

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 528**

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/FR2015/053625**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097649**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015 E 15823675 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3233933**

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

30 Prioridad:

18.12.2014 FR 1462678

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

17.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 767 528 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).

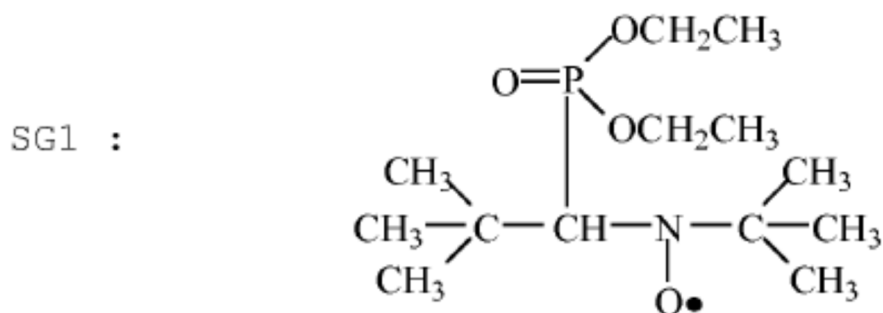
DESCRIPCIÓN

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 menos de 50 °C en presencia de un reductor de nitróxidos. La invención se refiere igualmente al uso del procedimiento de la invención con el fin de obtener objetos, así como a los objetos obtenidos.

La polimerización radicalica es una técnica de polimerización bien conocida. El uso de alcoxiaminas permite preparar copolímeros de bloques.

Estas polimerizaciones se ejecutan casi siempre a temperaturas al menos superiores a 100 °C. Una excepción se refiere al uso del nitróxido de *N-terc*-butil-1-dietilfosfeno-2,2-dimetilpropilo también llamado SG1, pues permite comenzar la polimerización desde 50 °C. Este nitróxido, del que se recuerda la fórmula a continuación, se describe más particularmente en el documento EP0760824:



Aunque este nitróxido presenta numerosas ventajas tales como temperaturas de polimerización moderadas y un buen control de numerosos monómeros, no permite ejecutar polimerizaciones a baja temperatura tales como la ambiental hasta por debajo de la ambiental en tiempos compatibles con los ciclos industriales cuando se parte de alcoxiaminas, no pudiendo estas últimas generar un radical persistente más que a temperaturas superiores a 50 °C.

El documento WO03/074572 describe la posibilidad de polimerizar de forma controlada por la vía de nitróxido a temperaturas comprendidas entre 50 y 160 °C, pero preferiblemente entre 80 y 100 °C. La reacción no es por lo tanto posible, por ejemplo, a temperatura ambiental.

Ahora bien, existe la necesidad real de poder efectuar polimerizaciones a temperaturas tan bajas, hasta temperaturas negativas, por ejemplo, en el caso de polimerización de piezas de muy grandes dimensiones (aspas de aerogeneradores, cascos de barcos, por ejemplo) para las que una instalación de calentamiento de tipo horno es muy costosa. Una polimerización efectuada a temperatura ambiente o incluso a temperaturas negativas sería por lo tanto un avance importante en el plano económico o permitiría, por ejemplo, en el caso de colas multicomponentes, ser utilizables en condiciones exigentes de temperaturas negativas.

Por otra parte, en una formulación que comprende copolímeros de bloques, la introducción de copolímeros de bloques sintetizados en una etapa preliminar crea lo más a menudo un aumento muy grande de la viscosidad de la mezcla, lo que constituye un obstáculo considerable para procedimientos que necesitan una viscosidad baja como los procedimientos de infusión para la fabricación de materiales compuestos, o los procedimientos de ritmo rápido para los que es crucial el comportamiento reológico de la preparación. Parece entonces sensato preparar el copolímero de bloques *in situ*, es decir, durante la conformación del material y esto a baja temperatura (>0 °C), típicamente ambiental, 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 también minimizar la presión en los reactores de síntesis.

En polimerización radicalica clásica, es bien conocido cuando el cebador usado es un peróxido al que la adición de aminas tales como dimetil-para-toluidina (QIU K. et al, Polymer Communications, N°1, 76-81, 1985) permite un cebado a baja temperatura. Este sistema rédox es útil para preparar colas bicomponentes utilizables a temperatura ambiente por ejemplo.

La solicitante ha descubierto ahora, contra todo pronóstico, que una alcoxiamina, en presencia de un reductor de nitróxido, vuelve a cebar la polimerización de monómeros y esto incluso a temperaturas negativas, con una cinética rápida, es decir con tiempos compatibles con las aplicaciones industriales, típicamente de varios minutos a varias horas.

Compendio de la invención:

La 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 reductor de nitróxido y al menos una alcoxiamina,
- Ejecución de la polimerización de la mezcla a una temperatura comprendida entre -50 y 80 °C hasta la conversión completa de los monómeros.

Descripción detallada:

El procedimiento de la invención puede aplicarse con cualquier tipo de alcoxiamina. Puede ser igualmente una polialcoxiamina, susceptible de generar varios radicales nitróxidos, o también una alcoxiamina macromolecular o polialcoxiamina macromolecular procedente de una etapa de polimerización entre al menos un monómero y una alcoxiamina.

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

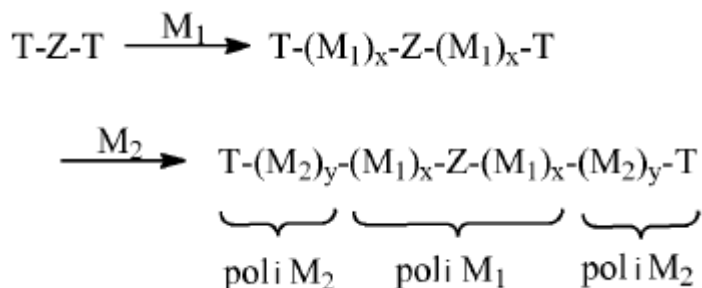
Según una segunda forma de la invención, al menos una de las alcoxiaminas es multifuncional.

La alcoxiamina o polialcoxiamina se describe por la fórmula general Z(-T)_n en la que Z designa un agrupamiento multivalente, T un nitróxido y n un entero mayor o igual a 1, preferiblemente comprendido entre 2 y 10, ventajosamente comprendido entre 2 y 8 y más preferiblemente comprendido entre 2 y 4, incluyendo los extremos.

n representa la funcionalidad de la alcoxiamina, es decir el número de radicales nitróxidos T liberables por la alcoxiamina según el mecanismo:



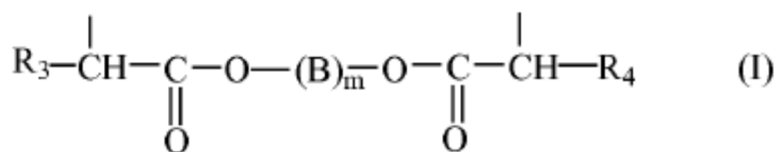
Esta reacción se activa por la presencia de un reductor de nitróxidos que puede ser, por ejemplo, un radical procedente de la descomposición de un cebador radicalico o bien por la temperatura o bien por una reacción rédox. En presencia de un monómero o monómeros, la alcoxiamina activada ceba una polimerización. El esquema siguiente ilustra la preparación de un copolímero poliM2-poliM1-poliM2 basado en una alcoxiamina para el que n= 2. El monómero M1 se polimeriza primero después de la activación de la alcoxiamina, luego una vez se termina el bloque poliM1, se polimeriza a continuación el monómero M2:



El principio de preparación de copolímeros de bloques sigue siendo válido para n mayor o igual a 1.

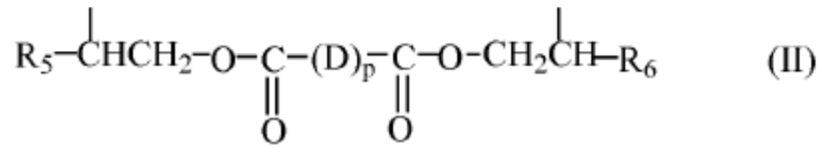
Z designa un agrupamiento multivalente, es decir, un agrupamiento susceptible de liberar después de la activación varios sitios radicalicos. La activación en cuestión se produce por ruptura del enlace covalente Z-T.

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

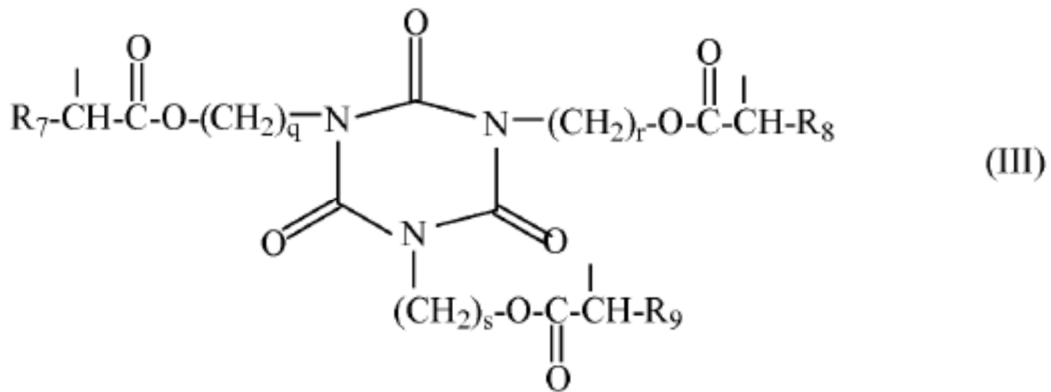


en la que R₃ y R₄, iguales o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 10, radicales fenilo o tienilo eventualmente sustituidos con un átomo de halógeno tales como F, Cl, Br, o bien por un radical alquilo lineal o ramificado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

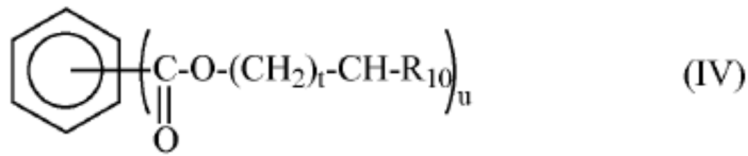
va de 1 a 20; m es un número entero que va de 1 a 10;



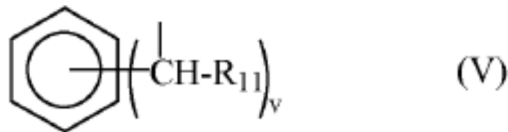
5 en la que R_5 y R_6 , iguales o diferentes, representan radicales arilo, piridilo, furilo o tienilo eventualmente sustituidos con un átomo de halógeno tal como F, Cl, Br o bien con un radical alquilo lineal o ramificado que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 4, o bien también con radicales nitro, alcoxi, ariloxi, carbonilo o carboxi; D representa un radical alqueno lineal o ramificado que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 6, un radical fenileno o un radical cicloalqueno; siendo p un número entero que va de 1 a 10;



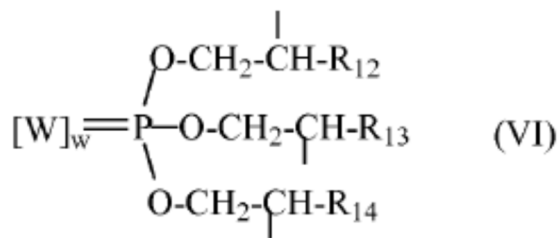
10 en la que R_7 , R_8 y R_9 , iguales o diferentes, tienen los mismos significados que R_3 y R_4 de la fórmula (I), q, r y s son números enteros que van de 1 a 10;



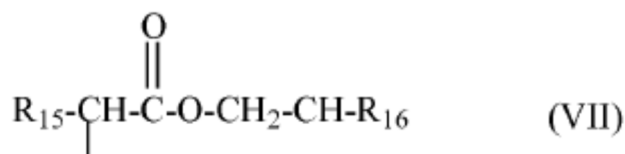
en la que R_{10} tiene el mismo significado que R_5 y R_6 de la fórmula (II), t es un número entero que va de 1 a 4 y u es un entero comprendido entre 2 y 6 (el agrupamiento aromático está sustituido);



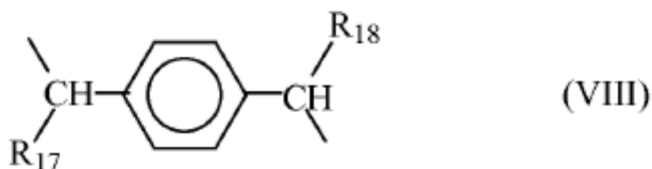
15 en la que R_{11} tiene el mismo significado que el radical R_{10} de la fórmula (IV) y v es un entero comprendido entre 2 y 6;



en la que R_{12} , R_{13} y R_{14} , iguales o diferentes, representan un radical fenilo, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno tal como Cl, Br o bien con un radical alquilo lineal o ramificado que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 10; W representa un átomo de oxígeno, azufre o selenio y w es igual a 0 o 1;



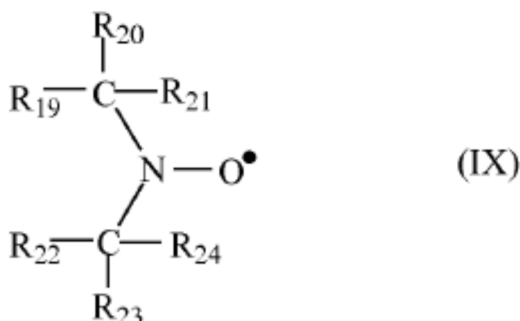
en la que R₁₅ tiene el mismo significado que R₃ de la fórmula (I), R₁₆ tiene el mismo significado que R₅ o R₆ de la fórmula (II)



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

T designa un nitróxido que es un radical libre estable que presenta un agrupamiento =N-O•, es decir un agrupamiento sobre el que está presente un electrón desapareado. Se designa como radical libre estable un radical persistente y no reactivo frente al aire y la humedad en el aire ambiental tal que puede manipularse y conservarse durante un periodo bastante más largo que la mayoría de los radicales libres (véase con este fin *Accounts of Chemical Research* 1976, 9, 13-19). El radical libre estable se distingue así de los radicales libres cuyo periodo de vida es efímero (de algunos milisegundos a algunos segundos) como los radicales libres procedentes de cebadores habituales de polimerización como los peróxidos, hidroperóxidos o cebadores azoicos. Se puede decir que un radical libre es estable si no es cebador de polimerización y si el periodo de vida media del radical es de al menos un minuto.

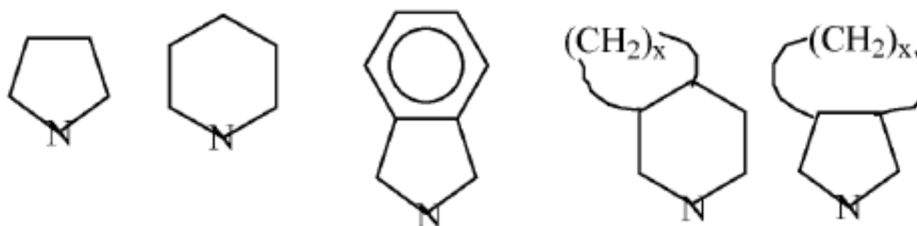
T se representa por la estructura:



en la que R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ y R₂₄ designan agrupamientos:

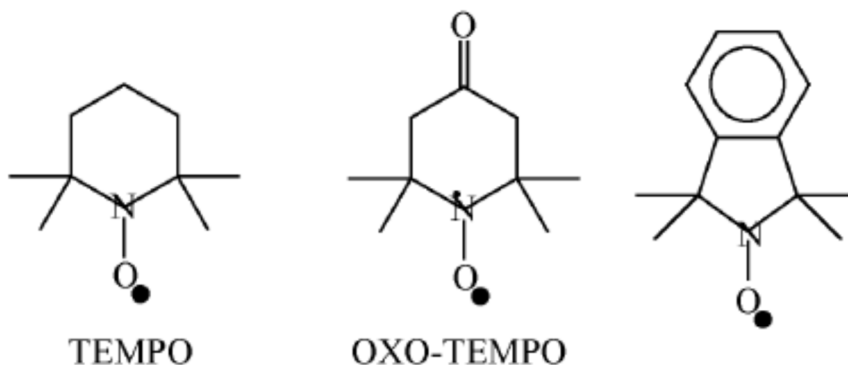
- 20 - alquilo lineales o ramificados C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₀, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, *terc*-butilo o neopentilo, sustituidos o no,
- arilo C₆-C₃₀, sustituidos o no, tales como bencilo o arilo (fenilo),
- cíclicos saturados C₁-C₃₀

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

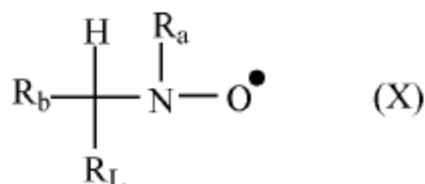


25 en las que x designa un entero comprendido entre 1 y 12.

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



De manera particularmente preferible, se usan los nitroxidos de fórmula (X):



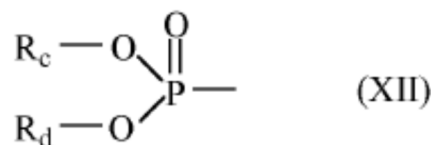
5 designando R_a y R_b agrupamientos alquilo iguales o diferentes que poseen de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente ligados entre sí para formar un ciclo y eventualmente sustituidos con agrupamientos hidroxilo, alcoxi o amino,

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



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

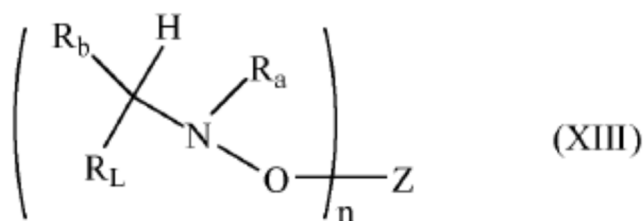
15 Ventajosamente, R_L es un agrupamiento fosfonato de fórmula:



en la que R_c y R_d son dos agrupamientos alquilo iguales o diferentes, eventualmente ligados para formar un ciclo, que comprenden de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente sustituidos o no.

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

Los nitroxidos de fórmula (X) son preferidos pues permiten obtener un buen control de la polimerización radicalica de los monómeros (met)acrílicos, como se enseña esto en el documento WO 03/062293. Las alcoxiaminas de fórmula (XIII) que tienen un nitroxido de fórmula (X) son por lo tanto preferidas:

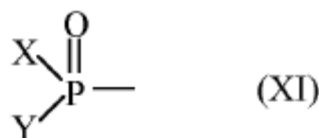


en la que

Z designa un agrupamiento multivalente;

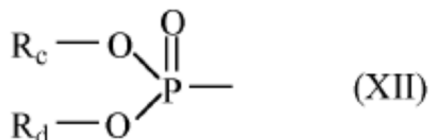
5 R_a y R_b designan agrupamientos alquilo iguales o diferentes que poseen de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente ligados entre sí para formar un ciclo y eventualmente sustituidos con agrupamientos hidroxilo, alcoxi o amino;

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



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

Ventajosamente, R_L es un agrupamiento fosfonato de fórmula:

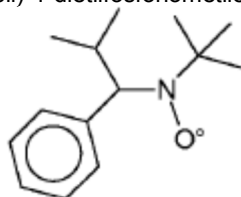


15 en la que R_c y R_d son dos agrupamientos alquilo iguales o diferentes, eventualmente ligados para formar un ciclo, que comprenden de 1 a 40 átomos de carbono, eventualmente sustituidos o no.

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

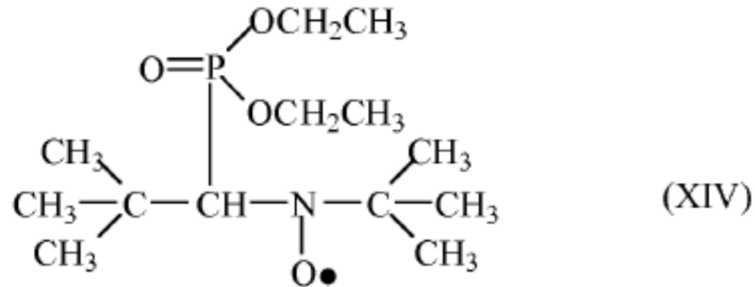
A modo de ejemplo de nitróxido de fórmula (X) que puede estar portado por la alcoxiamina (XIII), se pueden citar:

- 20
- nitróxido de N-*terc*-butil-1-fenil-2-metilpropilo,
 - nitróxido de N-(2-hidroximetilpropil)-1-fenil-2-metilpropilo,
 - nitróxido de N-*terc*-butil-1-dibencilfosfona-2,2-dimetilpropilo,
 - nitróxido de N-*terc*-butil-1-di(2,2,2-trifluoroetil)fosfona-2,2-dimetilpropilo,
- 25
- nitróxido de N-*terc*-butil-[(1-dietilfosfona)-2-metilpropilo],
 - nitróxido de N-(1-metiletil)-1-ciclohexil-1-(dietilfosfona),
 - nitróxido de N-(1-fenilbencil)-[(1-dietilfosfona)-1-metiletilo],
 - nitróxido de N-fenil-1-dietilfosfona-2,2-dimetilpropilo,
 - nitróxido de N-fenil-1-dietilfosfona-1-metiletilo,
 - nitróxido de N-(1-fenil-2-metilpropil)-1-dietilfosfonometiletilo,



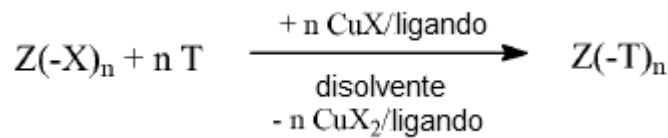
- 30
- o también el nitróxido de fórmula

El nitroxido de fórmula (XIV) es particularmente preferido:

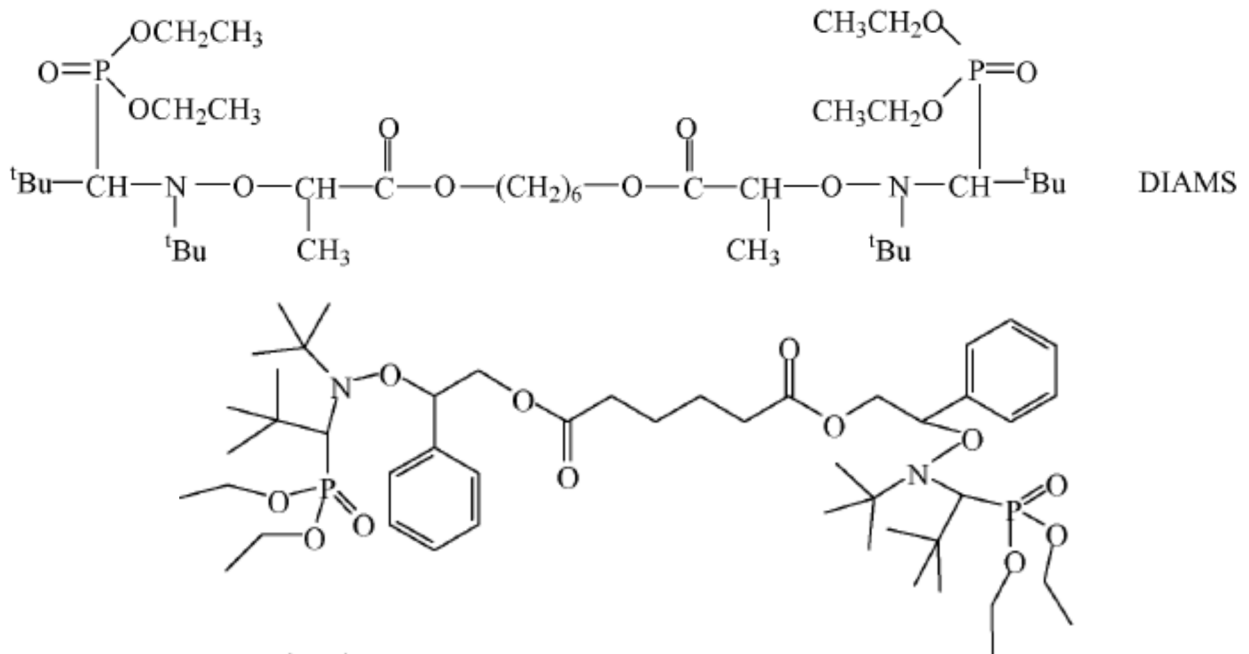


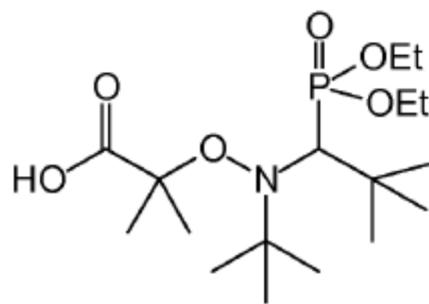
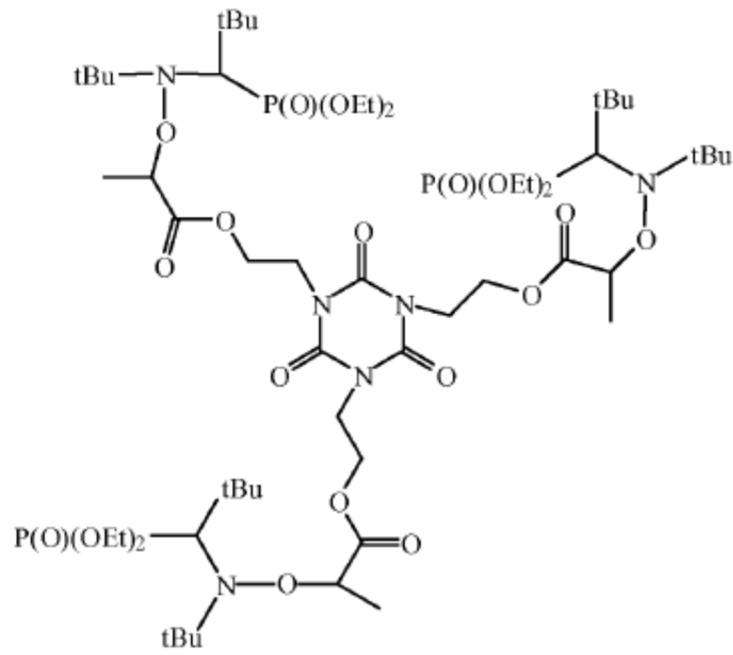
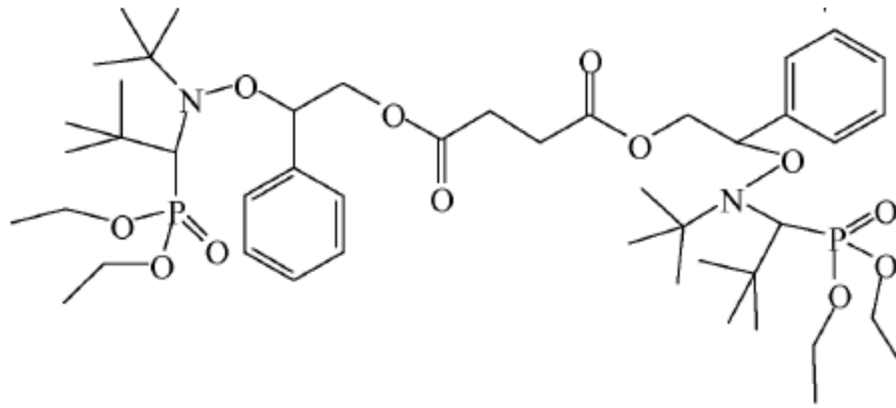
Se trata del nitroxido de N-*tert*-butil-1-dietilfosfona-2,2-dimetilpropilo, denominado corrientemente SG1 para simplificar.

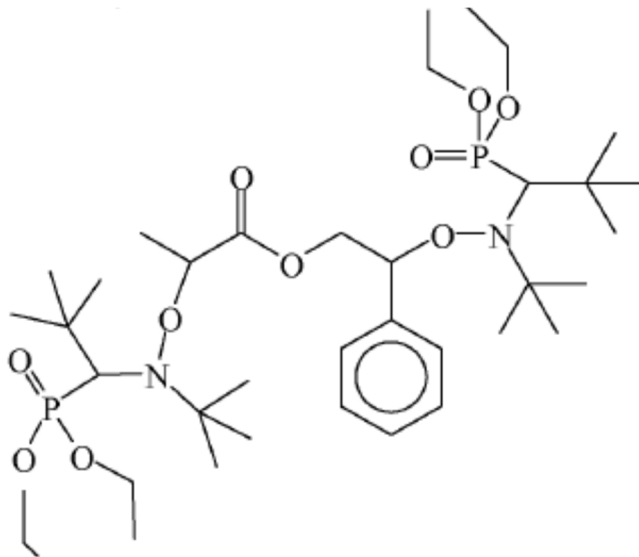
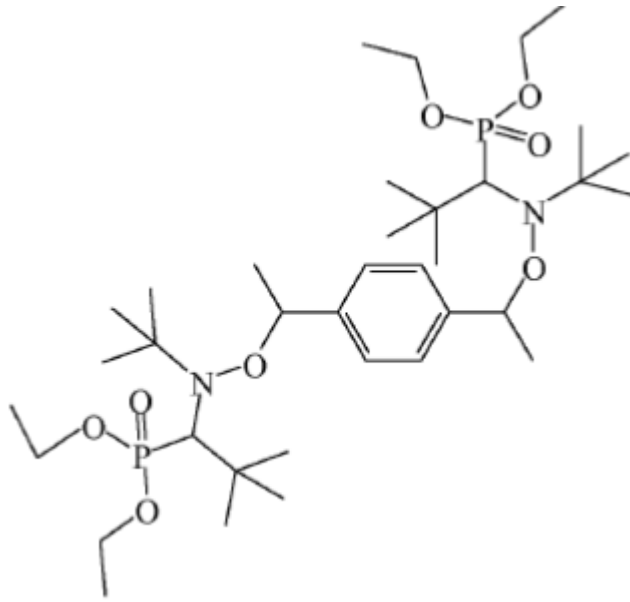
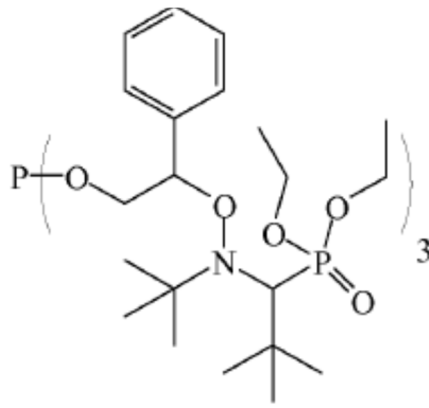
- 5 La alcoxiamina (I), y especialmente la alcoxiamina (XIII), pueden prepararse mediante recetas descritas por ejemplo en el documento FR2791979. Un método que puede usarse consiste en realizar el acoplamiento de un radical carbonado con un nitroxido. El acoplamiento puede realizarse a partir de un derivado halogenado en presencia de un sistema organometálico como CuX/ligando (X=Cl o Br) según una reacción de tipo ATRA (Atom Transfer Radical Addition, "adición de radical de transferencia atómica") tal como la descrita por D. Greszta y col. en *Macromolecules* 1996, 29, 7661-7670.
- 10

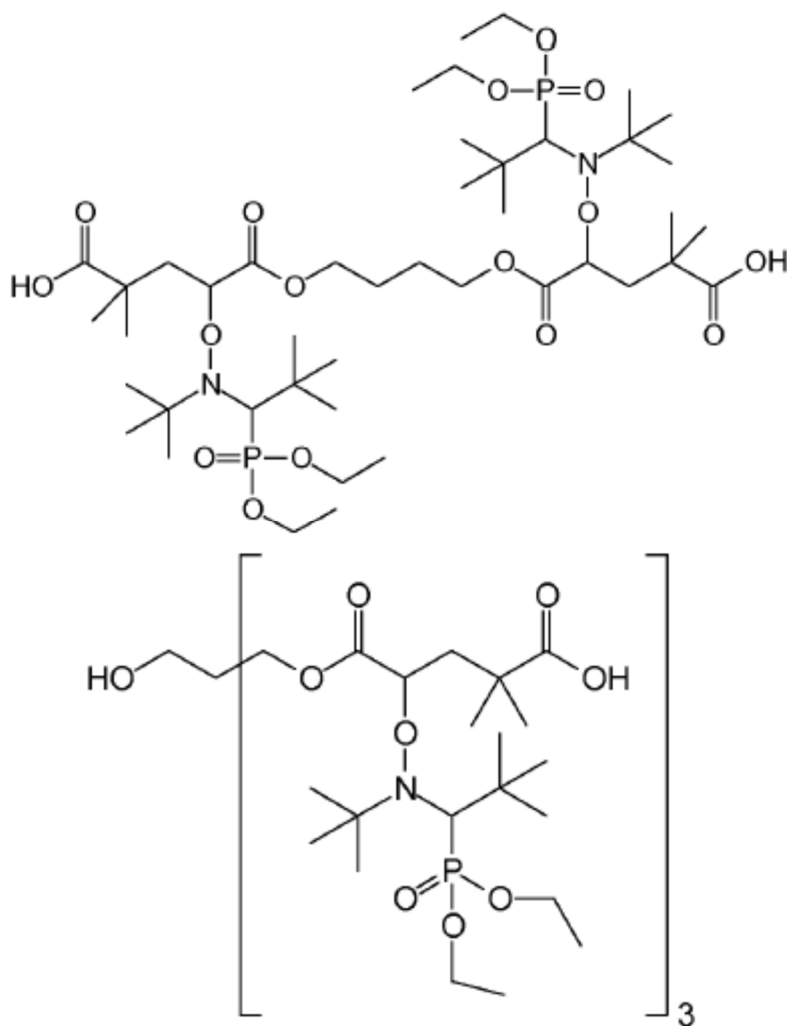


Las alcoxiaminas que pueden usarse en el marco de la invención se representan a continuación:









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

No se saldría del marco de la presente invención combinando varias alcoxiaminas que responden a la fórmula (I), en particular varias alcoxiaminas de fórmula (XIII). Estas mezclas podrían comprender así, por ejemplo, una alcoxiamina que tiene n_1 nitróxidos unidos y una alcoxiamina que tiene n_2 nitróxidos unidos, siendo n_1 diferente de n_2 . Podría tratarse también de una combinación de alcoxiaminas portadoras de nitróxidos diferentes.

10 Tratándose del reductor de nitróxidos, pueden ser de cualquier tipo. Este puede ser un mercaptano o un radical. Preferiblemente, se trata de un radical procedente de la descomposición de un cebador radicalico o bien por temperatura o bien por una reacción rédox o cualquier otro sistema rédox que pueda generar radicales, como por ejemplo el par bis(dietilmalonato) de metileno-cerio (IV) o también el par H_2O_2/Fe^{2+} .

Se entiende por reductor de nitróxido cualquier compuesto susceptible de reaccionar con un nitróxido.

15 Tratándose del cebador radicalico, puede elegirse entre peróxidos de diacilos, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, peroxiacetales o compuestos azoicos. Los cebadores radicalicos que pueden convenir son, por ejemplo, carbonato de isopropilo, peróxido de benzoílo, lauroílo, caproílo, dicumilo, perbenzoato de *terc*-butilo, 2-etilperhexanoato de *terc*-butilo, hidroperóxido de cumilo, 1,1-di(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, peroxiisobutirato de *terc*-butilo, peracetato de *terc*-butilo, perpivalato de *terc*-butilo, perpivalato de amilo o peroctoato de *terc*-butilo. No se saldría del marco de la invención usando una mezcla de cebadores radicalicos elegidos de la lista anterior. El cebador radicalico preferido es un peróxido, y más particularmente peróxido de benzoílo.

Según una forma preferida, el radical se genera mediante reacción entre un peróxido y una amina.

Tratándose de la amina, puede usarse cualquier tipo de amina susceptible de reaccionar con un peróxido.

Preferiblemente, se trata de aminas sustituidas, y más particularmente de aminas trisustituidas, entre las que se pueden citar N,N-dimetilanilina (DMA) y sus derivados para-sustituidos tales como dimetil-p-toluidina (DMPT), p-hidroximetil-N,N-dimetilanilina (HMDA), p-nitro-N,N,N,N-dimetilanilina (NDMA) y p-dimetilaminobenzaldehído (DMAB). Más particularmente, se trata de dimetil-p-toluidina.

5 La ejecución de la polimerización según el procedimiento de la invención puede efectuarse en masa, solución, suspensión o también emulsión.

10 Según una variante de la invención, la alcoxiamina usada puede prepararse mediante un procedimiento de polimerización radicalica controlado por nitróxidos similar, pero sin presencia del reductor de nitróxido, a una temperatura superior a 50 °C. Se trata por ejemplo de hacer un primer bloque que comprende al menos un monómero, que posteriormente se pondrá en las condiciones de la presente invención, es decir a baja temperatura, típicamente a temperatura ambiente, para generar la polimerización de los demás bloques. Se obtendrá por lo tanto un copolímero con varios bloques

15 La síntesis de copolímeros secuenciados, o copolímeros de bloques, usa varias técnicas desde hace muchos años. En cada una de estas técnicas, las temperaturas usadas para la síntesis están siempre muy alejadas de la ambiental y requieren por lo tanto condiciones particulares de preparación, a menudo incompatibles con los procedimientos de fabricación usados en las aplicaciones. En el procedimiento de la invención, las temperaturas de polimerizaciones están comprendidas entre -50 y 80 °C, ventajosamente entre -20 y +80 °C, preferiblemente entre 0 y 80 °C, más preferiblemente entre 0 y 50 °C, e idealmente entre 10 y 35 °C.

20 Numerosos trabajos han consistido por consiguiente en sintetizar el copolímero de bloques en una primera etapa, e introducirlo luego en forma de aditivo en materiales elegidos según la aplicación pretendida. Se ha demostrado que el uso de estos aditivos permitía obtener compromisos de propiedades mejoradas con relación a técnicas anteriores habitualmente usadas. Sin embargo, la introducción de copolímeros de bloques en un material hospedador requiere herramientas y técnicas de mezcla particulares (en caliente, en disolvente) a causa de la muy alta viscosidad de estos aditivos. El mismo efecto limita igualmente el contenido de copolímeros de bloques que se puede introducir en el material final. Para estas aplicaciones, la tasa de polímero utilizable como aditivo está limitada por la viscosidad creada. En el caso en que la síntesis del copolímero se desarrolle directamente en una resina hospedadora o la mezcla de resina/endurecedor, como puede ser el caso en la presente invención, la viscosidad no es ya un problema puesto que aparece únicamente al final del procedimiento. Esto abre oportunidades nuevas en los campos en que la viscosidad es un factor limitante tales como recubrimientos, procedimientos de inyección o infusión de resina, adhesivos, etc.

30 La presente invención tiene la doble ventaja de permitir la síntesis del copolímero de bloques *in situ* en el material hospedador, de manera que se obtiene una morfología particular más favorable a las propiedades aplicativas, y se conserva una viscosidad inicial baja particularmente favorable a la aplicación del material aditivo.

35 El material hospedador puede ser un disolvente, un polímero, un oligómero, una carga pigmentada o no de cualquier dimensión y cualquier tipo de factor de forma, poroso o no, fibras cortas o largas, tejidas o no tejidas, 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 conlleva la alcoxiamina, por ejemplo, de forma no limitante una resina epóxido, poliuretano o poliéster. Se puede polimerizar por ejemplo simultáneamente o de forma secuencial el material hospedador y el material procedente de la polimerización de la alcoxiamina.

40 En este sentido, la presente invención se acerca a los procedimientos descritos en el documento WO 03/062293 o también WO 06/06152, pero difiere de estos últimos por el hecho de que la temperatura de síntesis del segundo bloque es muy significativamente inferior a las descritas en la técnica anterior, típicamente a temperatura ambiente, lo que se hace posible por el uso combinado de un cebador de alcoxiamina macromolecular preparado previamente en una primera etapa descrita clásicamente en la técnica anterior, en presencia de un reductor de nitróxido y monómeros constitutivos del segundo bloque.

45 Entre los monómeros que pueden usarse en el procedimiento de la invención, se pueden citar los monómeros que presentan uno o varios doble enlaces tales como los monómeros vinilaromáticos como estireno, o estirenos sustituidos, especialmente alfa-metilestireno, monómeros acrílicos tales como ácido acrílico o sus sales, acrilatos de alquilo (que presentan o no varias funciones acrílicas), de cicloalquilo o arilo tales como acrilato de metilo, etilo, butilo, etilhexilo o fenilo, acrilatos de hidroxialquilo tales como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilatos de eteralquilo tales como acrilato de 2-metoxietilo, acrilatos de alcoxiopolialquilenglicol o ariloxipolialquilenglicol tales como acrilatos de metoxipolietilenglicol, acrilatos de etoxipolietilenglicol, acrilatos de metoxipolipropilenglicol, acrilatos de metoxipolietilenglicol/polipropilenglicol o sus mezclas, acrilatos de aminoalquilo tales como acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAME), acrilatos fluorados, acrilatos sililados, acrilatos fosforados tales como acrilatos de fosfato de alquilenglicol, monómeros metacrílicos como ácido metacrílico o sus sales, metacrilatos de alquilo, cicloalquilo, alquenilo o arilo tales como metacrilato de metilo (MAM), laurilo, ciclohexilo, alilo, fenilo o naftilo, metacrilatos de hidroxialquilo tales como metacrilato de 2-hidroxietilo o metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilatos de eteralquilo tales como metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilatos de alcoxiopolialquilenglicol o ariloxipolialquilenglicol tales como metacrilatos de metoxipolietilenglicol, metacrilatos de etoxipolietilenglicol, metacrilatos de metoxipolipropilenglicol,

metacrilatos de metoxipolietilenglicolpolipropilenglicol o sus mezclas, metacrilatos de aminoalquilo tales como metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), metacrilatos fluorados tales como metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, metacrilatos sililados tales como 3-metacriloilpropiltrimetilsilano, metacrilatos fosforados tales como metacrilatos de fosfato de alquilenglicol, metacrilato de hidroxietilimidazolidona, metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo, acrilonitrilo, acrilamida o acrilamidas sustituidas, 4-acriloilmorfolina, N-metilolacrilamida, metacrilamida o metacrilamidas sustituidas, N-metilolmetacrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), ácido itacónico, ácido maleico o sus sales, anhídrido maleico, maleatos o hemimaleatos de alquilo o de alcoxiolalquilenglicol o ariloxipolialquilenglicol, vinilpiridina, vinilpirrolidinona, (alcoxi)poli(alquilenglicol)viniléter o (alcoxi)poli(alquilenglicol)diviniléter, tales como metoxipoli(etilenglicol)viniléter, poli(etilenglicol)diviniléter, monómeros olefínicos entre los que se pueden citar etileno, buteno, hexeno y 1-octeno, así como monómeros olefínicos fluorados y monómeros vinilidénicos entre los que se pueden citar fluoruro de vinilideno, solos o en mezcla de al menos dos monómeros anteriormente citados.

La presente invención abarca igualmente aplicaciones de uso de este procedimiento de síntesis a baja temperatura. Este procedimiento se vuelve compatible con aplicaciones numerosas y variadas para las que la temperatura de aplicación permanezca fría o moderada.

En particular, la presente invención está ventajosamente adaptada a aplicaciones como barnices, recubrimientos, colas y adhesivos, refuerzo mecánico de materiales plásticos, impresión tridimensional y materiales compuestos, puesto la temperatura de polimerización coincide con la temperatura de aplicación.

La presente invención abarca igualmente materiales hospedadores que comprenden polímeros o copolímeros procedentes del procedimiento de invención a causa de sus propiedades únicas resultantes del uso del procedimiento de la invención, que permiten especialmente incorporar considerables cantidades de copolímeros objeto de la invención a materiales hospedadores usando el procedimiento de la invención.

Ejemplo 1

Síntesis de la alcoxiamina TRIAMINS

En un reactor de 500 ml se introducen 206 g de etanol, 100 g de Blocbuiders® (Arkema) y 26,5 g de triacrilato de pentaeritritol (Sartomer SR444D). Se calienta la mezcla con agitación a 80 °C durante 4 h. Se extrae a continuación la mezcla de reacción y luego se evapora el etanol con la ayuda de un rotavapor. Se obtienen cuantitativamente 126 g de Triamins.

Ejemplo 2:

Síntesis de una polialcoxiamina macrocebadora.

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

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

Después de la introducción de los reactivos, se desgasifica la mezcla de reacción tres veces a vacío/con nitrógeno. Se cierra entonces el reactor y se ponen en marcha luego la agitación (50 rpm) y el calentamiento (registro de temperatura: 125 °C). La temperatura de la mezcla de reacción alcanza 113 °C en aprox. 30 min. La presión se estabiliza hacia 1,5 bar. La temperatura del reactor se mantiene en una meseta a 115 °C durante 522 min. Se recuperan después del enfriamiento 740 g de una mezcla al 70 % de extracto seco. Se elimina a continuación el acrilato de butilo en exceso por evaporación a 70 °C a presión reducida durante 3 h. La relación en peso de acrilato de butilo:estireno del macrorradical obtenido es de 83:17. El análisis por GPC calibrado con ayuda de muestras de poliestireno del macrocebador da los siguientes resultados: Mn: 129000 g/mol; Mw: 510000 g/mol; polimolecularidad: 3,9.

Ejemplo 3:

Síntesis del copolímero no cebador (PABu/estireno radicalico).

En un reactor agitado de acero inoxidable usado comúnmente por el especialista 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) y 0,6 g de n-dodecilmercaptano. Se pone el reactor a 2 bar de presión de nitrógeno y se calienta a una temperatura de 85 °C durante 3 h. Se enfría a continuación la mezcla a temperatura ambiente (20 °C) y se seca luego a vacío en una estufa durante 16 h a 125 °C y 100 mbar de presión absoluta. Se obtiene entonces el copolímero seco de poli(acrilato de butilo-co-estireno) no cebador.

Ejemplo 4:

Se realizan las polimerizaciones en masa, sin disolvente, a temperatura ambiente de 25 °C a presión atmosférica.

Se busca en estos ejemplos polimerizar el metacrilato de metilo sobre la polialcoxiamina macrocebadora del ejemplo 2. El peróxido elegido es el peróxido de benzoílo (BPO), la amina es la dimetil-para-toluidina (DMPT).

5 Se preparan las soluciones (sin peróxido) con agitación magnética, luego se desgasifican a vacío durante 15 minutos, esto con el fin de eliminar los gases disueltos que podrían perjudicar la polimerización. Se vierte la solución (20 g de mezcla de reacción) en un frasco de vidrio de 30 ml. Se añade el peróxido al frasco y luego se cierra el frasco con la ayuda de un tapón estanco.

10 Una sonda de temperatura introducida en el frasco a través del tapón registra la evolución de la temperatura para seguir la polimerización en la muestra. Cuando el perfil de temperatura presenta un máximo, se anota el tiempo correspondiente.

Se dan los resultados en la tabla 1, los porcentajes indicados son máxicos.

Tabla 1	Polialcoxiamina del Ejemplo 2	PABu/estireno radicalico	BPO	DMPT	MAM	Tiempo correspondiente (min)	
Ensayo de referencia 1	0 %	0 %	1 %	0,1 %	98,9 %	316	Referencia 1
Ensayo de referencia 2	0 %	15 %	1 %	0,1 %	83,9 %	340	Referencia 2
Ensayo 1	15 %	0 %	0 %	0 %	85 %	>1000	Comparativo
Ensayo 2	15 %	0 %	1 %	0 %	84 %	>1000	Comparativo
Ensayo 3	15 %	0 %	0 %	0,1 %	84,9 %	>1000	Comparativo
Ensayo 4	15 %	0 %	1 %	0,1 %	83,9 %	153	Invencción
Ensayo 5	7,5 %	0 %	1 %	0,1 %	91,4 %	245	Invencción
Ensayo 6	15 %	0 %	1 %	0,1 %	83,9 %	153	Invencción
Ensayo 7	15 %	0 %	1 %	0,2 %	83,8 %	91	Invencción
Ensayo 8	15 %	0 %	1 %	0,3 %	83,7 %	65	Invencción
Ensayo 9	25 %	0 %	1 %	0,1 %	73,9 %	97	Invencción

15 Los materiales correspondientes a los ensayos de la invención son todos transparentes, es decir, presentan una transmisión de luz superior al 80 % para un grosor de muestra de 3 mm. La foto 1 representativa de imágenes de AFM obtenidas a partir de la muestra del ensayo 9 muestra una nanoestructuración típica de copolímeros de bloques que muestran que la reacción ha tenido lugar entre la polialcoxiamina y el metacrilato de metilo. Cuando se ejecuta un ensayo con la ayuda de un copolímero de PABu/estireno de masa molecular en peso similar, pero que no presenta funcionalidad alcoxiamina, en presencia de peróxido y amina, el material resultante es turbio, es decir, presenta una transmisión de luz ampliamente inferior al 80 % para un grosor de muestra de 3 mm. En este último caso, hay macroseparación de fases entre el copolímero de PABu/estireno y el PMMA. No ha habido alargamiento de cadena de PABu/estireno.

Ejemplo 5:

Polimerización de metacrilato de metilo en presencia de un macrocebador, en una mezcla de resina epoxídica.

25 Etapa 1: Se realizan las polimerizaciones en solución en una resina epoxídica DGEBA (bis(4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)propano, epóxido equivalente= 186 g/eq, nombre comercial: LY556 HUNSTMAN), a temperatura ambiente de 25 °C a presión atmosférica.

El peróxido elegido es el peróxido de benzoílo (BPO), la amina es dimetil-para-toluidina (DMPT). Las soluciones se preparan con agitación magnética, se desgasifican luego a vacío durante 15 minutos, esto con el fin de eliminar los gases disueltos que podrían perjudicar la polimerización.

30 Se prepara en un matraz de vidrio una mezcla que contiene:

ES 2 767 528 T3

1,5 g de la polialcoxiamina macrocebadora del ejemplo 2,

8,5 g de metacrilato de metilo

0,1 g de peróxido de benzoílo

90 g de resina DGEBA

- 5 Una vez se homogeneiza la mezcla, se añaden 0,01 g de amina DMPT con agitación para obtener una mezcla homogénea.

Etapas 2

Se polimeriza la resina DGEBA con la ayuda del endurecedor Jeffamine (Polioxipropilentríamina, M= 400 g/mol, nombre comercial: T403 HUNSTMAN).

- 10 Se añaden 36,5 g de endurecedor Jeffamine a la mezcla procedente de la etapa 1.

Se obtiene un material duro al cabo de 2 h a temperatura ambiente.

Las imágenes de AFM muestran una estructura a escala nanométrica (foto 2).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de polimerización radicalica que comprende las etapas siguientes:
 - mezcla que comprende al menos un monómero en presencia de al menos un reductor de nitróxido y al menos una alcoxiamina,
 - ejecución de la polimerización de la mezcla a una temperatura comprendida entre -50 y 80 °C hasta 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.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos un reductor de nitróxido es un radical.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos un radical procede de la descomposición de cebador radicalico.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos un radical procede de la descomposición de un peróxido en presencia de una amina.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que al menos un peróxido es peróxido de benzoílo.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la amina es dimetil-para-toluidina.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la polimerización se hace en presencia de un material hospedador.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el material hospedador se elige entre fibras tejidas o no tejidas, resina epoxídica, poliuretano y poliéster.
12. Uso del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de colas, piezas compuestas, barnices, recubrimiento e impresión tridimensional.
13. Objeto obtenido con la ayuda de un uso según la reivindicación 12.

25

Foto 1:

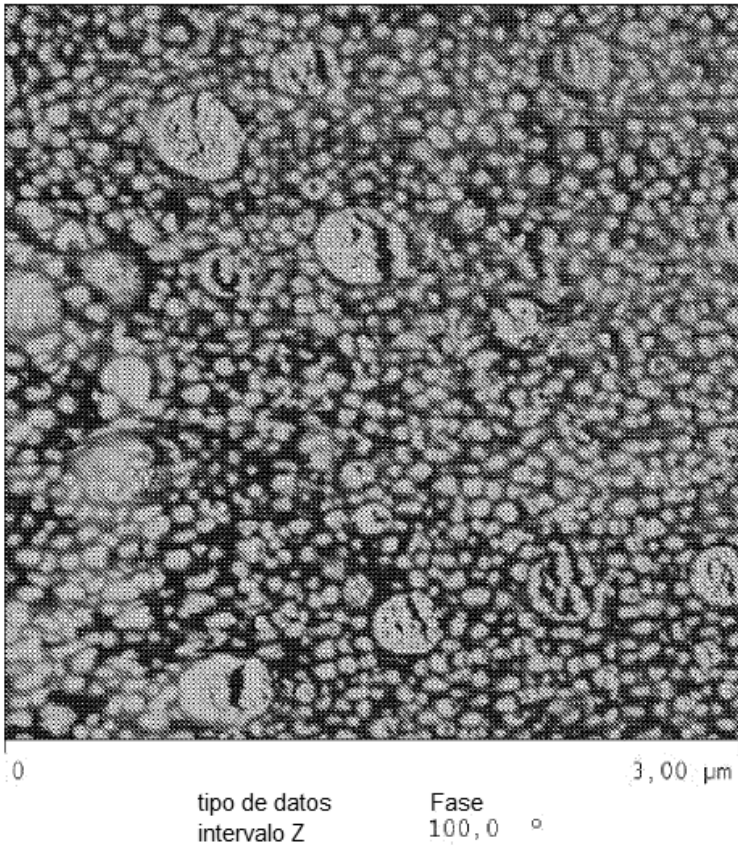
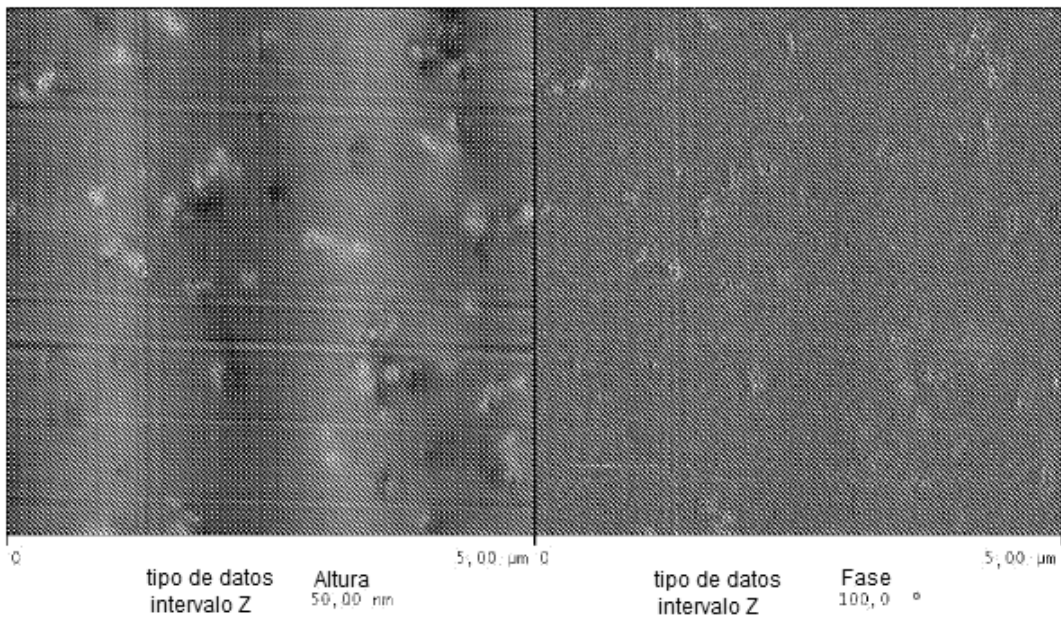


Foto 2:



d106090.009