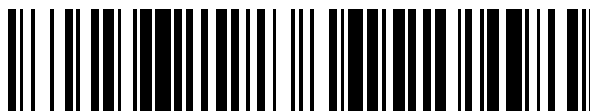


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 660**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 4/34 (2006.01)

C09D 153/00 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015 PCT/FR2015/053616**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097646**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015 E 15823668 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3233932**

54 Título: **Polimerización radicalica de alcoxiaminas a baja temperatura**

30 Prioridad:

18.12.2014 FR 1462720

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

20.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOURRIGAUD, SYLVAIN;
CAZAUMAYOU, SYLVIE;
ESCALE, PIERRE y
INOUBLI, RABER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 761 660 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).

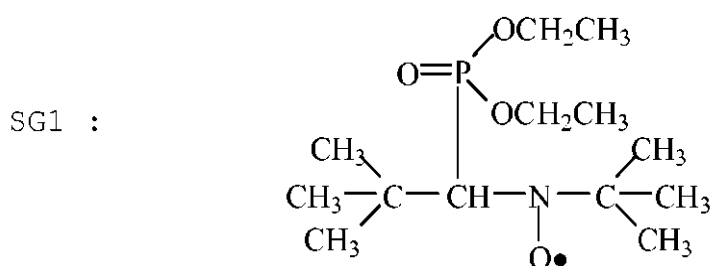
DESCRIPCIÓN

Polimerización radicalica de alcoxiaminas a baja temperatura

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización radicalica de alcoxiaminas a baja temperatura, típicamente a temperaturas tan bajas como menores que 50 °C en presencia de un fotoiniciador. La invención se refiere igualmente a la utilización del procedimiento de la invención para obtener objetos, así como los objetos obtenidos.

La polimerización radicalica es una técnica de polimerización conocida. La utilización de alcoxiaminas permite preparar copolímeros de bloque.

Estas polimerizaciones son casi siempre llevadas a cabo a temperaturas al menos mayores que 100 °C. Una excepción concierne a la utilización del nitróxido de N-terc-tiobutil-1-dietilfosfo-2,2-dimetilpropilo también denominado SG1 pues permite poner en marcha la polimerización desde 50 °C. Este nitróxido cuya fórmula se recuerda a continuación se describe más en particular en la Patente Europea EP0760824:



Si este nitróxido presenta numerosas ventajas, tales como temperaturas de polimerización moderadas, un buen control de numerosos monómeros, no permite que se lleven a cabo polimerizaciones a temperaturas bajas como la ambiente (por ejemplo, 20 °C), incluso por debajo de la ambiente dentro de las temperaturas compatibles con los ciclos industriales cuando procede de alcoxiaminas, no pudiendo estas últimas generar el radical persistente más que a temperaturas mayores que 50 °C.

En la Patente Internacional WO 03/074572 se describe la posibilidad de polimerizar de manera controlada mediante nitróxido a temperaturas comprendidas entre 50 °C y 160 °C, pero preferiblemente entre 80 °C y 100 °C. La reacción no es posible, por lo tanto, por ejemplo, a temperatura ambiente. Ahora bien, existe una necesidad real de poder efectuar polimerizaciones a temperaturas tan bajas, incluso a temperaturas negativas, por ejemplo, en el caso de la polimerización de piezas de dimensiones muy grandes (palas de turbinas eólicas, cascos de barcos, por ejemplo) para las que es muy costosa una instalación de calentamiento de tipo horno. Una polimerización efectuada a temperatura ambiente incluso a temperaturas negativas sería pues un gran avance sobre el plan económico o permitiría, por ejemplo, en el caso de colas multicomponente que fueran utilizables en condiciones severas de temperaturas negativas.

Por otra parte, en una formulación que comprenda copolímeros de bloque, la introducción de copolímeros de bloque sintetizados en una etapa preliminar genera con más frecuencia un aumento muy importante de la viscosidad de la mezcla, lo que constituye un obstáculo fundamental para procedimientos que requieren una viscosidad baja como los procedimientos de infusión para la fabricación de materiales compuestos o los procedimientos de ritmo rápido para los que el comportamiento reológico de la preparación es crucial. Parece prudente, pues, preparar el copolímero de bloque *in situ*, es decir, durante la conformación del material y esto a baja temperatura (>0 °C), típicamente a temperatura ambiente, es decir, alrededor de 25 °C.

En otras situaciones, la polimerización a baja temperatura presenta ventajas (limitación de reacciones secundarias, no degradación de ciertas moléculas sensibles a la temperatura), pero también permite consumir menos energía o incluso minimizar la presión en los reactores de síntesis.

En polimerización radicalica clásica se sabe cuando el iniciador utilizado es un peróxido que la adición de aminas como dimetil-para-toluidina (QIU K. *et al*, *Polymer communications*, n.º 1, 76-81, 1985) permite la iniciación a baja temperatura. Este sistema rédox es útil para preparar colas bicomponente utilizables en el ambiente, por ejemplo.

La solicitante ha descubierto ahora, inesperadamente, que una alcoxiamina, en presencia de un fotoiniciador, reinicia la polimerización de monómeros con irradiación de radiación electromagnética e incluso a temperaturas negativas, con una cinética rápida, es decir, con tiempos compatibles con las aplicaciones industriales, típicamente de unos minutos a unas horas.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización radicalica que comprende las siguientes etapas:

- mezcla que comprende al menos un monómero en presencia de al menos un fotoiniciador y al menos una alcoxiamina,

- llevar a cabo la polimerización de la mezcla a una temperatura comprendida entre -50 °C y 80 °C hasta la conversión completa de los monómeros.

5 **Descripción detallada**

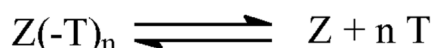
El procedimiento de la invención puede aplicarse con todo tipo de alcoxiamina. Esta puede ser igualmente una polialcoxiamina, susceptible de generar varios radicales nitróxido, o incluso una alcoxiamina macromolecular o polialcoxiamina macromolecular procedente de una etapa de polimerización entre al menos un monómero y una alcoxiamina.

10 Así, según una primera forma de la invención, al menos una de las alcoxiaminas es monofuncional.

Según una segunda forma de la invención, al menos una de las alcoxiaminas es multifuncional.

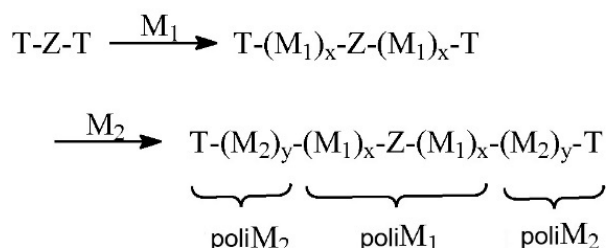
La alcoxiamina o la polialcoxiamina se describe por la fórmula general Z(-T)_n en la que Z designa un grupo multivalente, T un nitróxido y n un número entero mayor o igual que 1, preferiblemente comprendido entre 2 y 10, ventajosamente comprendido entre 2 y 8 e incluso más preferiblemente comprendido entre 2 y 4, comprendidos los límites. n representa la funcionalidad de la alcoxiamina, es decir, el número de radicales nitróxido T liberables por la alcoxiamina según el mecanismo:

15



Esta reacción se activa por la presencia de un fotoiniciador que bajo radiación electromagnética genera radicales libres. En presencia de monómero(s), la alcoxiamina activada inicia la polimerización. El esquema a continuación ilustra la preparación de un copolímero poliM2-poliM1-poliM2 a base de una alcoxiamina para la que n = 2. El monómero M1 se polimeriza primero después de la activación de la alcoxiamina, después una vez que el bloque poliM1 termina, el monómero M2 se polimeriza a continuación:

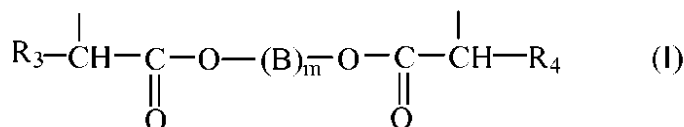
20



El principio de la preparación de copolímeros de bloque sigue siendo válido para n mayor o igual que 1.

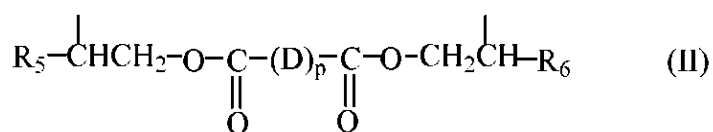
25 Z designa un grupo multivalente, es decir, un grupo susceptible de liberar después de la activación varios sitios radicálicos. La activación en cuestión se produce por ruptura del enlace covalente Z-T.

A modo de ejemplo, Z puede elegirse entre los grupos (I) a (VIII) siguientes:

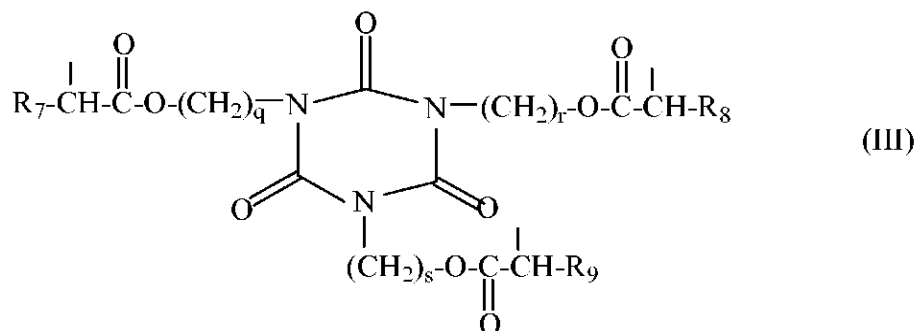


30 en la que R₃ y R₄, iguales o diferentes, representan un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 10, radicales fenilo o tienilo sustituidos eventualmente por un átomo de halógeno como F, Cl, Br o incluso por un radical alquilo, lineal o ramificado, con un número de átomos de carbono que va de 1 a 4, o incluso por radicales nitro, alcoxi, ariloxi, carbonilo, carboxi; un radical bencilo, un radical cicloalquilo con un número de átomos de carbono que va de 3 a 12, un radical que comprende una o varias insaturaciones; B representa un radical alquilenilo lineal o ramificado, con un número de átomos de carbono que va de 1 a 20; m es un número entero que va de 1 a 10;

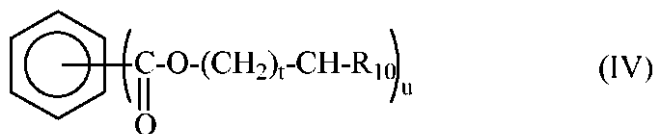
35



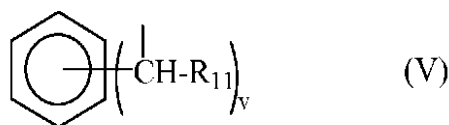
- 5 en la que R₅ y R₆, iguales o diferentes, representan radicales arilo, piridilo, furilo, tienilo, sustituidos eventualmente por un átomo de halógeno como F, Cl, Br, o incluso por un radical alquilo, lineal o ramificado, con un número de átomos de carbono que va de 1 a 4 o incluso por radicales nitro, alcoxi, ariloxi, carbonilo, carboxi; D representa un radical alquileo, lineal o ramificado, con un número de átomos de carbono que va de 1 a 6, un radical fenileno, un radical cicloalquileo; siendo p un número entero que va de 1 a 10;



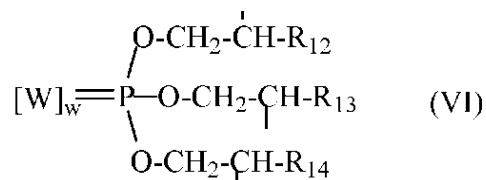
en la que R₇, R₈ y R₉, iguales o diferentes, tienen los mismos significados que R₃ y R₄ de la fórmula (I), q, r y s son números enteros que van de 1 a 10;



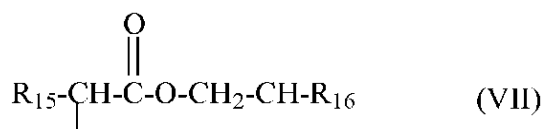
- 10 en la que R₁₀ tiene el mismo significado que R₅ y R₆ de la fórmula (II), t es un número entero que va de 1 a 4, u es un número entero comprendido entre 2 y 6 (el grupo aromático está sustituido);



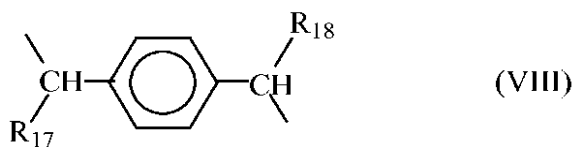
- 15 en la que R₁₁ tiene el mismo significado que el radical R₁₀ de la fórmula (IV) y v es un número entero comprendido entre 2 y 6;



en la que R₁₂, R₁₃ y R₁₄, iguales o diferentes, representan un radical fenilo, sustituido eventualmente por un átomo de halógeno como Cl, Br, o bien por un radical alquilo, lineal o ramificado, con un número de átomos de carbono que va de 1 a 10; W representa un átomo de oxígeno, de azufre, de selenio, w es igual a cero o 1;



- 20 en la que R₁₅ tiene el mismo significado que R₃ de la fórmula (I), R₁₆ tiene el mismo significado que R₅ o R₆ de la fórmula (II);



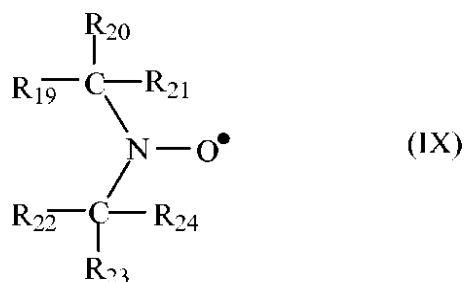
en la que R₁₇ y R₁₈, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, lineal o ramificado, con un número de átomos de carbono que va de 1 a 10, un radical arilo, sustituido eventualmente por un átomo de halógeno o un heteroátomo.

5 T designa un nitroxido que es un radical libre estable que presenta un grupo

$=\text{N}-\text{O}^\bullet$ es decir, un grupo en el que hay un electrón desapareado. Se designa como radical libre estable un radical totalmente persistente y no reactivo frente al aire y a la humedad del aire ambiental, que puede ser manipulado y conservado durante un periodo de tiempo mucho más largo que la mayoría de los radicales libres (véase a este fin, *Accounts of Chemical Research* **1976**, 9, 13-19). El radical libre estable se distingue así de los radicales libres cuya vida es efímera (de unos milisegundos a unos segundos) como radicales libres procedentes de iniciadores habituales de polimerización como peróxidos, hidroperóxidos o iniciadores azoicos. Se puede decir que un radical libre es estable si no es iniciador de polimerización y si la vida media del radical es de al menos un minuto.

10

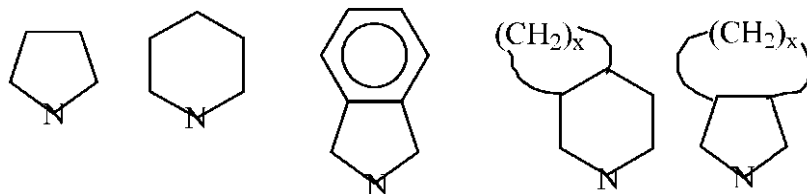
T se representa por la estructura:



15 en la que R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ y R₂₄ designan los grupos:

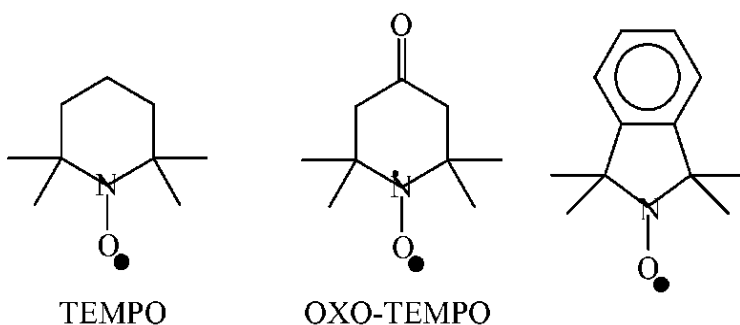
- alquilo lineales o ramificados en C₁-C₂₀, preferiblemente en C₁-C₁₀ como metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, terc-tiobutilo, neopentilo, sustituidos o no,
- arilo en C₆-C₃₀ sustituidos o no como bencilo, aril(fenilo)
- cíclicos saturados en C₁-C₃₀

20 y en la que los grupos R₁₉ y R₂₂ pueden formar parte de una estructura cíclica R₁₉-CNC-R₂₂ eventualmente sustituida, que pueden elegirse entre:

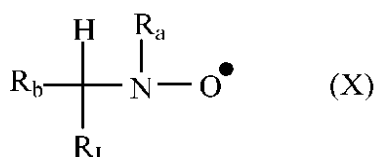


en las que x designa un número entero comprendido entre 1 y 12.

A modo de ejemplo, se podrán utilizar los nitroxidos siguientes:

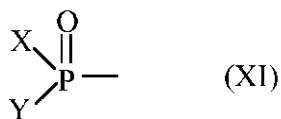


De manera particularmente preferida, se utilizan los nitroxidos de fórmula (X):



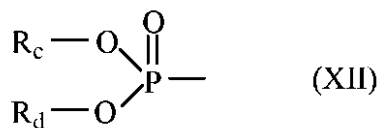
- 5 R_a y R_b designan grupos alquilo, iguales o diferentes, que posean de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente enlazados entre sí para formar un ciclo y eventualmente sustituidos por grupos hidroxilo, alcoxi o amino,

designando R_L un grupo monovalente de masa molar mayor que 15,42 g/mol, preferiblemente mayor que 30 g/mol. El grupo R_L puede tener, por ejemplo, una masa molar comprendida entre 40 g/mol y 450 g/mol. Se trata preferiblemente de un grupo fosforado de fórmula general (XI):



- 10 en la que X e Y, que pueden ser iguales o diferentes, pueden elegirse entre radicales alquilo, cicloalquilo, alcoxi, ariloxilo, arilo, aralquioxilo, perfluoroalquilo, aralquilo y pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono; X o Y pueden ser igualmente un átomo de halógeno como un átomo de cloro, bromo o flúor.

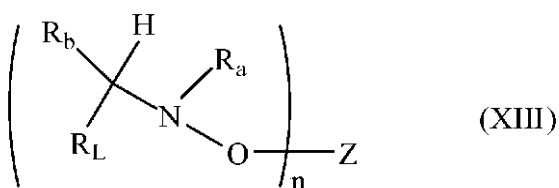
- 15 Ventajosamente, R_L es un grupo fosfonato de fórmula:



en el que R_c y R_d son dos grupos alquilo iguales o diferentes enlazados eventualmente para formar un ciclo, comprendiendo de 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituidos o no.

- 20 El grupo R_L puede comprender igualmente al menos un ciclo aromático como el radical fenilo o el radical naftilo, sustituido, por ejemplo, por uno o varios radicales alquilo que comprendan de 1 a 10 átomos de carbono.

Se prefieren los nitroxidos de fórmula (X) puesto que permiten obtener un buen control de la polimerización radicalica de los monómeros (met)acrílicos como se explica en la Patente Internacional WO 03/062293. Las alcoxiaminas de fórmula (XIII) que tienen un nitroxido de fórmula (X) son preferidas:

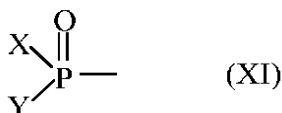


en la que:

Z designa un grupo multivalente;

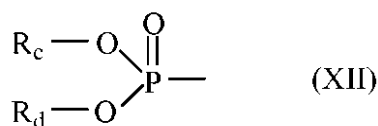
5 R_a y R_b designan grupos alquilo, iguales o diferentes, que posean de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente enlazados entre sí para formar un ciclo y eventualmente sustituidos por dos grupos hidroxilo, alcoxi o amino;

R_L designa un grupo monovalente de masa molar mayor que 15,042 g/mol, preferiblemente mayor que 30 g/mol. El grupo R_L puede tener, por ejemplo, una masa molar comprendida entre 40 g/mol y 450 g/mol. Se trata preferiblemente de un grupo fosforado de fórmula general (XI):



10 en la que X e Y, que pueden ser iguales o diferentes, pueden elegirse entre radicales alquilo, cicloalquilo, alcoxi, ariloxilo, arilo, aralquioxilo, perfluoroalquilo, aralquilo y pueden comprender de 1 a 20 átomos de carbono; X e Y pueden ser igualmente un átomo de halógeno como un átomo de cloro, bromo o flúor.

Ventajosamente, R_L es un grupo fosfonato de fórmula:

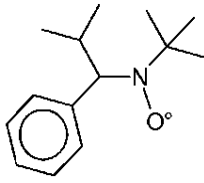


15 en la que R_c y R_d son dos grupos alquilo, iguales o diferentes, eventualmente enlazados para formar un ciclo, que comprenda de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente sustituidos o no.

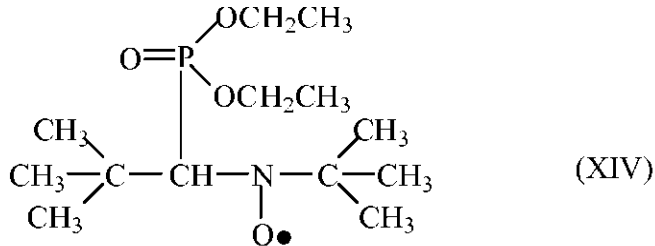
El grupo R_L puede comprender igualmente al menos un ciclo aromático como el radical fenilo o el radical naftilo, sustituido, por ejemplo, por uno o varios radicales alquilo que comprendan de 1 a 10 átomos de carbono.

Como ejemplo de nitróxido de fórmula (X) que pueda soportar la alcoxiamina (XIII), se pueden citar:

- 20 - nitróxido de N-terc-tiobutil-1-fenil-2-metilpropilo,
 - nitróxido de N-(2-hidroximetilpropil)-1-fenil-2-metilpropilo,
 - nitróxido de N-terc-tiobutil-1-dibencilfosono-2,2-dimetil-propilo
 - nitróxido de N-terc-tiobutil-1-di(2,2,2-trifluoroetil)fosfono-2,2-dimetilpropilo,
 - nitróxido de N-terc-tiobutil[(1-dietilfosono)-2-metilpropilo],
- 25 - N-(1-metiletil)-1-ciclohexil-1-(dietil-fosono)nitróxido,
 - nitróxido de N-(1-fenilbencil)-[(1-dietilfosono)-1-metiletil]nitróxido,
 - nitróxido de N-fenil-1-dietilfosono-2,2-dimetilpropilo,
 - N-fenil-1-dietilfosono-1-metiletilnitróxido,
 - nitróxido de N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosonometiletilo
- 30 - o incluso el nitróxido de fórmula

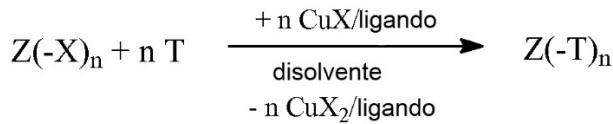


El nitroxido de fórmula (XIV) es particularmente preferido:

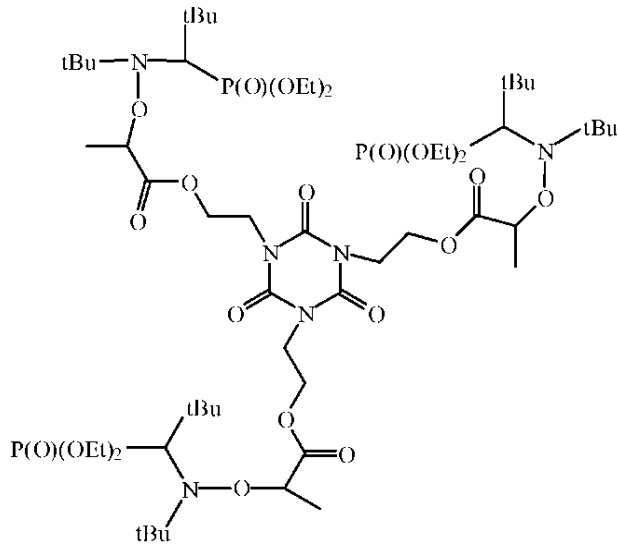
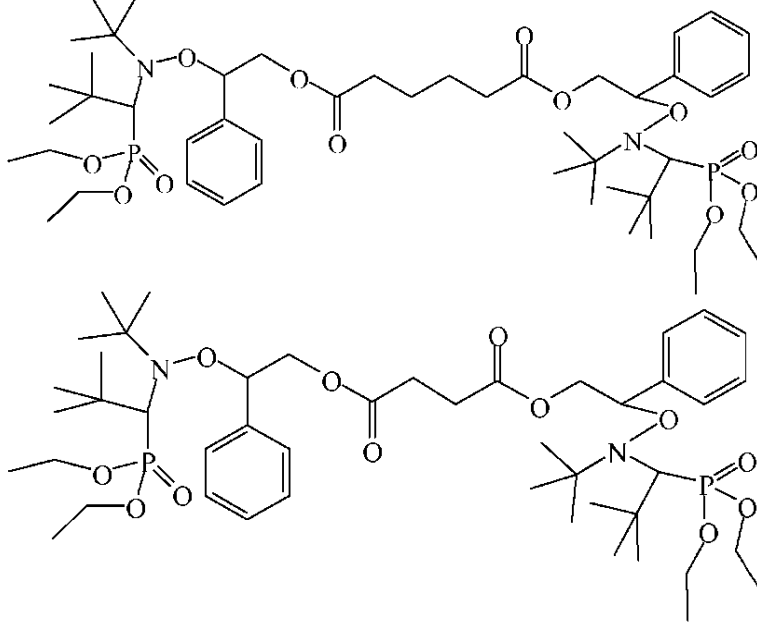
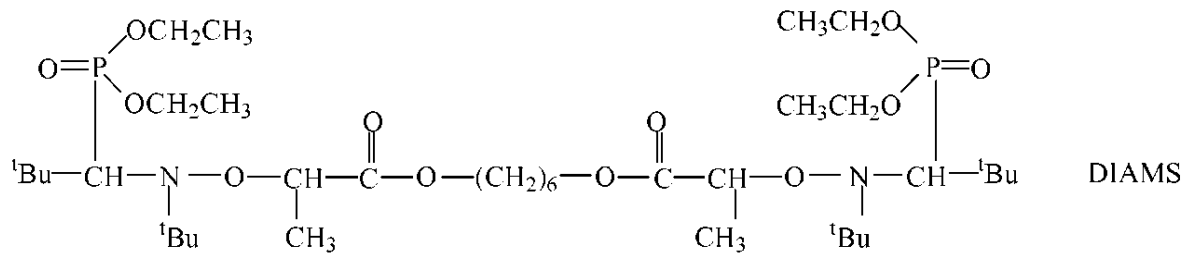


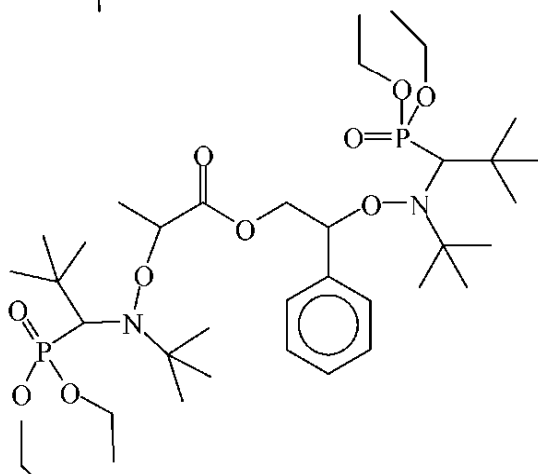
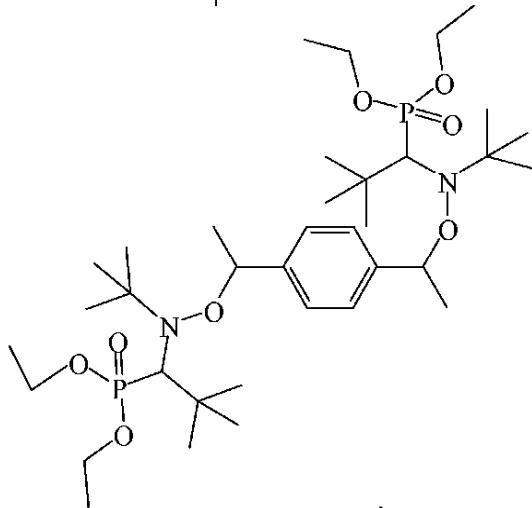
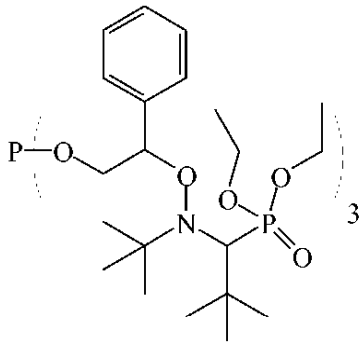
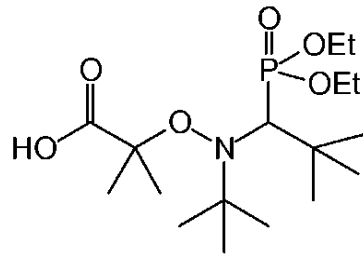
- 5 Se trata del nitroxido de N-terc-tiobutil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo, comúnmente denominado SG1 para simplificar.

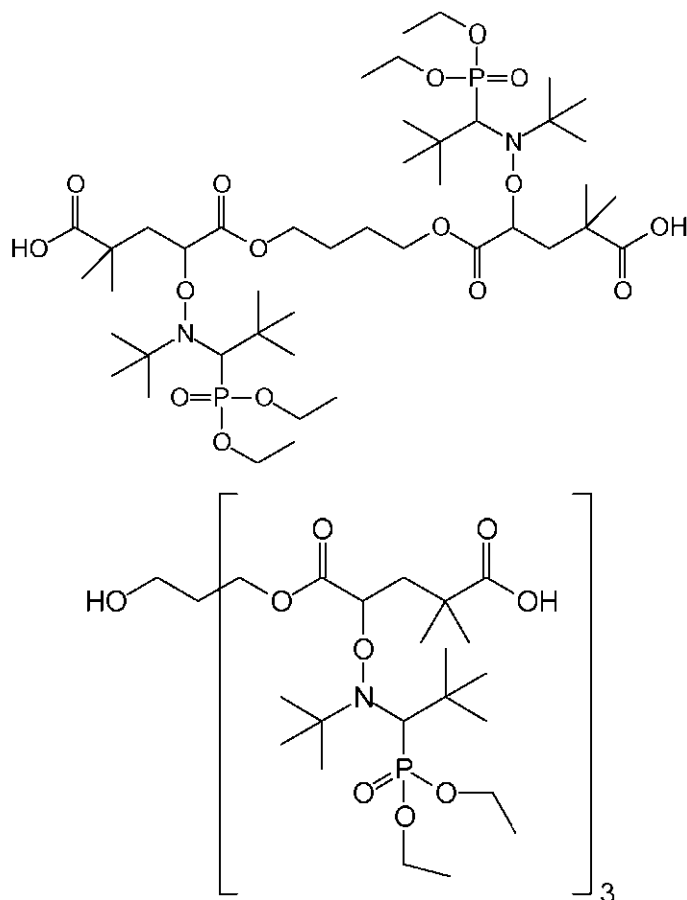
La alcoxiamina (I), y especialmente la alcoxiamina (XIII), pueden prepararse por los modos de preparación descritos por ejemplo en la Patente Francesa FR2791979. Un método que puede utilizarse consiste en realizar acoplamiento de un radical carbonado con un nitroxido. El acoplamiento puede realizarse a partir de un derivado halogenado en presencia de un sistema organometálico como CuX/ligando (X = Cl o Br) según una reacción de tipo ATRA (adición de radicales por transferencia de átomos) tal como describen D. Greszta y col. en *Macromolecules* 1996, 29, 7661-7670.



Las alcoxiaminas que pueden utilizarse en el ámbito de la invención se representan a continuación:







Las dos últimas alcoxiaminas se denominan DIAMINS y TRIAMINS, respectivamente, y son las alcoxiaminas preferidas.

5 No se apartaría del ámbito de la presente invención combinar varias alcoxiaminas que respondan a la fórmula (I), en particular varias alcoxiaminas de la fórmula (XIII). Estas mezclas podrían comprender así, por ejemplo, una alcoxiamina que tenga n_1 nitróxidos unidos y una alcoxiamina que tenga n_2 nitróxidos unidos con n_1 diferente de n_2 . Podría tratarse también de una combinación de alcoxiaminas portadoras de nitróxidos diferentes.

10 Los fotoiniciadores son compuestos susceptibles de generar radicales libres cuando estos compuestos se exponen a radiación electromagnética. Preferiblemente, las radiaciones electromagnéticas presentan longitudes de onda en el campo del ultravioleta o del visible, pero no se apartaría del ámbito de la invención utilizar longitudes de onda en los campos de longitud de onda mas cortas (rayos X o gama) o más largas (infrarrojo, incluso más largas).

Se puede tratar también de un fotoiniciador susceptible de generar radicales libres por absorción de al menos dos fotones.

15 Este último ejemplo es particularmente útil cuando se trata de polimerizar selectivamente una zona en la masa de la mezcla de reacción, en particular en los ámbitos de la impresión 3D comprometiendo una polimerización en presencia de fotoiniciador, es decir, la creación de objetos tridimensionales y prototipos por polimerización de capas sucesivas con ayuda de un rayo láser.

20 Los fotoiniciadores pueden ser de cualquier tipo. Preferiblemente, se eligen entre los que generan radicales libres por una reacción de ruptura homolítica en posición α con respecto al grupo carbonilo, como los derivados de éteres de benzoínas, hidroxialquilfenonas, dialcoxiacetofenonas, así como derivados de óxidos de acilfosfina y en posición β como sulfuros de cetonas y derivados de sulfonilcetonas, los que forman radicales libres por extracción de hidrógeno de un donador de hidrógeno, como benzofenonas o tioxantonas. En el proceso se hace intervenir un complejo de transferencia de carga con una amina, después una transferencia de electrones y de protones para conducir a la formación de un radical alquilo iniciador y un radical cetilo inactivo. Se pueden citar diacetales bencílicos, hidroxialquilfenona, alfa-aminocetonas, óxidos de acilfosfina, benzofenonas, tioxantonas. No se apartaría del ámbito de la invención utilizar una combinación de varios fotoiniciadores o incluso una combinación de fotoiniciadores e iniciador(es) radicalico(s) cuyo(s) radical(es) se genere(n) térmicamente o por una reacción de oxidorreducción, por

ejemplo, el par metileno-bis(diethylmalonato)cerio IV o incluso el par H_2O_2/Fe^{2+} .

Entre los iniciadores se pueden citar los peróxidos de diacilos, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, peroxiacetales, compuestos azoicos. Los iniciadores radicálicos que pueden convenir son, por ejemplo, carbonato de isopropilo, peróxido de benzoilo, de lauroilo, de caproilo, de dicumilo, perbenzoato de terc-tiobutilo, 2-etil-perhexanoato de terc-tiobutilo, hidroperóxido de cumilo, 1,1-di(terc-t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxiisobutirato de terc-tiobutilo, peracetato de terc-tiobutilo, perpivalato de terc-tiobutilo, perpivalato de amilo, peroctoato de terc-tiobutilo.

El procedimiento de la invención puede comprender igualmente diversos aditivos, como plastificantes, estabilizantes térmicos o UV, colorantes, en función de la utilización final del objeto obtenido por utilización del procedimiento de la invención. La realización de la polimerización según el procedimiento de la invención puede efectuarse en masa, en solución, en suspensión o incluso en emulsión.

Según una variante de la invención, la alcoxilamina utilizada puede prepararse por un procedimiento de polimerización radicálica controlada por nitróxidos similar, pero sin la presencia del fotoiniciador, a una temperatura mayor que 50 °C. Se trata, por ejemplo, de hacer un primer bloque que comprenda al menos un monómero, que posteriormente será puesto en las condiciones de la presente invención, es decir, a baja temperatura, típicamente a temperatura ambiente para generar la polimerización de otros bloques. Se obtendrá pues un copolímero con varios bloques.

En la síntesis de copolímeros secuenciales o copolímeros de bloque se utilizan varias técnicas desde hace muchos años. En cada una de estas técnicas las temperaturas utilizadas para la síntesis son siempre muy alejadas de la ambiente y se requieren condiciones particulares de preparación, a menudo incompatibles con los procedimientos de fabricación utilizados en las aplicaciones. En el procedimiento de la invención, las temperaturas de las polimerizaciones están comprendidas entre -50 °C y +80 °C, ventajosamente entre -20 °C y +80 °C, preferiblemente entre 0 °C y 80 °C, incluso preferiblemente entre 0 °C y 50 °C, e idealmente entre 10 °C y 35 °C.

Numerosos trabajos, por consiguiente, han consistido en sintetizar el copolímero de bloque en una primera etapa, después introducirlo en forma de aditivo en los materiales elegidos según la aplicación pretendida. Se ha demostrado que la utilización de estos aditivos permitía obtener mejores equilibrios de las propiedades con respecto a las técnicas anteriores habitualmente utilizadas. Sin embargo, la introducción de copolímeros de bloque en un material hospedadora requiere herramientas y técnicas de mezcla particulares (en caliente, mediante disolvente) debido a la muy alta viscosidad de estos aditivos. El mismo efecto limita igualmente el contenido de copolímeros de bloque que puede introducirse en el material final. Para estas aplicaciones, la tasa de polímero utilizable como aditivo está limitada por la viscosidad generada. En el caso en que la síntesis del copolímero se produce directamente en una resina hospedadora, o la mezcla resina/endurecedor, como puede ser el caso en la presente invención, la viscosidad ya no es un problema puesto que aparecería únicamente al final del procedimiento. Esto abre oportunidades nuevas en los ámbitos en que la viscosidad sea un factor limitante como revestimientos, procedimientos de inyección o de infusión de resina, adhesivos...

La presente invención tiene la doble ventaja de permitir la síntesis de copolímeros de bloque *in situ* en el material hospedador, para obtener una morfología particular más favorable a las propiedades de aplicación y conservando una viscosidad inicial baja particularmente favorable para la aplicación del material con aditivos.

El material hospedador puede ser un disolvente, polímero, oligómero, una carga pigmentaria o no de cualquier dimensión y de cualquier tipo de factor de forma, porosa o no, de fibras cortas o largas, tejidas o no, de nanotubos o una combinación de estos materiales hospedadores. El material hospedador puede ser también un precursor de polímero, por ejemplo, cualquier sistema bicomponente o no susceptible de polimerizar independientemente de la polimerización que comprometa a la alcoxiamina, por ejemplo, de manera no limitante una resina epoxídica, poliuretano, poliéster. Se puede polimerizar, por ejemplo, simultáneamente o de manera secuencial, el material hospedador y el material procedente de la polimerización de la alcoxiamina.

En este sentido, la presente invención se acerca a los procedimientos descritos en la Patente Internacional WO 03/062293 o incluso en la Patente Internacional WO 06/06152, pero difiere de estas últimas por el hecho de que la temperatura de síntesis del segundo bloque es significativamente muy inferior a las descritas en la técnica anterior, típicamente a temperatura ambiente, lo que se hace posible por la utilización combinada de un iniciador de alcoxiamina macromolecular preparado previamente durante una primera etapa clásicamente descrita en la técnica anterior, en presencia de un fotoiniciador y monómeros constitutivos del segundo bloque.

Entre los monómeros que pueden utilizarse en el procedimiento de la invención, se pueden citar los monómeros que presentan uno o varios dobles enlaces como los monómeros vinilaromáticos como estireno o los estirenos sustituidos especialmente alfa-metilestireno, monómeros acrílicos como ácido acrílico o sus sales, acrilatos de alquilo (presentando o no varias funciones acrílicas), de cicloalquilo o de arilo como el acrilato de metilo, etilo, butilo, etilhexilo o fenilo, acrilatos de hidroxialquilo como el acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilatos de éteralquilo como el acrilato de 2-metoxietilo, acrilatos de alcoxi- o ariloxi-polialquilenglicol como los acrilatos de metoxipoli-etilenglicol, acrilatos de etoxipoli-etilenglicol, acrilatos de metoxipoli-propilenglicol, acrilatos de metoxi-poli-etilenglicol-poli-propilenglicol o sus mezclas, los acrilatos de aminoalquilo como el acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAME), acrilatos fluorados, acrilatos sililados, acrilatos fosforados como los acrilatos de fosfato de alquilenglicol, monómeros metacrílicos como ácido

metacrílico o sus sales, metacrilatos de alquilo (presentando o no varias funciones metacrílicas), de cicloalquilo, de alcenilo o de arilo como metacrilato de metilo (MAM), de laurilo, de ciclohexilo, de alilo, de fenilo o de naftilo, metacrilatos de hidroxialquilo como metacrilato de 2-hidroxietilo o metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilatos de éteralquilo como metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilatos de alcoxi- o ariloxi-poliálquilenglicol como los metacrilatos de metoxipoliétilenglicol, metacrilatos de etoxipoliétilenglicol, metacrilatos de metoxipolipropilenglicol, metacrilatos de metoxipoliétilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, metacrilatos de aminoalquilo como metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), metacrilatos fluorados como metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, metacrilatos sililados como 3-metacriloilpropiltrimetilsilano, metacrilatos fosforados como los metacrilatos de fosfato de alquilenglicol, metacrilato de hidroxietilimidazolidona, metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo, acrilonitrilo, acrilamida o acrilamidas substituidas, 4-acrilolmorfoline, N-metilolacrilamida, metacrilamida o metacrilamidas substituidas, N-metilolmetacrilamida, cloruro de metacrilamido-propiltrimetil amonio (MAPTAC), ácido itacónico, ácido maleico o sus sales, anhídrido maleico, maleatos o hemimaleatos de alquilo o de alcoxi- o ariloxi-poliálquilenglicol, vinilpiridina, vinilpirrolidinona, (alcoxi)poli(alquilenglicol) vinil éter o divinil éter, como metoxi poli(etilenglicol) vinil éter, poli(etilenglicol) divinil éter, monómeros olefínicos, entre los que se pueden citar etileno, buteno, hexeno y 1-octeno así como los monómeros olefínicos fluorados y monómeros vinilidénicos, entre los que se pueden citar fluoruro de vinilideno, solos o en mezclas de al menos dos monómeros citados previamente.

La invención se centra igualmente en polímeros o copolímeros, de bloque o no, obtenidos según el procedimiento de la invención en presencia o no de un material hospedador.

La presente invención se centra igualmente en las aplicaciones de la utilización de este procedimiento de síntesis a temperatura baja. Este procedimiento se hace compatible con las numerosas aplicaciones y variaciones para las que la temperatura de aplicación permanece fría o moderada.

En particular, la presente invención se adapta ventajosamente a aplicaciones como barnices, impresión 3D, revestimientos, colas y adhesivos, refuerzo mecánico de plásticos, materiales compuestos ya que la temperatura de polimerización coincide con la temperatura de la aplicación.

La presente invención se centra igualmente en materiales hospedadores que comprenden polímeros o copolímeros procedentes del procedimiento de la invención debido a sus propiedades únicas resultantes de la utilización del procedimiento de la invención, que permiten especialmente incorporar cantidades importantes de copolímeros objeto de la invención a los materiales hospedadores utilizando el procedimiento de la invención.

Ejemplo 1

Síntesis de la alcoxiamina DIAMINS:

En un reactor de 2,5 litros se introducen 1,25 litros de etanol, 380 g de Blocbuilder® (Arkema), 100 g de diacrilato de butanodiol. Se calienta la mezcla con agitación a 80 °C durante 4 h. La mezcla de reacción se trasvasa después, después se evapora el etanol con ayuda de un evaporador rotativo. Se obtienen de manera cuantitativa 480 g de Diamins.

Ejemplo 2

Síntesis de una polialcoxiamina

Se introducen en un reactor metálico de 2 litros provisto de agitador de hélice, una doble envoltura de calentamiento por circulación de aceite y una toma de vacío/nitrógeno:

- 301 g de acrilato de butilo

- 49 g de estireno

- 7,7 g de DIAMINS.

Después de la introducción de los reactivos, la mezcla de reacción se desgasifica tres veces a vacío/en nitrógeno. Se cierra entonces el reactor, después se ponen en marcha la agitación (50 vueltas por minuto) y el calentamiento (registro de temperatura: 125 °C). La temperatura de la mezcla de reacción alcanza 113 °C en aproximadamente 30 minutos. La presión se establece hacia 0,15 MPa (1,5 bar). La temperatura del reactor se mantiene al nivel de 115 °C durante 522 min. Se recuperan después de enfriamiento 340 g de una mezcla al 67 % de extracto seco. El acrilato de butilo en exceso se elimina a continuación por evaporación a 70 °C a presión reducida durante 3 h. La relación en peso de acrilato de butilo a estireno del macrorradical obtenido es 83 : 17. El análisis por GPC del bloque B da los resultados siguientes: M_n : 35 000 g/mol; M_p : 65 000 g/mol; polimolecularidad: 1,86.

Ejemplo 3

Síntesis de la alcoxiamina TRIAMINS

En un reactor de 500 mililitros se introducen 206 g de etanol, 100 g de Blocbuiders® (Arkema), 26,5 g de triacrilato de pentaeritritol (Sartomer SR444D). Se calienta la mezcla con agitación 80 °C durante 4 h. La mezcla de reacción se trasvasa a continuación, después se evapora el etanol con ayuda de un evaporador rotativo. Se obtienen de manera cuantitativa 126 g de triamins.

5 Ejemplo 4

Síntesis de microiniciador CS1

Síntesis de una polialcoxiamina macroiniciadora DS1

Se introducen en un reactor metálico de 2 litros provisto de agitador de hélice, una doble envoltura de calentamiento por circulación de aceite y una toma de vacío/nitrógeno:

- 10 • 643 g de acrilato de butilo
- 96 g de estireno
- 6 g de TRIAMINS.

Después de la introducción de los reactivos, la mezcla de reacción se desgasifica tres veces a vacío/en nitrógeno. Se cierra entonces el reactor, después se pone en marcha la agitación (50 vueltas por minuto) y el calentamiento (registro de temperatura: 125 °C). La temperatura de la mezcla de reacción alcanza 113 °C en aproximadamente 30 minutos. La presión se establece hacia 0,15 MPa (1,5 bar). La temperatura del reactor se mantiene al nivel de 115 °C durante 522 min. Se recuperan después de enfriamiento 740 g de una mezcla al 70 % de extracto seco. El acrilato de butilo en exceso se elimina a continuación por evaporación a 70 °C con presión reducida durante 3 h. La relación en peso de acrilato de butilo a estireno del macrorradical obtenido es 83 : 17. El análisis por GPC calibrada con ayuda de muestras de poliestireno del macroiniciador da los resultados siguientes: M_n : 129 000 g/mol; M_p : 510 000 g/mol; polimolecularidad: 3,9.

Ejemplo 5

Síntesis del copolímero no iniciador (polialcoxiamina)

En un reactor agitado de acero inoxidable comúnmente utilizado por el experto en la materia se introduce una mezcla compuesta por 500 g de acrilato de butilo, 70 g de estireno, 966 g de tolueno, 0,1854 g de AIBN (Vazo64 de Dupont), 0,6 g de n-dodecilmercaptano. El reactor se pone a 0,2 MPa (2 bar) de presión de nitrógeno y se calienta a una temperatura de 85 °C durante 3 h. La mezcla se enfría, a continuación, a temperatura ambiente (20 °C), después se seca a vacío en una estufa durante 16 h a 125 °C y 10 kPa (100 mbar) de presión absoluta. Se obtiene entonces el copolímero seco de poli(acrilato de butilo-co-estireno) no iniciador.

30 Ejemplo 6

Polimerización de metacrilato de metilo en UV a 25°C

Se realiza en un vial de vidrio una mezcla que contiene el macroiniciador o copolímero no iniciador, el iniciador UV Esacure TPO de la compañía Lamberti y un monómero de metacrilato de metilo. El tiempo de irradiación es de 90 min. La fuente de irradiación es la lámpara UVAHAND250 de la compañía Dr. Hönle AG UV Technology (Lochhamer Schlag 1, 82166 Gräfelfing/München, Alemania). La temperatura inicial de la mezcla es la temperatura ambiente (20 °C).

Los resultados se dan en la tabla 1; los porcentajes son porcentajes en masa:

Ejemplo	Macroiniciador CS1	Copolímero no iniciador	Iniciador UV TPO	Metacrilato de metilo	Observación
6a	0	0	0	100 %	Sin polimerización
6b	0	0	3 %	97 %	Polímero transparente
6c	0	15 %	3 %	82 %	Polímero opaco blanco
6d	15 %	0%	0 %	85 %	Sin polimerización
6e	15	0	3	82	Polímero transparente

En la figura 1 se proporcionan fotos de las muestras 6b, 6e y 6c.

El análisis dinámico mecánico (DMA) en la figura 2 muestra claramente una diferencia de comportamiento mecánico entre los ejemplos 6c y 6e. El material 6c no presenta resistencia mecánica, fluye a temperatura ambiente (20 °C) lo que se traduce en el cruzamiento de los módulos G' y G'' a 18 °C. Se puede concluir que no está estructurado. En cambio, el material 6e conserva una buena resistencia mecánica que se traduce en un módulo G' mayor que el módulo G'' en toda la franja de temperatura. Se concluye que está estructurado.

Ejemplo 7

Polimerización de metacrilato de metilo en el UV a 0 °C. Se reproduce el ejemplo 6e, pero esta vez el vial de vidrio descansa sobre un lecho de agua glicolada a -15 °C. Se observa el mismo resultado que para el ejemplo 6e, se obtiene una polimerización de la mezcla y un polímero transparente.

Ejemplo 8

Polimerización de acrilato de isobornilo en UV en presencia de macroiniciador

El macroiniciador utilizado es el procedente del ejemplo 2. El iBoA es el acrilato de isobornilo (la Tg del homopolímero PiBoA es de alrededor de 100 °C). Speedcure TPO-L es (2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinato de etilo, un fotoiniciador líquido distribuido por Lambson.

La composición másica dada en la tabla 2, a continuación, se homogeniza con agitación magnética a temperatura ambiente (20 °C), se enfría después en un molde de silicona (de dimensiones 40 mm de largo, 30 mm de ancho y 1 mm de espesor). El molde lleno se pone, a continuación, bajo radiación UV-LED (modelo Firefly distribuido por Phoseon Technology, longitud de onda 395 nm, potencia 4 W/cm²) durante 40 segundos.

	Macroiniciador DS1	iBoA	TPO-L
Ejemplo 8	2,61 g	4,15 g	0,07 g

El análisis mecánico dinámico de tracción muestra en la figura 3 dos temperaturas de transición vítrea que corresponden a dos fases distintas, una asociada al polímero macroiniciador (Tg -11 °C) y la otra a la matriz de poli(acrilato de isobornilo) (Tg 101 °C). El módulo E se mantiene mayor que el módulo E' hasta 80 °C, se deduce que el material está estructurado. La transparencia óptica nos indica que esta estructuración es muy fina (escala submicrónica) figura 4.

Ejemplo 9

Polimerización de acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo en UV en presencia de macroiniciador

El macroiniciador utilizado es el procedente del ejemplo 2. El SR256 es el acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo, distribuido por Sartomer (la Tg del homopolímero está en los alrededores de -55 °C). Speedcure TPO-L es (2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfinato de etilo, un fotoiniciador líquido distribuido por Lambson.

La composición másica dada en la tabla 3, a continuación, se homogeniza a temperatura ambiente (20 °C), se deposita después en un portaobjetos de vidrio. Esta última se coloca, a continuación, bajo radiación UV-LED (modelo Firefly distribuido por Phoseon Technology, longitud de onda 395 nm, potencia 4 W/cm²) durante 40 segundos.

Tabla 3

	Macroiniciador DS1	SR256	TPO-L
Ejemplo 9	3,65 g	8,49 g	0,12 g

El análisis mecánico dinámico de compresión muestra en la figura 5 una temperatura de transición vítrea a -40 °C de la matriz de poli(acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo). El módulo elástico E' sigue siendo mayor que el módulo E'' después de esta transición vítrea a -40 °C, lo que se traduce en la presencia de una estructuración. Una vez más, la transparencia óptica de la muestra confirma que la escala de la estructuración es muy fina, submicrónica (figura 6).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de polimerización radicalica que comprende las siguientes etapas:
 - mezcla comprendiendo al menos un monómero en presencia de al menos un fotoiniciador y al menos una alcoxiamina,
- 5 - llevar a cabo la polimerización de la mezcla a una temperatura comprendida entre -50 °C y 80 °C hasta la conversión completa de los monómeros.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una alcoxiamina es monofuncional.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una alcoxiamina es multifuncional.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una alcoxiamina es una alcoxiamina macromolecular.
- 10 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos un fotoiniciador se combina con al menos un iniciador generador de radicales libres térmicamente.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos un fotoiniciador se combina con al menos un iniciador generador de radicales libres por una reacción de oxidorreducción.
- 15 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la polimerización se realiza en presencia de un material hospedador.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el material hospedador se elige entre fibras tejidas o no, resinas epoxídicas, poliuretano y poliéster.
9. Utilización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, para la fabricación de colas, piezas compuestas, barnices, revestimientos, objetos fabricados por una tecnología de impresión 3D.
- 20 10. Objeto obtenido con ayuda de una utilización según la reivindicación 9.

Figura 1:

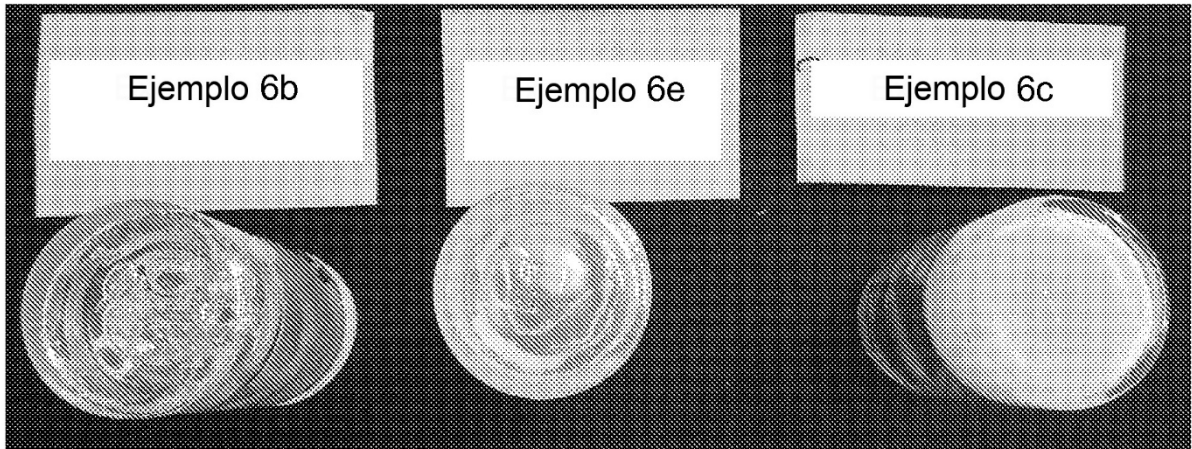


Figura 2:

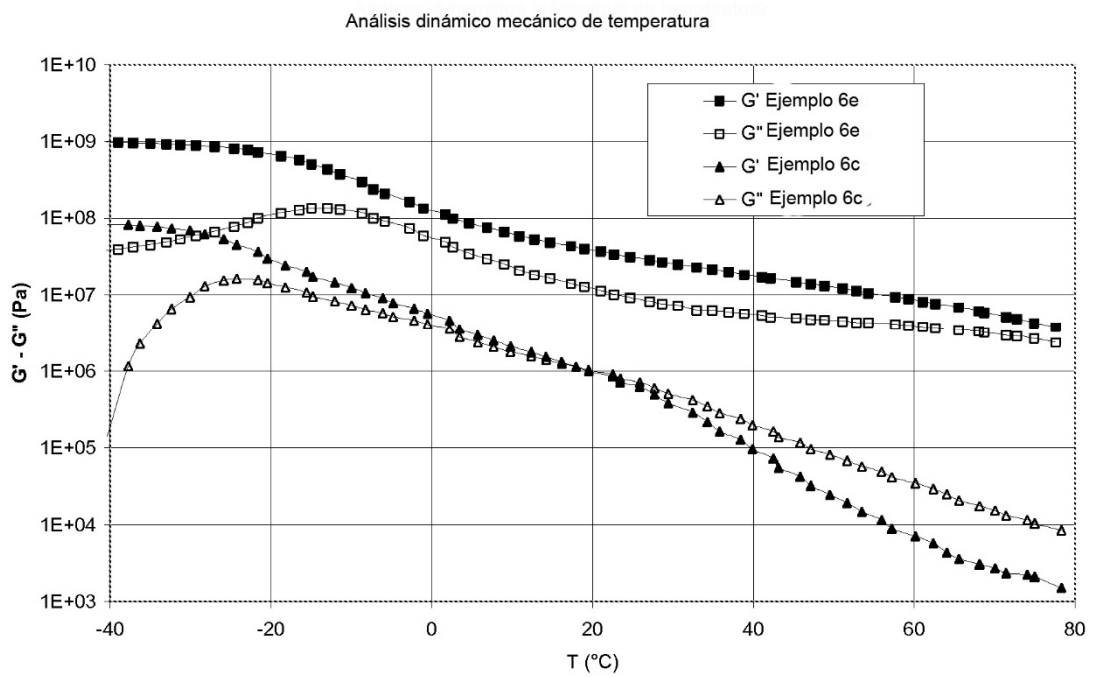


Figura 3:

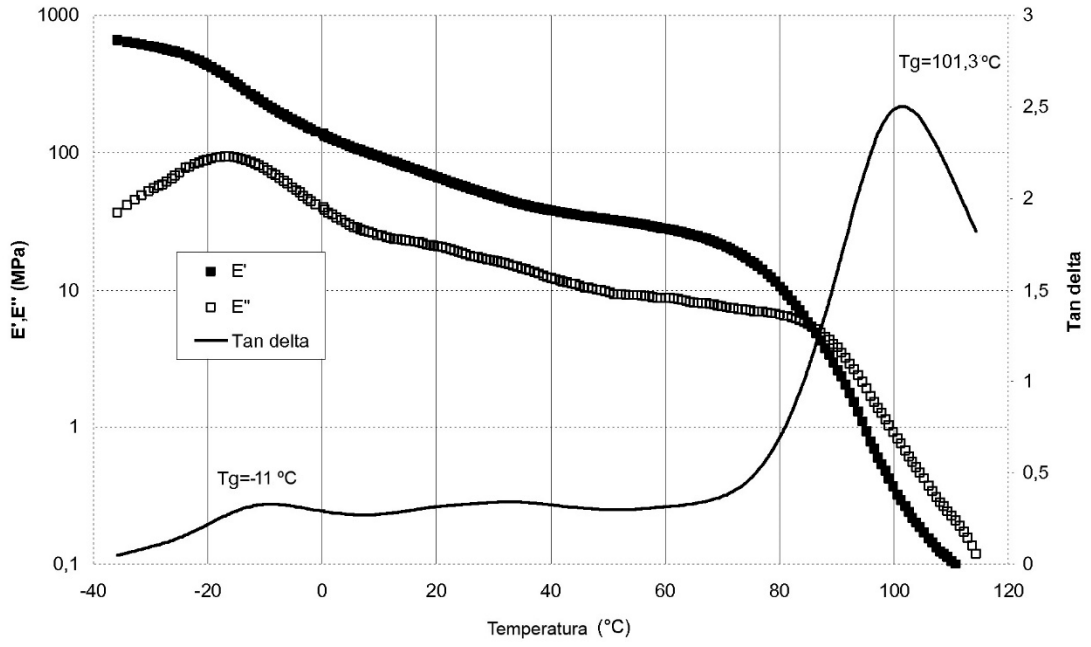


Figura 4:

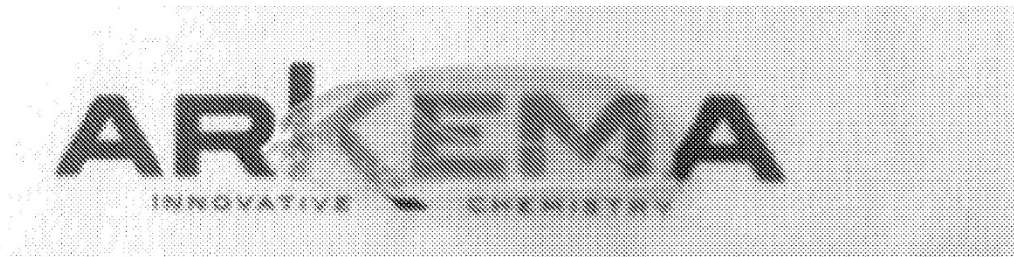


Figura 5:

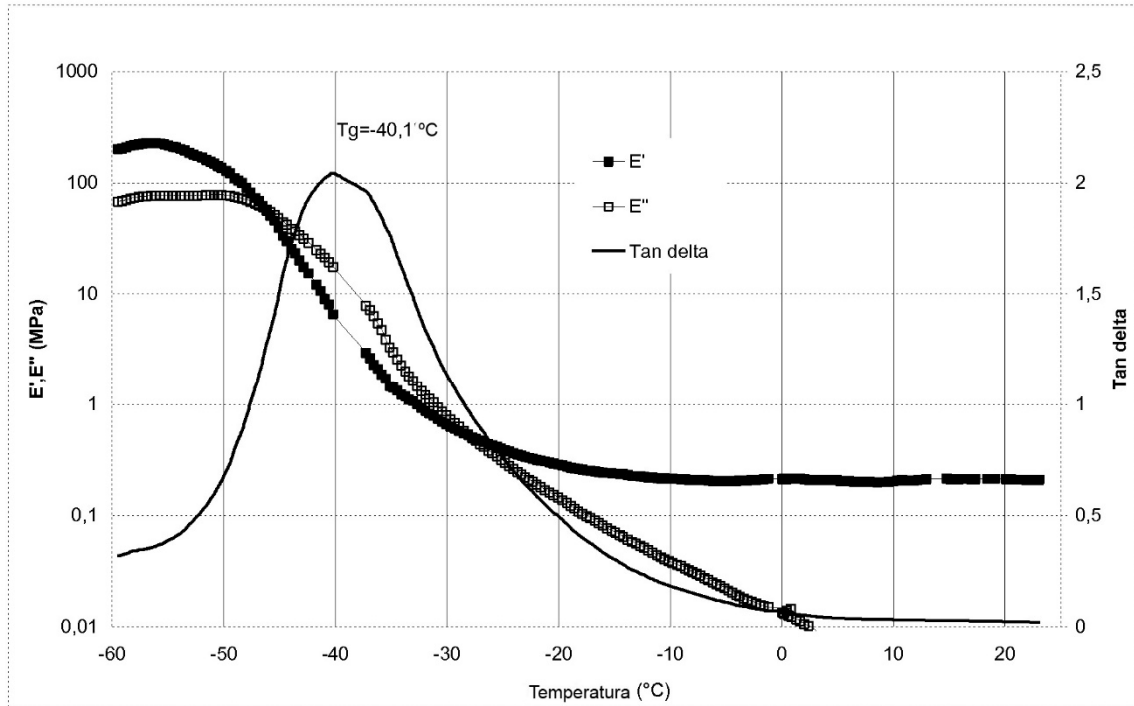


Figura 6:

