcóxicarbonilo, donde el alcoxi consiste en 1 a 10 átomos de carbono;

5 - R₂ se selecciona entre átomo de hidrógeno y un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, sustituido con uno o más radicales alcóxicarbonilo, donde el alcoxi consiste en 1 a 10 átomos de carbono; y

- A representa una cadena divalente hidrocarbonada lineal, ramificada o cíclica, saturada o insaturada que comprende de 2 a 30 átomos de carbono, límites incluidos, opcionalmente interrumpida con uno o más heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno.

10 Los compuestos de fórmula (1') forman un subconjunto de los compuestos de fórmula (1), estando comprendido el conjunto de compuestos de fórmula (1') dentro de la fórmula general (1). Se prefieren los compuestos de fórmula (1') para los que R₁ representa un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, sustituido con un radical metóxicarbonilo, R₂ representa el átomo de hidrógeno, y A es tal como se ha definido previamente.

15 Un ejemplo de mercaptodiéster insaturado de fórmula (1') está representado por el 9-mercaptooctadecil-1,18-dioato de dimetilo.

Según la presente invención, los mercapto-ésteres de fórmula (1) tienen aplicaciones totalmente ventajosas en el campo de la síntesis de polímeros como agentes de transferencia de cadena.

20 Así, la invención se refiere también a un procedimiento de (co)polimerización en emulsión que comprende la formación de una emulsión en agua de al menos un monómero con al menos un mercapto-éster de fórmula (1) como agente de transferencia de cadena.

De forma más precisa, la invención se refiere a un procedimiento de (co)polimerización en emulsión que comprende al menos las siguientes etapas:

a) formar una emulsión en un medio acuoso de al menos un monómero con insaturación vinílica,

25 b) añadir a dicha emulsión al menos un agente de transferencia de cadena de fórmula (1) tal como se ha definido previamente,

c) llevar a cabo la reacción de (co)polimerización, opcionalmente en presencia de un iniciador de (co)polimerización,

d) opcionalmente purificar y recuperar el (co)polímero deseado.

30 En el procedimiento de (co)polimerización según la invención, la cantidad de agente(s) de transferencia de cadena de fórmula (1) en general está comprendida entre 0,01% y 5% en peso, preferiblemente entre 0,03% y 3% en peso, con respecto al peso total de la emulsión.

En cuanto a la cantidad de monómero(s), lo más habitualmente está comprendida entre 10% y 60% en peso, preferiblemente entre 20% y 50% en peso, con respecto al peso total de emulsión.

35 Los monómeros que se pueden usar en el procedimiento de (co)polimerización según la invención, son los monómeros usados normalmente y habitualmente en la reacción de polimerización por radicales libres en emulsión, y ventajosamente los monómeros llamados con insaturación(es) vinílica(s), y más en particular monómeros vinílicos, monómeros diénicos conjugados, monómeros acrílicos, monómeros metacrílicos y las mezclas de dos o más de estos en todas las proporciones, por citar solo los más habituales de ellos.

40 En una realización del procedimiento según la invención, los ejemplos no limitantes de monómeros comprenden ácido acrílico, acrilatos de alquilo, ácido metacrílico, metacrilatos de alquilo, dienos conjugados, estireno y derivados estirénicos, acrilamida, acrilonitrilo, así como las mezclas de dos o más de ellos en todas las proporciones.

Según una realización preferida, los monómeros se seleccionan entre:

- ácido acrílico,

45 - acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de *tert*-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de neopentilo, acrilato de isoamilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de isohexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isoocitilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo y acrilato de isobornilo, y sus mezclas,

- ácido metacrílico,

50 - metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de *tert*-butilo, metacrilato de n-pentilo, metacrilato de neopentilo, metacrilato de

- 5 isoamilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de isohexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isooctilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de acetoxietilo, metacrilato de acetoxipropilo, metacrilato de *terc*-butilaminoetilo, metacrilato de 2-(3-oxazolidinil)etilo, metacrilato de isobornilo, y otros, y sus mezclas,
- acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, y sus mezclas,
- alilacetoacetatos, etileno, propileno, estireno y estirenos sustituidos, butadieno, acetato de vinilo, versatato de vinilo, butiratos de vinilo y otros ésteres de vinilo, monómeros vinílicos halogenados, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y otros, y sus mezclas.
- 10 Los compuestos monómeros citados antes se pueden usar, por supuesto, solos o en mezclas, por ejemplo, en mezclas de dos o más de ellos en todas las proporciones. Cuando se usan dos o más monómeros en el procedimiento de la presente invención, se obtiene un copolímero, cuando se usa un solo monómero en el procedimiento de la presente invención, se obtiene un homopolímero. Los copolímeros y homopolímeros se agrupan bajo el término genérico de (co)polímeros en la descripción de la presente invención.
- 15 Los copolímeros se pueden obtener en forma de copolímeros aleatorios, de bloques, secuenciados o alternos, según las condiciones de operación del procedimiento de copolimerización, condiciones que son bien conocidas para el experto en la técnica.
- El medio de reacción de la (co)polimerización también puede comprender al menos un tensioactivo y/o al menos un iniciador de la polimerización y/o al menos un agente de terminación de la cadena.
- 20 En una realización de la presente invención, el o los tensioactivos usados se pueden seleccionar entre tensioactivos aniónicos y/o tensioactivos no iónicos, tales como sulfatos, sulfonatos o fosfatos de alquilo, arilo o alquilarilo de metales alcalinos o las correspondientes sales de amonio. También se pueden usar tensioactivos tales como ácidos alquilsulfónicos, sales de sulfosuccinatos, sales de ácidos grasos, alcoholes etoxilados, copolímeros anfifílicos, así como mezclas de dos o más de ellos.
- 25 De forma general, la cantidad de tensioactivo(s) depende de la concentración de monómero(s) en la emulsión, la naturaleza del o de los monómeros, y lo más a menudo está comprendida entre 0,05% y 10% en peso con respecto al peso total de emulsión.
- 30 La (co)polimerización en emulsión de los monómeros según la invención se puede iniciar mediante cualquier tipo de iniciadores de radicales libres, en general del tipo oxidante, conocidos por el experto en la técnica, tales como, de forma no limitante, peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio o potasio, hidroperóxido de *terc*-butilo y los hidroperóxidos de *terc*-alquilo en general, peróxidos de *terc*-alquilo, perésteres de *terc*-alquilo, hidroperóxido de cumeno, persulfatos de amonio o de metales alcalinos, perboratos de metales alcalinos (por ejemplo, perborato de sodio), ácido perfosfórico y sus sales asociadas, permanganato de potasio, sales de amonio o de metales alcalinos de ácidos peroxidisulfúricos, así como las mezclas de dos o más de estos.
- 35 Para el inicio de la reacción por oxidorreducción, se puede usar al menos un oxidante seleccionado entre los citados antes, asociado con un agente reductor tal como ácido ascórbico, ácido isoascórbico, formaldehído-sulfoxilato de sodio, sulfito de sodio, bisulfito de sodio, tiosulfato de sodio, hidrosulfito de sodio, sulfuro de sodio, hidrosulfuro o ditiosulfato de sodio, ácido formamidinasulfónico, ácido hidroximetanosulfónico, 2-hidroxi-2-sulfinatoacetato de sodio, bisulfito de acetona, etanolamina, ácido glicólico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico y ácido tartárico, así como mezclas de dos o más de ellos.
- 40 Las propias reacciones de oxidorreducción se pueden catalizar mediante sales de metales tales como sales de hierro, cobre, manganeso, plata, platino, vanadio, níquel, cromo, paladio o cobalto. Estos catalizadores se pueden añadir en cantidades comprendidas entre 0,01 ppm y 25 ppm en peso con respecto al peso total de la emulsión.
- 45 La cantidad de iniciador(es) de (co)polimerización en general está comprendida entre 0,001% y 1% en peso con respecto al peso total de emulsión.
- En general la fase emulsionante es agua o una mezcla de agua/disolvente(s) orgánico(s) cuya cantidad es la suficiente para (c.s.p.) alcanzar 100% en peso con respecto al peso total de emulsión.
- 50 En una realización del procedimiento, la emulsión de monómero(s) comprende entre 0,1% y 1% en peso de al menos un compuesto de fórmula (1), entre 20% y 60% en peso de al menos un monómero con insaturación(es) vinílica(s) definido previamente, entre 0,1% y 5% en peso de al menos un tensioactivo, entre 0,005% y 1% en peso de al menos un iniciador de la polimerización, y agua en cantidad suficiente para alcanzar 100% en peso con respecto al peso total de emulsión.

Según una realización del procedimiento de la invención, el compuesto de fórmula (1) se puede añadir de forma continua o discontinua, sea al principio de la reacción, en varias veces durante el procedimiento, o bien de forma continua a lo largo de todo el procedimiento o a lo largo de una parte del procedimiento.

5 Los autores de la invención han descubierto de forma sorprendente que la reacción de (co)polimerización por radicales libres se controla mejor, en términos de masa molar y polidispersidad, cuando se lleva a cabo en presencia de al menos un agente de transferencia de fórmula (1), es decir de al menos un mercapto-éster metílico, donde el grupo funcional mercaptano es terciario, secundario o primario, preferiblemente secundario o primario, más preferiblemente primario.

10 La emulsión según la invención se puede preparar según técnicas habituales bien conocidas para el experto en la técnica del campo de las emulsiones de monómeros. El procedimiento en emulsión según la invención se puede llevar a cabo sea de forma discontinua o continua, y sea con una adición única de monómero(s) al principio de la reacción, o sea con una o más adiciones continuas o discontinuas de monómero(s) a lo largo del tiempo, según las técnicas usadas habitualmente en el campo de las emulsiones.

15 Igualmente, el(los) iniciador(es) de polimerización se puede(n) añadir en una sola vez al principio del procedimiento, en varias veces a lo largo del procedimiento, o bien de forma continua a lo largo de todo el procedimiento.

La fase de inicio de la reacción de (co)polimerización por radicales libres se puede llevar a cabo por vía térmica, fotoquímica, electroquímica o por reacción de oxidorreducción, o también por cualquier método conocido por el experto en la técnica de este tipo de reacción.

20 La reacción de inicio de la polimerización por vía térmica se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida entre 50°C y 100°C.

25 La reacción de (co)polimerización según la presente invención se puede llevar a cabo a cualquier temperatura y presión que el experto en la técnica sabrá adaptar en función de la naturaleza y la cantidad/concentración de monómeros presentes en la emulsión. De forma ventajosa, el procedimiento de (co)polimerización de la invención se lleva a cabo a presión atmosférica a una temperatura comprendida entre 0°C y 100°C, preferiblemente entre 10°C y 90°C.

Los siguientes ejemplos no limitantes permiten ilustrar y comprender mejor la invención.

Ejemplo 1: Preparación de 10-mercaptodecanoato de metilo

30 Se añade ácido 9-decenoico (100 g; 0,588 mol) a 237 g (300 ml; 7,406 mol) de metanol y el conjunto se lleva a reflujo, con agitación en presencia de 10 g de resina de intercambio de cationes Amberlyst® 15 húmeda. El montaje usa un secado continuo del metanol por paso por un Soxhlet cargado con tamices moleculares (30 g). Después de 24 horas a reflujo y eliminación del disolvente a vacío, la tasa de conversión del ácido en éster es cercana a 99%.

El 9-decenoato de metilo así obtenido (156 g) se introduce en un reactor fotoquímico que comprende un bucle de reacción, con 100 g de pentano y 60 equivalentes de sulfuro de hidrógeno licuado (1806 g condensados a 20°C bajo una presión de 17,5 bar).

35 La mezcla se recircula (60 l/h) en el bucle de reacción dentro del cual se somete a radiaciones UV (longitud de onda: 254 nm, potencia: 12 vatios) durante 3 horas a una temperatura de 38°C, y una presión de 23 bar.

Después el exceso de sulfuro de hidrógeno se purga hacia un oxidante térmico por descompresión del medio, y después por arrastre con nitrógeno. La mezcla después se destila con el fin de separar el disolvente y los sulfuros formados (T: 130°C, Presión: 5 mbar).

40 El mercaptano así obtenido presenta una pureza superior a 98,5% (medido por cromatografía). La cantidad de mercaptano primario obtenido es de 97,7% y la cantidad de mercaptano secundario obtenido es de 2,3%, siendo estos porcentajes en peso con respecto al peso total de los mercaptanos obtenidos.

Ejemplo 2: Preparación de 11-mercapto-undecanoato de metilo

45 El 11-mercapto-undecanoato de metilo se prepara según un procedimiento similar al descrito en el ejemplo 1 anterior, a partir del 10-undecenoato de metilo.

Ejemplos 3 a 8: Polimerización en emulsión

50 En un reactor con doble pared refrigerado, equipado con un motor de agitación y un refrigerante de reflujo, se añaden 40 g de acrilato de butilo (Aldrich), 40 g de metacrilato de metilo (Arkema), 0,04 g de persulfato de potasio (Aldrich), 2,4 g de tensioactivo Dowfax2A1 (Dow), 0,04 g de hidrogenocarbonato de sodio (tampón, Aldrich), 332 g de agua desmineralizada y 0,4 g de agente de transferencia de cadena según la presente invención.

La emulsión de monómero se calienta a una temperatura comprendida entre 70 y 75°C durante 5 horas.

La reacción de polimerización se detiene cuando el nivel de extracto seco alcanza 20% en peso. El nivel de extracto seco se mide mediante una termobalanza Mettler a la temperatura de 105°C.

5 El análisis de los polímeros por cromatografía de exclusión por tamaños se lleva a cabo en tetrahidrofurano (THF) a 40°C, con 0,3 g/l, con un caudal de 1 ml/min, en un juego de columnas de permeación en gel (PIgel) MIXED A (30 cm) con un detector refractométrico. Las columnas se calibran con un patrón de poli(metacrilato de metilo).

Este análisis por cromatografía de exclusión por tamaños permite determinar la masa molecular media ponderada (Mw), así como la masa molecular media numérica (Mn). El índice de polidispersidad se obtiene calculando la relación Mw/Mn. Los resultados se presentan en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Ejemplo	Agente de transferencia de cadena	Masa molar (Mw) (kg/mol)	Índice de polidispersidad
3	11-mercapto-undecanoato de metilo	129	2,6
4	10-mercaptodecanoato de metilo	105	2,5
5*	n-dodecilmercaptano	140	4
6*	terc-dodecilmercaptano	381	9,3
7*	11-mercapto-undecanoato de etilo	161	3
8*	ácido mercapto-undecanoico	1200	4,4

10 *indica los ejemplos comparativos

Los siguientes ejemplos 3 a 8 son ejemplos de preparación de copolímero de acrilato de butilo/metacrilato de metilo con las condiciones de operación idénticas, excepto por los agentes de transferencia usados.

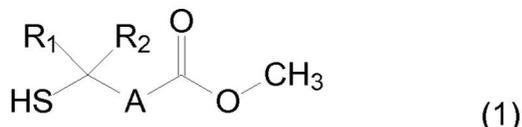
15 Las copolimerizaciones de los ejemplos 3 y 4 se llevan a cabo con los agentes de transferencia de cadena según la invención. En los ejemplos 5 y 6 (comparativos), los agentes de transferencia de cadena son mercaptanos de cadena lineal y ramificada respectivamente y están disponibles en Arkema. En el ejemplo 7 (comparativo) el agente de transferencia de cadena se ha preparado según un procedimiento similar al usado para la preparación de los agentes de transferencia de cadena según la invención, a partir de ácido 10-decenoico sometido a una reacción de esterificación con etanol. Finalmente, en el ejemplo 8 (comparativo) el agente de transferencia usado es un mercapto-ácido disponible en Aldrich.

20 Los resultados de la tabla 1 anterior muestran que los agentes de transferencia de cadena según la presente invención son particularmente adecuados para la preparación de (co)polímeros en emulsión. Efectivamente, los (co)polímeros obtenidos presentan no solamente tamaños (Mw) totalmente de acuerdo con los de los copolímeros obtenidos con agentes de transferencia de cadena usados convencionalmente en la técnica anterior, incluso tamaños inferiores, sino que también y sobre todo presentan índices de polidispersidad muy pequeños y significativamente inferiores a los obtenidos con los agentes de transferencia de cadena de tipo mercapto-ésteres etílicos, sin embargo, estructuralmente cercanos.

30 El uso de agentes de transferencia de cadena según la invención permite así la preparación de (co)polímeros cuyas propiedades en términos de pesos moleculares y polidispersidad son totalmente inesperados a la vista de la técnica anterior. Esto permite considerar el uso de estos (co)polímeros en aplicaciones específicas que necesitan polímeros con índice de polidispersidad pequeño, por ejemplo en los campos de las pinturas y los revestimientos en general, adhesivos, recubrimiento de papel, aditivos de lubricantes y otros.

REIVINDICACIONES

1. Uso, como agente de transferencia de cadena en un procedimiento de polimerización por radicales libres en emulsión, de al menos un mercapto-éster metílico de ácido carboxílico de fórmula (1):



5 en la que:

- R₁ y R₂, iguales o diferentes, se seleccionan independientemente entre sí entre átomo de hidrógeno y un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, y opcionalmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre carboxi, alquilcarbonilo y alcocarbonilo (donde el alquilo y alcoxi consisten en 1 a 10 átomos de carbono); y

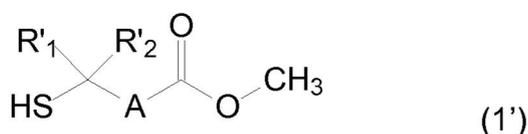
10 - A representa una cadena divalente hidrocarbonada lineal, ramificada o cíclica, saturada o insaturada, que comprende de 2 a 30 átomos de carbono, límites incluidos, opcionalmente interrumpida por uno o más heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno.

2. Uso de un compuesto según la reivindicación 1, en el que R₁ y R₂ representan cada uno el átomo de hidrógeno.

15 3. Uso de un compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que A es una cadena -(CH₂)_n-, o una cadena -(CH₂)_{n1}-C=C-(CH₂)_{n2}-, donde n representa un número entero comprendido entre 2 y 30 átomos de carbono, preferiblemente entre 3 y 30 átomos de carbono, más preferiblemente entre 4 y 30 átomos de carbono, y típicamente entre 5 y 30 átomos de carbono, límites incluidos, y n₁ + n₂ es igual a n-2.

20 4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de fórmula (1) es el mercapto-undecanoato de metilo o el mercaptodecanoato de metilo, preferiblemente el mercaptodecanoato de metilo.

5. Compuesto de fórmula (1'):



en la que:

25 - R'₁ representa un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, sustituido con uno o más radicales alcocarbonilo, donde el alcoxi consiste en 1 a 10 átomos de carbono;

- R'₂ se selecciona entre átomo de hidrógeno y un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, sustituido con uno o más radicales alcocarbonilo, donde el alcoxi consiste en 1 a 10 átomos de carbono; y

30 - A representa una cadena divalente hidrocarbonada lineal, ramificada o cíclica, saturada o insaturada que comprende de 2 a 30 átomos de carbono, límites incluidos, opcionalmente interrumpida con uno o más heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre y nitrógeno.

35 6. Compuesto según la reivindicación 5, en el que R'₁ representa un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, sustituido con un radical metoxicarbonilo, R'₂ representa el átomo de hidrógeno, y A es como se define en la reivindicación 5.

7. Compuesto según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, que es el 9-mercapto-octadecil-1,18-dioato de dimetilo.

8. Procedimiento de (co)polimerización en emulsión que comprende al menos las siguientes etapas:

a) formar una emulsión en un medio acuoso de al menos un monómero con insaturación vinílica,

40 b) añadir a dicha emulsión al menos un agente de transferencia de cadena de fórmula (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7,

- c) llevar a cabo la reacción de (co)polimerización, opcionalmente en presencia de un iniciador de (co)polimerización,
- d) finalmente purificar y recuperar el (co)polímero deseado.

- 5 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la cantidad de agente(s) de transferencia de cadena de fórmula (1) está comprendida entre 0,01% y 5% en peso, preferiblemente entre 0,03% y 3% en peso, con respecto al peso total de emulsión.
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que los monómeros con insaturación vinílica son monómeros vinílicos, monómeros diénicos conjugados, monómeros acrílicos, monómeros metacrílicos, y mezclas de dos o más de ellos en todas las proporciones.
- 10 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el medio de reacción comprende además al menos un tensioactivo y/o al menos un iniciador de la polimerización y/o al menos un agente de terminación de cadena.