



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 303 232**

51 Int. Cl.:
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)
C08F 293/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05717546 .5**
86 Fecha de presentación : **03.02.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1711536**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2006**

54 Título: **Procedimiento de polimerización por radicales en emulsión empleando alcoxiaminas hidrosolubles.**

30 Prioridad: **06.02.2004 FR 04 01150**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es: **Charleux, Bernadette;**
Guerret, Olivier;
Magnet, Stéphanie y
Nicolas, Julien

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 303 232 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización por radicales en emulsión empleando alcoxiaminas hidrosolubles.

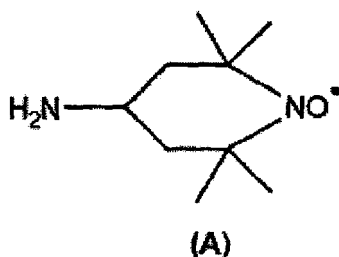
5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un método de polimerización al menos de un monómero polimerizable mediante radicales, en emulsión, microemulsión o miniemulsión aplicando una alcoxiamina hidrosoluble.

10 **Técnica anterior**

La EP 970.973 describe un método de polimerización al menos de un monómero polimerizable mediante radicales en emulsión en presencia de un vía radicales libre estable, como el 2,2,6,6 tetra metil 1-piperidiniloxi, generalmente comercializado bajo la marca TEMPO o uno de sus derivados, y de un agente emulsificante, siendo iniciada la poli-
 15 merización por un agente iniciador de polimerización, preferiblemente hidrosoluble, escogido entre los peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, los derivadas azóicos, las sales metálicas y amoniacaes del persulfato, los pares redox.

Marestin C., Noël C., Guyot A., Claverie J., Macromolecules, 1998, 31 (12), 4041-4044 describen un método de polimerización vía radicales controlado del estireno en emulsión en presencia de un derivado amino TEMPO
 20 representado por la fórmula (A) siguiente,



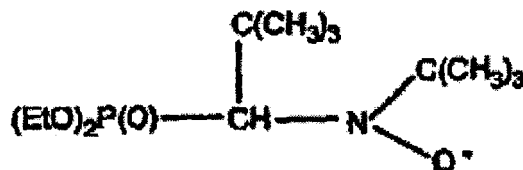
35 de un iniciador hidrosoluble de tipo persulfato y de tensoactivos de tipo SDS o SDBS. Este método conduce a la obtención de látex estables cuyas tasas de sólidos son del orden de un 10% y que presentan una distribución bimodal de tamaño de partículas. Sin embargo, incluso a 130°C, se constata que las cinéticas de polimerización son muy lentas y la conversión del estireno alcanza apenas un 70% después de 55 horas de polimerización.

40 CAD J., He J., Li C. and Yang Y., Polim. J, 2001, 33, 75 describen otro ejemplo de polimerización vía radicales controlada del estireno en emulsión con varios derivados del TEMPO que permite obtener látex estables a 120°C cuya distribución de los tamaños de partículas es monomodal.

45 Sin embargo, se constata que la utilización de derivados del TEMPO se limita al control de los monómeros estirénicos.

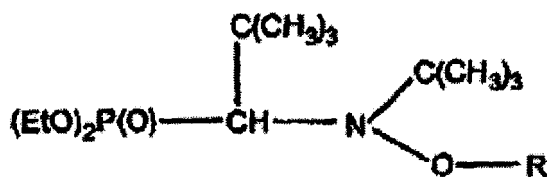
En la literatura, además de métodos de polimerizaciones vía radicales controlada cuyo iniciador, aplicado en fase acuosa, recurre a sistemas de iniciador bicomponentes cuyo agente de control es el TEMPO o uno de sus derivados, son igualmente descritos en los métodos de polimerización vía radicales controlada cuyo iniciador recurre a un derivado
 50 del N-tercio-1-dietil fosfono-2,2-dimetil propil nitróxido (SG1) siendo el iniciador o cebador de polimerización un iniciador hidrosoluble de tipo persulfato, diazóico o peróxido:

N-tercio-1-dietil fosfono-2,2-dimetil propil nitróxido (SG1)



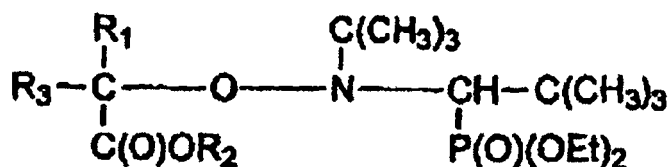
65 WO 00/49027 describe un método de polimerización vía radicales de monómeros estirénicos y acrilatos en medio solvente, masa o miniemulsión en presencia de alcoxiaminas organosolubles derivadas del SG1 que responde a la fórmula (B) siguiente.

Alcoxiaminas (B)



Exposición de la invención

El procedimiento de polimerización al menos de un monómero polimerizable mediante radicales en microemulsión o emulsión según la invención se aplica en presencia al menos de una alcoxiamina hidrosoluble, elegida entre una monoalcoxiamina de fórmula (I)



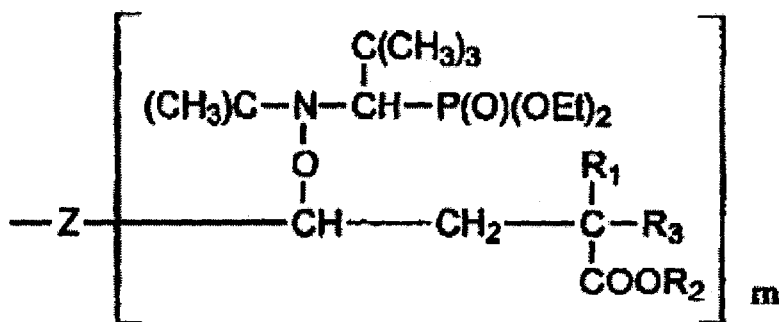
(I)

en la cuál

* R1 y R3, idénticos o diferentes, representan un vía radicales alquilo, lineal ramificado que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 3,

* R2 representa un metal alcalino como Li, Na, K, un ión amonio tal como NH4⁺, NBu4⁺, NHBu3⁺ (siendo Bu la abreviatura de butilo)

o una mono - o una polialcoxiamina de fórmula (II)



(II)

donde es un entero superior o igual 1, preferiblemente superior o igual a 2,

y R1, R2 y R3 tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

El medio de polimerización incluye una fase orgánica líquida y una fase acuosa líquida, incluyendo la dicha fase orgánica líquida preferiblemente más de un 50% en peso de monómeros (s) para polimerizar y conteniendo dicha fase acuosa preferiblemente al menos un 50% en peso de agua.

El procedimiento de la presente invención permite obtener látex de (co)polímeros con arquitecturas macromoleculares controladas.

Sin que el solicitante esté sujeto a cualquier explicación, piensa que las alcoxiaminas hidrosolubles de fórmula (I) y/o (II) juegan a la vez el papel de agente iniciador y de agente emulsionante en el procedimiento según la invención; así pues, las propiedades tensoactivas de los alcoxiaminas hidrosolubles de fórmula (I) y/o (II) permiten moderar, incluso evitar el empleo de otros tensoactivos en el dicho método de emulsión, o microemulsión.

ES 2 303 232 T3

Por alcoxiamina hidrosoluble en el sentido de la presente invención, se entiende cualquier alcoxiamina de fórmula (I) o (II) cuya solubilidad en la fase acuosa sea de al menos 1 g/l a 25°C.

La alcoxiamina puede introducirse en el medio de polimerización a razón de un 0,01% a 10 %, preferiblemente 0,1 a 5 %, en masa con respecto a la masa de monómero (s).

Por monómero, se entiende todo monómero polimerizable o copolimerizable por vía radical. El término monómero cubre por supuesto las mezclas de varios monómeros.

El monómero puede elegirse entre los monómeros que presentan una doble unión carbono-carbono susceptible de polimerizar mediante radicales, como los monómeros vinílicos, vinílicenos, diénicos y olefínicos, alílicos, acrílicos, metacrílicos, etc.

Los monómeros en cuestión pueden, en particular, elegirse entre los monómeros vinilaromáticos tales como el estireno o los estirenos sustituidos, en particular, el α -metilestireno y el estireno sulfonato de sodio, los dienos como el butadieno o el isopreno, los monómeros acrílicos como el ácido acrílico o sus sales, los acrilatos de alquilo, de cicloalquilo o de arilo tales como el acrilato de metilo, etilo, butilo, de etilhexilo o de fenilo, los acrilatos de hidroxialquilo tales como el acrilato de 2-hidroxietilo, los acrilatos de éteralquilo tales como el acrilato de 2-metoxietilo, los acrilatos de alcoxi - o ariloxi-polialquilenglicol tales como los acrilatos de metoxipolietilenglicol, los acrilatos de etoxipolietilenglicol, los acrilatos de metoxipropilenglicol, los acrilatos de metoxi-polietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, los acrilatos de aminoalquilo, tales como el acrilato de 2-(dimetilamino)etil (ADAME), los acrilatos de sales de aminas tales como el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio o el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoilo)etil]dimetilbencilamonio, los acrilatos fluorados, los acrilatos sililados, los acrilatos fosforados tales como los acrilatos de fosfato de alquilenglicol, los monómeros metacrílicos como el ácido metacrílico o sus sales, los metacrilatos de alquilo, cicloalquilo, alqueno o de arilo tales como el metacrilato de metilo, laurilo, ciclohexilo, de alilo o de fenilo, los metacrilatos de hidroxialquilo tales como el metacrilato de 2-hidroxietilo o el metacrilato de 2-hidroxipropilo, los metacrilatos de éteralquilo tales como el metacrilato de 2-etoxietilo, los metacrilatos de alcoxi - o ariloxi-polialquilenglicol tales como los metacrilatos de metoxipolietilenglicol, los metacrilatos de etoxipolietilenglicol, los metacrilatos de metoxipolipropilenglicol, los metacrilatos de metoxipolietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, los metacrilatos de aminoalquilo, tales como el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), los metacrilatos de sal de aminas tales como el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoilo)etil]trimetilamonio o el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoilo)etil] dimetilbencilamonio, los metacrilatos fluorados como el metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, los metacrilatos sililados como el 3-metacrililoilpropiltrimetilsilano, los metacrilatos fosforados como los metacrilatos de fosfato de alquilenglicol, el metacrilato de hidroxietilimidazolidona, el metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, el metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo, el acrilonitrilo, la acrilamida o las acrilamidas sustituidas, la 4-acrililmorfolina, la N-metilolacrilamida, el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC), el ácido acrilamidometilpropano-sulfónico (AMPS) o sus sales, la metacrilamida o las metacrilamidas sustituidas, la N-metilometilolmetacrilamida, el cloruro de metacrilamidopropil trimetil amonio (MAPTAC), el ácido itacónico, el ácido maléico o sus sales, el anhídrido maléico, los maleatos o hemimaleatos de alquilo o de alcoxi - o ariloxi-polialquilenglicol, la vinilpiridina, la vinilpirrolidinona, los (alcoxi) poli(alquilen glicol) vinil éter o divinil éter, como el metoxi poli(etilen glicol) vinil éter, el poli(etilen glicol) divinil éter, los monómeros olefínicos, entre los cuales se pueden citar el etileno, el buteno, el hexeno y el 1-octeno así como los monómeros olefínicos fluorados, y los monómeros vinilidénicos entre los cuales se pueden citar el fluoruro de vinilideno, solos o en mezcla de al menos dos monómeros antes citados.

Es posible añadir al medio de polimerización al menos un agente emulsionante, es decir, un tensoactivo permitiendo estabilizar la emulsión, quedando entendido que dicho agente emulsionante no es un alcoxiamina en el sentido de la presente invención. Todo agente emulsionante habitual a esta clase de emulsión puede ser utilizado.

El agente emulsionante puede ser aniónico, catiónico o no iónico. El agente emulsionante puede ser un tensoactivo anfótero o cuaternario o fluorado. Puede ser escogido entre los sulfatos de alquilo o de arilo, los sulfonatos de alquilo o de arilo, las sales de ácido grasos, los alcoholes polivinílicos, los alcoholes grasos polietoxilados. Como ejemplo, el agente emulsionante puede ser escogido en la siguiente lista:

- laurilsulfato de sodio,
- dodecilbencenosulfonato de sodio,
- estearato de sodio,
- nonilfenolpolietoxilado,
- dihexilsulfosuccinato de sodio,
- dioctilsulfosuccinato de sodio,
- bromuro de lauril dimetil amonio,

ES 2 303 232 T3

- lauril amido betaína,
- perfluoro octil acetato de potasio.

5 El agente emulsionante puede también ser un copolímero anfífilo en bloques o estadístico o insertado, como los copolímeros del estireno sulfonato de sodio y en particular el poliestireno-b-poli(estireno sulfonato de sodio) o cualquier copolímero anfífilo preparado por cualquier otra técnica de polimerización.

10 El agente emulsionante puede ser introducido en el medio de polimerización a razón de un 0,1% al 10% en masa con respecto a la masa de monómero (s).

15 El polímero hidrófobo debe ser soluble en la fase orgánica, presenta preferiblemente una solubilidad en el agua a 25°C inferior a $1 \cdot 10^{-6}$ g/litro y presenta una masa molecular media en peso al menos igual a 100.000, por ejemplo va de 100.000 a 400.000. A título de ejemplo, el polímero hidrófobo puede ser el poliestireno, el polimetacrilato de metilo, el poliacrilato de butilo.

El polímero hidrófobo puede introducirse en la emulsión a razón de 0,5 al 2% en peso con respecto al monómero por polimerizar.

20 [Por microemulsión, se entiende una emulsión tal como se define por ejemplo en las publicaciones de Candau, F. Microemulsion polymerization. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences (1997), 335(Polymeric Dispersions: Principles and Applications), 127-140.; Morgan, John D. Microemulsion polymerization. Recent Research Developments in Macromolecules Research (1998), 3(Pt. 2), 551-592; por Capek, Advances in Colloid and Interfaz Science, 82 (1999) 253-273 y 92 (20011) 195-233.

25 La emulsión o la microemulsión puede ser realizada por mezcla bajo agitación, con cizallamiento más o menos elevado, de una fase acuosa que incluye:

- el agua,
- 30 - al menos una alcoxiamina hidrosoluble de tipo (I) y/o (II) tal como se definió anteriormente
- eventualmente un agente emulsionante, y de una fase orgánica que incluye:
- 35 - el (s) monómero (s),
- un eventual solvente orgánico.

40 Las temperaturas de polimerización dependen de los monómeros presentes en el medio. Así para iniciar la polimerización de metacrilato a partir de las alcoxiaminas (I) y/o (II), se prefiere una temperatura de polimerización comprendida entre 10 y 80°C, para los otros monómeros, se escoge una temperatura comprendida en general entre 50°C y 130°C. El procedimiento según la invención se conduce a una presión suficiente para evitar la ebullición de las fases de la emulsión y para que sus distintos constituyentes permanezcan esencialmente en la emulsión (minimización del paso en fase vapor de los distintos constituyentes).

45 El procedimiento de polimerización según la invención conduce a un látex de polímero. En el seno de ese látex, el conjunto de las partículas de polímero presentan un diámetro medio inferior a $2 \mu\text{m}$, generalmente incluida entre $0,01 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$.

50 Los polímeros obtenidos son polímeros vivos portadores de funciones alcoxiamina. Pueden ser ellos mismos re-colocados una o varias veces en un proceso de polimerización vía radicales con los monómeros antes citados para conducir a copolímeros en bloques.

55 El procedimiento según la invención permite pues la preparación de polímeros en bloques. En efecto, la polimerización de un primer monómero por el procedimiento según la invención conduce a un bloque de polímero vivo. Es entonces posible conectar a este primer bloque, a un bloque de otro polímero colocando el primer bloque de polímero vivo en un medio de polimerización de un segundo monómero. Es así posible realizar copolímeros en bloques, por ejemplo, de los copolímeros que incluye uno o varios bloques de poliestireno y uno o varios bloques de polibutadieno, 60 o de los copolímeros que incluyen uno o varios bloques de poliestireno y uno o varios bloques del tipo metacrilato y uno o varios bloques del tipo acrilato.

65 En la práctica, la realización de los bloques puede hacerse a continuación los unos de los otros, en el mismo equipo. Cuando el primer monómero se consume de tal modo que realice el primer bloque, basta con introducir el segundo monómero destinado a la realización del segundo bloque, sin detener la agitación y sin enfriamiento u otra interrupción. Por supuesto, según la naturaleza de los monómeros, las condiciones de constitución de cada uno de los bloques, como la temperatura de la emulsión, podrá adaptarse.

ES 2 303 232 T3

Por supuesto, es posible juntar tantos bloques como se desean al polímero viviente colocando éste en un medio de polimerización de un monómero el cual se desea constituir en un bloque.

5 Así, la invención se refiere también a un método de preparación de un polímero en bloques que comprende al menos una etapa según la invención, que conduce a un primer bloque vivo, siendo el dicho bloque que vive, colocado en presencia de al menos otro monómero del cual se desea constituir un bloque enlazado al primer bloque, de manera que forme un dibloque vivo, y así sucesivamente según el número de bloques que se desea realizar.

10 Así, la presente solicitud se refiere también a un método de preparación de un polímero dibloque que incluye una etapa de polimerización de un primero monómero de acuerdo con la invención, de tal modo que obtenga un primer bloque vivo, seguida de una etapa durante la cual se coloca el primer bloque vivo en presencia de un segundo monómero que se polimeriza de tal manera que forma un segundo bloque enlazado al primer bloque.

15 La presente solicitud se refiere pues también a un método de preparación de un polímero multibloque que incluye una o varias etapas de polimerización de otros monómeros en presencia del polímero dibloque preparado de acuerdo con lo que acaba decirse, de tal manera que forme un tercer bloque enlazado al polímero dibloque. Este método de reanudación de bloque puede repetirse el número de veces necesario para alcanzar el número de bloques deseado.

20 Como ejemplo, pueden realizarse los siguientes polímeros en bloques:

poliestireno-b-polimetacrilato de metilo,

25 poliestireno-b-poliestirenosulfonato,

poliestireno-b-poliacrilamida,

30 poliestireno-b-polimetacrilamida,

polimetacrilato de metilo-b-poliacrilato de etilo,

poliestireno-b-poliacrilato de butilo,

35 polibutadieno-b-polimetacrilato de metilo,

poliisopreno-b-poliestireno-co-acrilonitrilo,

40 polibutadieno-b-poliestireno-co-acrilonitrilo,

poliestireno-co-acrilato de butilo-b-polimetacrilato de metilo,

poliestireno-b-poliacetato de vinilo,

45 poliestireno-b-poliacrilato de 2-hexilotilo,

poliestireno-b-polimetacrilato de metilo-co-acrilato de hidroxietilo,

poliestireno-b-polibutadieno-b-polimetacrilato de metilo,

50 polibutadieno-b-poliestireno-b-polimetacrilato de metilo,

poliestireno-b-poliacrilato de butilo-b-poliestireno,

55 poliestireno-b-polibutadieno-b-poliestireno,

poliestireno-b-poliisopreno-b-poliestireno,

poliacrilato de perfluorooctilo-b-polimetacrilato de metilo,

60 poliacrilato de perfluorooctilo-b-poliestireno,

poliacrilato de perfluorooctilo-b-acrilato de behenilo,

65 poliacrilato de perfluorooctilo-b-metacrilato de estearilo,

poliacrilato de n-octilo-b-metacrilato de metilo,

ES 2 303 232 T3

polimetacrilato de metilo-b-poliacrilato de butilo-b-polimetacrilato de metilo,
polimetacrilato de metilo-b-poliacrilato de metoxietil-b-poliacrilato de metilo,
5 poliácido (met)acrílico-b-poliacrilato de butilo-b-poliácido(met)acrílico.

En la tabla de la presente invención, el término polímero o bloque polímero debe tomarse en su sentido general, de modo que cubra los homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y mezclas de polímero. El término polimerización debe tomarse en un sentido también general.

En función del tipo de monómero (s) (co)polimerizado (s), el pH de la fase acuosa puede imponerse. En el caso de condiciones de polimerización de pH 8, se prefiere utilizar las alcoxiaminas (I) y/o (II) para las cuales R2 es un átomo alcalino. La alcoxiamina se introduce entonces en el medio de reacción mediante una solución acuosa de concentración 10-1 Mol.l-1 de pH=9. En el caso de condiciones de polimerización de pH<6 se podrá preferir una aloxiamina (I) y/o (II) cuyo R2 es un ión amonio. En el caso en donde se desee mantener un pH comprendido entre 6 y 7, se utilizará no importa que alcoxiamina (i) y/o (II) añadiendo en la fase acuosa una cantidad tampón, por ejemplo hidrogenocarbonato de calcio. De manera interesante, las polimerizaciones se desarrollan a un pH débil (<5) son en general rápidas pero menos bien controladas que las que se desarrollan a pH>5 son en general más rápidas pero menos bien controladas que las que se desarrollan a pH>5.

La presente invención reivindica también la posibilidad de convertir los monómeros residuales de una de las etapas descritas anteriormente utilizando un aporte suplementario de iniciador (s) de radicales libres de tipo peroxídico orgánico y/o mineral y/o de tipo azóico. La diferencia esencial con el procedimiento de polimerización descrito anteriormente es que en lugar de efectuar toda la conversión (polimerización) de los monómeros por polimerización vía radicales controlada, se comienza vía radicales controlada y se termina la polimerización en polimerización vía radicales convencional (i-e con peróxidos, persulfatos, azóicos y/o sus equivalentes). Los monómeros que se polimerizan mediante radicales convencional pueden estar ya presente durante la polimerización vía radicales controlado y no haber sido convertido o bien se les añade en la solución acuosa que contiene la parte del dispersante ya preparada por polimerización vía radicales controlada o bien aún según una combinación de estas alternativas. Para efectuar esta polimerización vía radicales convencional, se añade en la solución acuosa que contiene la parte del dispersante ya preparado por polimerización vía radicales controlada, de los generadores de radicales clásicos bien conocidos del experto en la técnica y utilizados frecuentemente en las reacciones de polimerización vía radicales clásico en medio acuoso. Entre estos generadores de radicales, se puede citar de manera no exclusiva, las sales metálicas y amoniacales del persulfato, como el persulfato de sodio, el persulfato de potasio y el persulfato de amonio, los iniciadores azóicos hidrosolubles como el 2,2' -Azobis (2-amidinopropano) dihidrocloruro y las sales metálicas y amoniacales del ácido 4,4' Azobis (4-cianopentanoico), los pares redox tales como el par persulfato (de sodio, potasio o amonio)/vitamina C o el par persulfato/metabisulfito de sodio o potasio o el par agua oxigenada/sales del ión ferroso o el par tertibutilo hidroperóxido/sulfoxilato de sodio, así como cualquier otra combinación posible Cuando la cantidad de monómeros residuales que debe convertirse después de la reacción de polimerización mediante radicales controlada es considerable, la utilización de iniciadores de polimerización mediante radicales clásica conducirá a soluciones o dispersiones acuosas de una mezcla de copolímeros de orígenes diferentes, los obtenidos por polimerización mediante radicales clásico y los obtenidos por polimerización mediante radicales controlada. Para esta etapa de polimerización mediante radicales clásica, no se excluye utilizar agentes de transferencia de cadena como los utilizados clásicamente en la polimerización mediante radicales clásica en medio acuoso, aunque, ventajosamente, no se utiliza. Entre los agentes de transferencia utilizados en polimerizaciones mediante radicales clásicos, se pueden citar, con carácter no exclusivo, el isopropanol, los mercaptanos hidrosoluble como el ácido tioglicólico o el ácido mercaptopropiónico o el mercaptoetanol.

En los ejemplos que siguen, las técnicas de caracterización siguientes fueron utilizadas:

- conversión de monómero en polímero: por medida del extracto seco, restituido con la masa de monómero colocado,

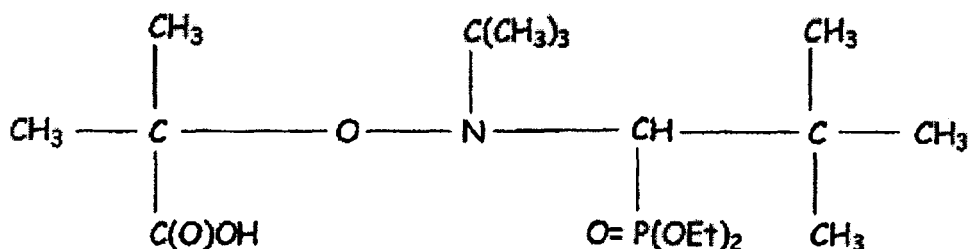
- diámetro medio de las partículas: por difusión de la luz (aparato Malvern Zeta Sizer 4),

- masas moleculares y polidispersadas de los polímeros: por cromatografía de exclusión estérica después de lavado del polímero con agua para eliminar especies hidrosolubles. Se utilizó un cromatógrafo "Waters", el tetrahydrofurano (THF) sirviendo de eluente. El cromatógrafo constaba de cuatro columnas de PL g 1[®] 10 um (poli(estireno)divinilbenzeno) de de 100, 500, 1.000 y 10.000 Å, y de una doble detección (refractómetro, y UV a 254 nm). La calibración se realizó con muestras de poliestireno estándar. Los polímeros se inyectaron con 10 mg/ml para una producción de 1 ml/min.

Maneras de realizar la invención

Ejemplo 1A

5 Preparación del ácido 2-metil-2-[N-tertiobutil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxil] propiónico



➤ Modo de operación

En un reactor en vidrio de 2 l purgado con nitrógeno, se introducen 500 ml de tolueno desgasificado, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cobre en polvo (250 mmol), 86,7 g de N, N, N''-pentametil-dietilenotriamina-PMDETA- (500 mmol) luego, bajo agitación y a temperatura ambiente (20°C), se introduce una mezcla que contiene 500 ml de tolueno desgasificado, 42,1 g de ácido 2-bromo-2-metilpropiónico (250 mmol) y 78,9 g de SG1 al 84% o sea 225 mmol.

Se deja reaccionar 90 minutos a temperatura ambiente y bajo agitación, luego se filtra el medio de reacción. El filtrado toluénico se lava dos veces con 1,5 l de una solución acuosa saturada en NH₄Cl.

Se obtiene un sólido amarillento que se lava con pentano para producir 51 g de ácido 2-metil-2-[N-tertiobutil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxil]propiónico (rendimiento 60%).

Los resultados analíticos se dan a continuación:

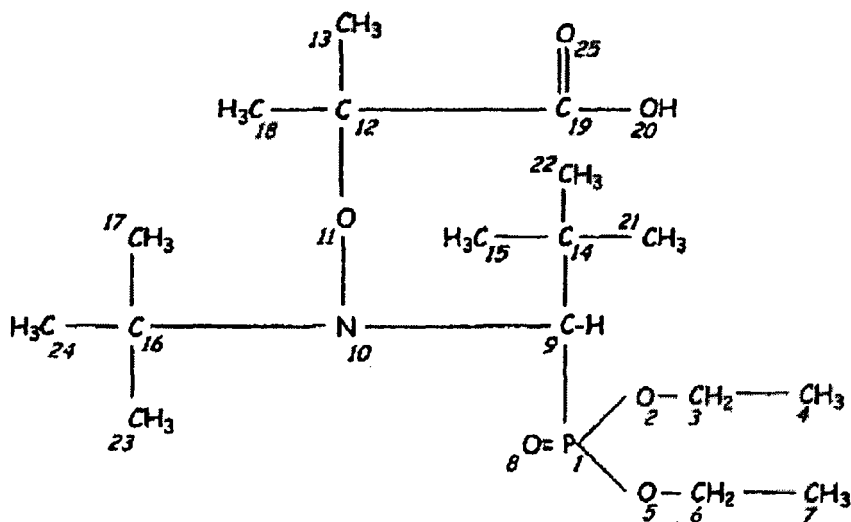
- masa molar determinada por espectrometría de masa: 381,44/g.mol⁻¹ (para C₁₇H₃₆NO₆P)

- análisis elemental (fórmula bruta: C₁₇H₃₆NO₆P):

% calculado: C=53,53, H=9,51, N=3,67

% encontrado: C=53,57, H=9,28, N=3,77

- fusión efectuada sobre aparato Büchi B-540: 124°C/125°C



ES 2 303 232 T3

- RMN ³¹P (CDCl₃): d27,7
- RMN ¹H (CDCl₃): d 1,15 (singlete, 9H sobre carbonos 15,,21 y 22),
 5 δ 1,24 (singlete, 9H sobre carbonos 17,,23 y 24),
 δ 1,33-1,36 (octeto, 6H sobre carbonos 4 y 7),
 δ 1,61 (octeto, 3H sobre carbono 18),
 10 δ 1,78 (octeto, 3H sobre carbono 13),
 δ 3,41 (doblete, 1 H sobre carbono 9),
 15 δ 3,98-4,98 (octeto, 4H sobre carbono 3 y 6)
 δ 11,8 (singlete - OH).
- RMN ¹³C (CDCl₃):

N° átomo de carbono	δ
3 y 6	60,28 - 63,32
9	69,86
12	63
13	28,51
14	36,04
15, 21 y 22	29,75
16	63,31
17, 23 y 24	28,74
18	24,08
19	176,70

kd (120°C) = 0,2 s⁻¹.

A una suspensión acuosa de esta alcoxiamina, son adicionados lentamente a temperatura ambiente y bajo agitación magnética, 1,7 equivalentes de una solución de soda cáustica. La agitación se mantiene 30 minutos a temperatura ambiente, y la alcoxiamina (I) o R2 = Na se utiliza tal como en los ejemplos siguientes.

Análisis elemental (fórmula bruta C₁₇H₃₅NO₆PNa)

Porcentaje calculado: C = 50,61; H = 8,74; N = 3,47
 Porcentaje encontrado: C = 49,29; H = 8,97; N = 3,01

kd (120°C) = 0,2 s⁻¹.

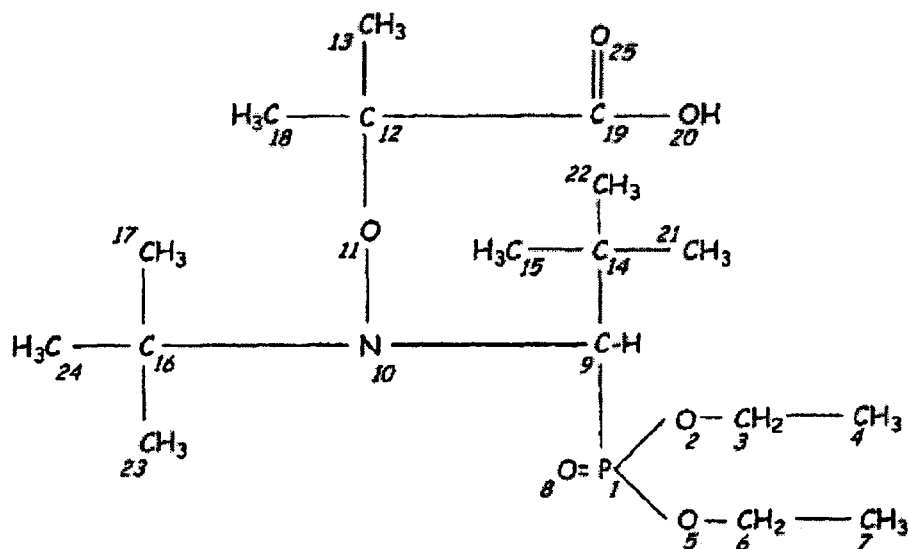
ES 2 303 232 T3

5

10

15

20



25

30

35

40

- RMN ³¹P (C₆D₆): d 28,05

- RMN ¹H (C₆D₆):

δ 1,24 -1,48 (masivo, 24H sobre carbonos 4, 7, 15, 17, 21 y 24),

δ 1,91 (singlete, 3H sobre carbono 18),

δ 2,07 (singlete, 3H sobre carbono 13),

δ 3,43 (doblete, 1H sobre carbono 9),

δ 4,15-4,6 (macizo, 4H sobre carbono 3 y 6)

- RMN ¹³C (C₆D₆):

45

50

55

60

65

Nº átomo de carbono	δ
3,6	61,33-61,42
4,7	16,55-16,70
9	71,08
12	86,36
13/18	24-29,10
14	36,24
15,21 y 22	30,23
16	62,42
17,28 y 24	29,27
19	180,74

ES 2 303 232 T3

Ejemplo 1B

Preparación de un dialcoxiamina a partir de la monoalcoxiamina obtenida en 1A

5 En un balón de 100 ml purgado con nitrógeno, se introduce:

- 2 g de alcoxiamina preparada bajo 1A (2 equivalentes)
- 0,52 g de 1,4-butanediol diacrilato de pureza > 98% (1 equivalente)
- 10 - 6,7 ml de etanol.

15 Se calienta a reflujo (temperatura 78°C) durante 20 h, luego el etanol es evaporado al vacío. Se obtienen 2,5 g de un aceite amarillo muy viscoso.

El análisis RMN ³¹P muestra la desaparición total del ácido 2-metil-2-[N-tertiobutil-N-(dietoxifosforil-2,2-diméthilpropil)aminoxi]propiónico (27,4 ppm) y la aparición de la dialcoxiamina (octeto a 24,7-25,1 ppm).

El análisis por espectrometría de masa de tipo electroaspersión muestra la masa 961 (M +).

20 Ejemplo 2

Medida de la concentración micelar crítica (CMC) de la alcoxiamina (I) preparado en 1A

25 Con miras a caracterizar mejor el comportamiento tensoactivo de la alcoxiamina (I) donde R2 = Na, los cinéticas de descenso de la tensión interfacial de esta alcoxiamina de disuelta en el agua se observa en función de su concentración. Así se ha evaluado también el valor de su concentración micelar crítica (cmc), de la tasa de recubrimiento y del aire por molécula de alcoxiamina fijada a la interfaz.

30 La interfaz contra la cual se ha escogido trabajar es el aire. Las medidas realizadas en el aire para la alcoxiamina (I) donde R2 = Na se compara a los valores obtenidos para tensoactivos clásicos de tipo SDS (dodecilbenzenosulfonato de sodio).

35 Para medir las tensiones interfaciales, se utilizó un tensiómetro de gota comercializado por ITC Concept. El principio es el siguiente. Se forma una gota automáticamente en el extremo de la aguja de una jeringuilla en una cuba llena de otro líquido. La gota es encendida por una fuente luminosa uniforme. La imagen del perfil de la gota es proyectada por un objetivo telecéntrico sobre una cámara CCD, y luego expresada en números. Es tratada a continuación por el software Windrop 1.1 para determinar la tensión interfacial, la superficie y el volumen de la gota mediante la ecuación de Laplace-Young. Se puede así seguir en función del tiempo las variaciones de la tensión interfacial $\gamma_{30\text{min}}$ entonces, por ejemplo, de la adsorción de un tensoactivo en la interfaz de dos líquidos (cinética de descenso de la tensión interfacial) y así determinar varias de sus características como la concentración micelar crítica (CMC), la tasa de recubrimiento (G), el aire por molécula de tensoactivo en la interfaz (a) etc.

45 La tabla 1 reagrupa los resultados de las mediciones contra el aire con

- La alcoxiamina (I)
- el SDS.

50

TABLA 1

Expt.	Interfaz	CMC (mol.L ⁻¹)	$\gamma_{30\text{min}}$ (mN/m)
SDS	aire	$6,3 \times 10^{-3}$	40,8
Alcoxiamina (I)	aire	$6,5 \times 10^{-2}$	36,2

60

Esta medida demuestra bien que la alcoxiamina puede participar en la estabilización de la emulsión puesto que posee un carácter tensoactivo pronunciado.

65

ES 2 303 232 T3

Ejemplo 3

Polimerización vía radicales controlada del acrilato de butilo en lote iniciado por la alcoxiamina hidrosoluble (I) preparado en 1A por la técnica miniemulsión - Conversión de los monómeros residuales por Polimerización vía radicales convencional con el persulfato de amonio

Por una parte, se prepara una solución orgánica mezclando:

- 85 g (o sea 0,7 Mol) de acrilato de butilo,
- 0,11 g de poliestireno de masa molecular media en peso (Mw) de 330.000,
- 0,68 g (o sea 3,0 mmol) de hexadecano.

Por otra parte, se prepara una solución acuosa mezclando:

- 323 g de agua, - 1,87 g (o sea 2,3 mmol) de agente emulsionante Dowfax 8390,
- 0,32 g (o sea 3,8 mmol) de NaHCO₃,
- 0,98 g (o sea 2,6 mmol) de alcoxiamina (I) preparada en 1A neutralizada por un exceso (1,7 equivalente) de soda cáustica.

Estas dos soluciones se mezclan a continuación con la ayuda de agitación magnética durante 10 minutos. La mezcla es sometida a continuación a una fuerte turbulencia por una sonda ultrasonido (Branson 450, potencia 7) durante 10 minutos de tal modo que se obtiene una emulsión cuyo tamaño de las gotas es aproximadamente de 10 nm.

La emulsión se introduce a continuación en un reactor de 500 mL equipado con una doble envoltura, y desgasificada con nitrógeno durante 10 minutos. El medio de reacción entonces se lleva a 112°C y esta temperatura es mantenida por regulación térmica durante 8 horas. Se realizan algunas tomas de muestras a lo largo de la reacción con el fin de:

- determinar la cinética de la polimerización por gravimetría (medida del extracto seco),
- seguir la evolución de las masas moleculares en función de la conversión.

La tabla 2 a continuación presenta la evolución cinética de la polimerización, así como la evolución de las masas molares en función de la conversión. Se constata que la conversión alcanza un 90% en 8 h de polimerización.

TABLA 2

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Ip
1	21,7	10.300	16.200	1,6
1,5	38,3	17.000	22.500	1,3
2	51,9	20.400	26.200	1,3
2,5	61,1	22.600	28.800	1,3
4	76,4	28.900	35.400	1,2
8	89,7	36.100	49.300	1,4

Características del látex por CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation)

Cf Figura 1.

El 10% de monómeros residuales se convierten entonces, en una 2ª etapa por polimerización vía radicales convencional en presencia de persulfato de potasio (ALDRICH - 0.5% molar con respecto a los monómeros residuales). Después de la desgasificación con nitrógeno durante 10 minutos bajo agitación, el medio de reacción se calienta entonces a 75°C durante 14 h, luego es enfriado a temperatura ambiente. La conversión obtenida evaluada por gravimetría es entonces superior al 98% en peso.

ES 2 303 232 T3

Ejemplo 4

Polimerización vía radicales controlada del estireno en lote iniciada por la alcoxiamina hidrosoluble (I) preparado en 1A por la técnica de miniemulsión

5

Por una parte, se prepara una solución orgánica mezclando:

- 85 g (o sea 0,8 Mol) de estireno, - 0,85 g de poliestireno de Mw de 330.000,

10 - 4,26 g (o sea 19,0 mmol) de hexadecano.

Por otra parte, se prepara una solución acuosa mezclando: - 317 g de agua,

15 - 1,87 g (o sea 2,3 mmol) de agente emulsionante Dowfax 8390,

- 0,32 g (o sea 3,8 mmol) de NaHCO₃,

20 - 0,96 g (o sea 2,5 mmol) de alcoxiamina (I) preparada en 1A neutralizada por un exceso (1,7 eq.) de soda cáustica.

Estas dos soluciones se mezclan a continuación con ayuda de una agitación magnética durante 10-min. La mezcla es sometido a continuación a una fuerte turbulencia por una sonda ultrasonido (Branson 450, potencia 7) durante 10 minutos de tal modo que se obtiene una emulsión cuyo tamaño de las gotas es aproximadamente de 10 nm.

25

La emulsión se introduce a continuación en un reactor de 500 mL equipado de una doble envoltura, y desgasificada con nitrógeno durante 10 minutos. El medio de reacción se lleva entonces a 120°C y esta temperatura es mantenida por regulación térmica durante 8 h. Las tomas de muestras son realizadas a lo largo de la reacción con el fin de:

30 - determinar la cinética de la polimerización por gravimetría (medida del extracto seco),

- seguir la evolución de las masas moleculares en función de la conversión.

La tabla 4 a continuación que figura la evolución de las masas molares en función de la conversión. Se constata que la conversión alcanza un 50% en 8 h de polimerización.

35

TABLA 4

40

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Ip
2,5	12,9	13.800	17.100	1,24
4,25	21,7	19.700	24.100	1,22
5	28,5	23.400	28.600	1,22
6	35,5	26.700	33.500	1,25
8	50,3	34.200	44.100	1,29

45

50

Características del látex por CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation)

55

CF Figura 2.

Ejemplo 5

60 *Polimerización vía radicales controlada del acrilato de butilo en lote iniciado por la alcoxiamina hidrosoluble (I) preparado en 1A por la técnica de emulsión*

85 g (o 0,66 Mol) de acrilato de butilo, 322 g de agua, 1,87 g (o 2,3 mmol) de agente emulsionante Dowfax 8390, 0,33 g (o 3,9 mmol) de NaHCO₃, y 0,96 g (o 2,5 mmol) de alcoxiamina (I) preparado en 1A neutralizada por un exceso (1,7eq.) de soda cáustica se introducen en un reactor de 500 ml equipado de una doble envoltura. La solución se desgasifica con nitrógeno durante 10 minutos. El medio de reacción es entonces llevado a 112°C y esta temperatura es mantenida por regulación térmica durante 7 horas.

65

ES 2 303 232 T3

Se realizan tomas de muestras a lo largo de la reacción con el fin de:

- determinar la cinética de la polimerización por gravimetría (medida del extracto seco),
- seguir la evolución de las masas moleculares en función de la conversión.

La tabla 5 a continuación presenta la evolución de las masas molares en función de la conversión. Se constata que la conversión alcanza un 65% en 7h de polimerización.

TABLA 5

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Ip
2	16,2	10.100	13.100	1,30
2,5	25,5	12.400	15.700	1,27
3	31,8	14.700	17.900	1,22
4	50,0	17.700	21.600	1,22
5	59,1	21.800	26.200	1,20
7	64,8	28.200	34.000	1,21

El látex es estable varios días a temperatura ambiente y el polímero es recuperado por coagulación a baja temperatura (-10°C).

Ejemplo 6

Polimerización vía radicales controlada del acrilato de butilo por la técnica emulsión iniciada por la alcoxiamina hidrosoluble (I) preparado en 1A a partir de una semilla de acrilato de butilo seguida de una adición en lote de acrilato de butilo (ABu)

La síntesis se hace en 2 etapas:

V 1ª etapa

Preparación de una semilla con escasa tasa de sólidos (alrededor del 1% en peso) 3 g (o 0,02 Mol) de acrilato de butilo, 409 g de agua, 1,87 g (o 2,3 mmol) de agente emulsionante Dowfax 8390, 0,43 g (o 5,1 mmol) de NaHCO₃, y 0,95 g (o 2,5 mmol) de alcoxiamina (I) preparado en 1A neutralizada por un exceso (1,7eq.) de soda cáustica se introducen en un reactor de 500 ml equipado de una doble envoltura. La solución se desgasifica con nitrógeno durante 10 minutos. El medio de reacción se eleva entonces a 112°C y esta temperatura es mantenida por regulación térmica durante 8 h.

V 2ª etapa

Adición secuenciada del ABu en emulsión

Se añaden 30 g (o sea 0,23 Mol) de acrilato de butilo a la semilla anterior. Después de desgasificación con nitrógeno, el medio de reacción se lleva a 112°C y esta temperatura es mantenida por regulación térmica durante 8 h.

Las tomas de muestras son realizadas a lo largo de la reacción con el fin de:

- determinar la cinética de la polimerización por gravimetría (medida del extracto seco),
- seguir la evolución de las masas moleculares en función de la conversión.

La tabla 6 y la Figura 3 a continuación presentan la evolución cinética de la polimerización así como la evolución de las masas molares en función de la conversión. Se constata que la conversión alcanza un 94% en 8h de polimerización.

ES 2 303 232 T3

TABLA 6

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Ip
1,5	20,8	10.210	14.280	1,40
3	45,9	19.010	24.820	1,31
4,5	78,3	30.290	43.250	1,43
6	91,5	37.670	64.430	1,71
8	94,8	40.370	68.430	1,70

Características látex por CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation)

Cf Figura 3.

Ejemplo 7

Polimerización mediante radicales controlada del acrilato de butilo por la técnica de emulsión iniciada por la alcoxiamina hidrosoluble (I) preparado en IA a partir de una semilla de acrilato de butilo seguida de una adición continua de acrilato de butilo

La preparación de la semilla de acrilato de butilo con escasa tasa de sólidos (alrededor del 1% en masa) es similar a la descrita en el ejemplo 6. Sin embargo, solo se mantiene la regulación térmica a 112°C una hora antes de empezar la adición de los 30 g (o sea 0,23 Mol) de acrilato de butilo en continuo con una duración de 3h a 112°C. Esta temperatura es entonces mantenida por regulación térmica durante 8 horas.

Se realizan tomas de muestras a lo largo de la reacción con el fin de:

- determinar la cinética de la polimerización por gravimetría (medida del extracto seco),
- seguir la evolución de las masas moleculares en función de la conversión.

La tabla 7 y los curvas de la Figura 4 a continuación, presentan la evolución cinética de la polimerización, así como la evolución de las masas molares en función de la conversión. Se constata que la conversión alcanza un 95% en 8 h de polimerización.

TABLA 7

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Ip
2,5	7,4	3.101	5.830	1,9
4,3	21,7	8.552	12.400	1,5
5	68,4	23.210	30.110	1,3
6	83,1	32.560	43.310	1,3
8	94,8	38.530	57.370	1,5

Caracterización del látex por CHDF (Capillary Hydrodynamic Fractionation)

Cf Figura 4.

ES 2 303 232 T3

Ejemplo 8

Polimerización mediante radicales controlada del estireno por la técnica de emulsión iniciada por la alcoxiamina hidrosoluble (I) preparado en 1A a partir de una semilla de acrilato de butilo seguida de una adición en lote de estireno

La síntesis se hace en 2 etapas:

➤ 1ª etapa

Preparación de una semilla de acrilato de butilo con escasa taza de sólidos (alrededor del 1% en masa) 0,7 g (o sea 0,005 Mol) de acrilato de butilo, 90 g de agua, 1,18 g (o 1,4 mmol) de agente emulsionante Dowfax 8390, 0,09 g (o 1,1 mmol) de NaHCO_3 , y 0,21 g (o 0,55 mmol) de alcoxiamina (I) preparado en 1A neutralizada por un exceso (1,7eq.) de soda cáustica. Se introducen en un reactor de 250 ml equipado de una doble envoltura. La solución se desgasifica con nitrógeno durante 10 minutos el medio de reacción es llevado entonces a 112°C y esta temperatura es mantenida por regulación térmica durante 8 h.

➤ 2ª etapa

Adición en lote del estireno

Se añaden 18 g (o sea 0,17 Mol) de estireno a la semilla anterior. Después de la desgasificación con nitrógeno, el medio de reacción se eleva a 120°C y esta temperatura es mantenida por regulación térmica durante 8 h.

Se realizan tomas de muestras a lo largo de la reacción con el fin de:

- determinar la cinética de la polimerización por gravimetría (medida del extracto seco),
- seguir la evolución de las masas moleculares en función de la conversión.

La tabla 8 y el fotograbado de la Figura 5 a continuación presentan la evolución de la cinética de polimerización, así como la evolución de las masas molares en función de la conversión. Se constata que la conversión alcanza un 87% en 8h de polimerización.

TABLA 8

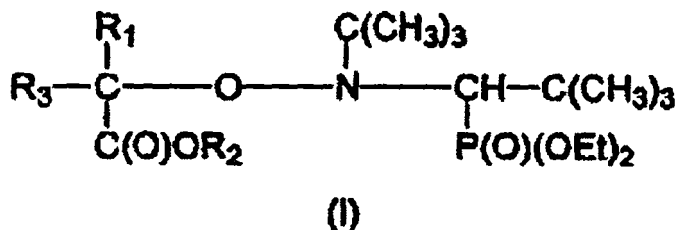
Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Ip
1,5	25,8	12.600	16.400	1,30
3	53,6	22.200	28.600	1,29
4,5	69,9	30.520	38.820	1,27
6,3	84,9	36.500	47.200	1,29
8	87,0	39.240	51.510	1,31

Caracterización del látex por microscopía electrónica con transmisión

Cf Figura 5.

REIVINDICACIONES

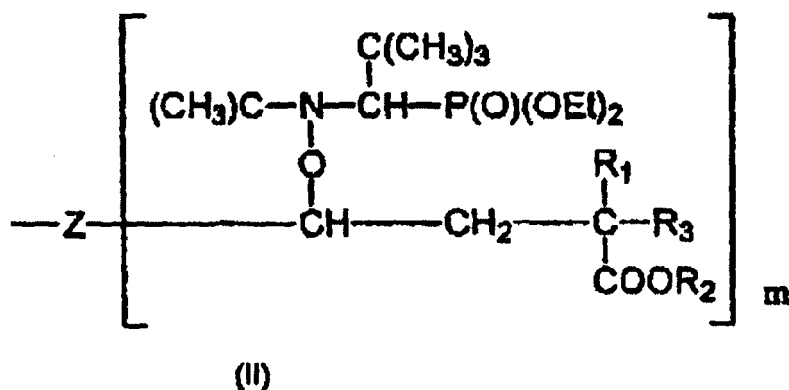
1. Método de polimerización al menos de un monómero polimerizable mediante radicales en microemulsión o emulsión, **caracterizado** porque se aplica en presencia de al menos una alcoxiamina hidrosoluble, escogida entre una monoalcoxiamina de fórmula (I)



en la cual * R1 y R3, idénticos o diferentes, representan un radical alquilo, lineal ramificado o, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 3,

* R2 representa un metal alcalino como Li, Na, K, un ión amonio tal como NH₄⁺, NBu₄⁺, NHBu₃⁺,

o una mono - o un polialcoxiamina de fórmula (II)



donde m es un entero superior o igual 1, preferiblemente superior o igual a 2,

y R1, R2 y R3 tienen el mismo significado que en la fórmula (I)

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la alcoxiamina hidrosoluble se introduce en el medio de polimerización a razón de un 0,01% al 10 %, preferiblemente 0,1 a 5 %, en masa con respecto a la masa de monómero (s).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el o los monómeros polimerizables mediante radicales se escogen entre los monómeros que presentan una doble unión carbono-carbono susceptible de polimerizar mediante radicales, y, en particular, entre los monómeros vinil aromáticos como el estireno o los estirenos sustituidos, en particular, el a-metilostireno y el estireno sulfonato de sodio, los dienos como el butadieno o el isopreno, los monómeros acrílicos como el ácido acrílico o sus sales, los acrilatos de alquilo, de cicloalquilo o de arilo tales como el acrilato de metilo, etilo, butilo, de etilhexilo o de fenilo, los acrilatos de hidroxialquilo tales como el acrilato de 2-hidroxietilo, los acrilatos de éteralquilo tales como el acrilato de 2-metoxietilo, los acrilatos de alcoxi o ariloxi-polialquilenglicol tales como los acrilatos de metoxipolietilenglicol, los acrilatos de etoxipolietilenglicol, los acrilatos de metoxipolipropilenglicol, los acrilatos de metoxi-polietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, los acrilatos de aminoalquilo tales como el acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAME), los acrilatos de sal de aminas como el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi)etil]trimetilamonio o el cloruro o el sulfato de [2-(acriloiloxi)etil]dimetilbencilamonio, los acrilatos fluorados, los acrilatos sililados, los acrilatos fosforados como los acrilatos de fosfato de alquilenglicol, los monómeros metacrílicos como el ácido metacrílico o sus sales, los metacrilatos de alquilo, cicloalquilo, alquenoil o de arilo tales como el metacrilato de metilo, laurilo, ciclohexilo, de alilo o de fenilo o de los metacrilatos de hidroxialquilo tales como el metacrilato de 2-hidroxietilo o el metacrilato de 2-hidroxipropilo, los metacrilatos de éteralquilo tales como el metacrilato de 2-etoxietilo, los metacrilatos de alcoxi - o ariloxi-polialquilenglicol como los metacrilatos de metoxipolietilenglicol, los metacrilatos de etoxipolietilenglicol, los metacrilatos de metoxipolipropilenglicol, los metacrilatos de metoxipolietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, los metacrilatos de aminoalquilo tales como el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), los metacrilatos de sal de aminas como el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamonio o el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi)etil]dimetilbencilamonio, los

metacrilatos fluorados como el metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, los metacrilatos sililados como el 3-metacriloilpropiltrimetilsilano, los metacrilatos fosforados como los metacrilatos de fosfato de alquilenglicol, el metacrilato de hidroxietilimidazolidona, el metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, el metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo, el acrilonitrilo, la acrilamida o las acrilamidas sustituidas, la 4-acriloilmorfolina, la N-metilacrilamida, el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC), al ácido archilamido metilpropano sulfónico (AMPS) o sus sales, la metilacrilamida o las metilacrilamidas sustituidas, el N-metilmetacrilamida, el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), el ácido itacónico, el ácido maléico o sus sales, el anhídrido maléico, los maleatos o hemimaleatos de alquilo o de alcoxi - o ariloxi-polialquilenglicol, la vinilpiridina, la vinilpirrolidinona, los (alcoxi) poli(alquilen glicol) vinil éter o divinil éter, como el metoxi poli(etilenglicol) vinil éter, el poli(etileno glicol) divinil éter, entre los monómeros vinilaromáticos como el estireno o los estirenos sustituidos, en particular, la α -metilestireno y el estireno sulfonato de sodio, los dienos como el butadieno o el isopreno, los monómeros acrílicos como el ácido acrílico o sus sales, los acrilatos de alquilo, de cicloalquilo o de arilo, tales como acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de etilhexilo o de fenilo, los acrilatos de hidroxialquilo tal como el acrilato de 2-hidroxietilo, los acrilatos de éteralquilo tales como el acrilato de 2-metoxietilo, los acrilatos de alcoxi - o ariloxi-polialquilenglicol tales como los acrilatos de metoxipolietilenglicol, los acrilatos de etoxipolietilenglicol, los acrilatos de metoxipolipropilenglicol, los acrilatos de metoxi-polietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, los acrilatos de aminoalquilo tales como el acrilato de 2-(dimetilamino) etilo (ADAME), los acrilatos de sal de aminas como el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoilo)etil]trimetilamonio o el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoilo)etil]dimetilbencilamonio, los acrilatos fluorados, los acrilatos sililados, los acrilatos fosforados como los acrilatos de fosfato de alquilenglicol, los monómeros metacrílicos como el ácido metacrílico o sus sales, los metacrilatos de alquilo, de cicloalquilo, de alqueno o de arilo tales como los metacrilatos de metilo, de laurilo, de ciclohexilo, de alilo o de fenilo, los metacrilatos de hidroxialquilo tales como el metacrilato de 2-hidroxietilo o el metacrilato de 2-hidroxipropilo, los metacrilatos de éteralquilo tales como el metacrilato de 2-etoxietilo, los metacrilatos de alcoxi - o ariloxi-polialquilenglicol tales como los metacrilatos de metoxipolietilenglicol, los metacrilatos de etoxipolietilenglicol, los metacrilatos de metoxipolipropilenglicol, los metacrilatos de metoxipolietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, los metacrilatos de aminoalquilo tales como el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), los metacrilatos de sal de aminas como el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoilo)etil]trimetilamonio o el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoilo)etil]dimetilbencilamonio, los metacrilatos fluorados como el metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, los metacrilatos sililados como el 3-metacriloilpropiltrimetilsilano, los metacrilatos fosforados tales como los metacrilatos de fosfato de alquilenglicol, el metacrilato de hidroxietilimidazolidona, el metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, el metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazolidinil)etilo, el acrilonitrilo, la acrilamida o las acrilamidas sustituidas, la 4-acribilmorfolina, la N-metilacrilamida, el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC), el ácido acrilamidometilpropano-sulfónico (AMPS) o sus sales, la metacrilamida o las metacrilamidas sustituidas, la N-metilmetacrilamida, el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC), el ácido itacónico, el ácido maléico o sus sales, el anhídrido maléico, los maleatos o hemimaleatos de alquilo o de alcoxi - o ariloxi-polialquilenglicol, la vinilpiridina, la vinilpirrolidinona, los (alcoxi) poli(alquilen glicol) vinil éter o divinil éter, como el metoxi poli(etileno glicol) vinil éter, el poli(etileno glicol) divinil éter, los monómeros olefínicos, tales como el etileno, el buteno, el hexeno y el 1-octeno así como los monómeros olefínicos fluorados, los monómeros vinilidénicos tales como el fluoruro de vinilideno; solos o en mezclas de al menos dos monómeros precitados.

40 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se mezcla bajo agitación una fase acuosa que comprende:

- 45 - agua,
- al menos una alcoxiamina hidrosoluble tal como se definió anteriormente,
- eventualmente un agente emulsionante, aniónico, catiónico o no iónico, anfótero o cuaternario o fluorado,
- 50 y una fase orgánica que incluye:
- el (s) monómero (s) polimerizable (s),
- un eventual solvente orgánico,

55 y eventualmente al menos un iniciador de radicales libres de tipo peroxídico orgánico y/o mineral y/o de tipo azóico.

60 5. Método de preparación de polímeros multibloques, **caracterizado** porque en una primera etapa se prepara un primer bloque a partir de uno o varios monómeros según el procedimiento descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, luego se introduce un segundo monómero o una mezcla de monómeros - diferente del monómero o de la mezcla de monómeros que haya servido para la realización del 1^{er} bloque - destinado a la realización del segundo bloque, sin detener la agitación y sin enfriamiento u otra interrupción, seguido eventualmente de la introducción de un monómero o una mezcla de monómeros - diferentes del monómero o de la mezcla de monómeros que hayan servido para la realización del 2^o bloque, etc., entendiéndose, que siguiendo la naturaleza de los monómeros, las condiciones de constitución de cada uno de los bloques se adaptarán, eventualmente seguidas por una etapa de conversión de los monómeros residuales utilizando un aporte suplementario de iniciador (s) de radicales libres de tipo peroxídico orgánico y/o mineral y/o de tipo azóico.

ES 2 303 232 T3

6. Partícula de polímero, **caracterizada** porque comprende un polímero susceptible de ser obtenido según el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 5.

7. Partícula según la reivindicación 6, **caracterizada** porque el polímero es un polímero en bloques.

8. Partícula según la reivindicación 7, **caracterizada** porque el polímero es uno de los siguientes:

poliestireno-b-polimetacrilato de metilo,

poliestireno-poliestirenosulfonato,

poliestireno-b-poliacrilamida,

poliestireno-b-polmetacrilamida,

polimetacrilato de metilo-b-poliacrilato de etilo,

poliestireno-b-poliacrilato de butilo,

polibutadieno-b-polimetacrilato de metilo,

poliisopreno-b-poliestireno-co-acrilonitrilo,

polibutadieno-b-poliestireno-co-acrilonitrilo,

poliestireno-co-acrilato de butilo-b-polimetacrilato de metilo,

poliestireno-b-poliacetato de vinilo,

poliestireno-b-poliacrilato de 2-hexiloetilo,

poliestireno-b-polimetacrilato de metilo-co-acrilato de hidroxietilo,

poliestireno-b-polibutadieno-b-polimetacrilato de metilo,

polibutadieno-b-poliestireno-b-polimetacrilato de metilo,

poliestireno-b-poliacrilato de butilo-b-poliestireno,

poliestireno-b-polibutadieno-b-poliestireno,

poliestireno-b-poliisopreno-b-poliestireno,

poliacrilato de perfluorooctilo-b-polimetacrilato de metilo,

poliacrilato de perfluorooctilo-b-poliestireno,

poliacrilato de perfluorooctilo-b-acrilato de behenilo,

poliacrilato de perfluorooctilo-b-metacrilato de estearilo,

poliacrilato de n-octilo-b-metacrilato de metilo,

polimetacrilato de metilo-b-poliacrilato de butilo-b-polimetacrilato de metilo,

polimetacrilato de metilo-b-poliacrilato de butilo-b-polimetacrilato de metilo,

polimetacrilato de metilo-b-poliacrilato de metoxietil-b-poliacrilato de metilo,

poliácido (met)acrílico-b-poliacrilato de butilo-b-poliácido(met)acrílico.

9. Conjunto de partículas según la reivindicación 6 a 8, **caracterizado** porque el diámetro medio de dichas partículas es inferiores o igual a $2 \mu\text{m}$, preferiblemente comprendido entre 20 y 1.000 nm.

10. Látex que incluye un conjunto de partículas tal como se define en la reivindicación 9.

Figura 1

Repartición en número de diámetro de las partículas (Dp)

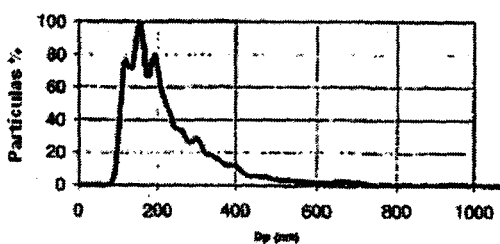


Figura 2

Repartición en número de diámetro de las partículas (Dp)

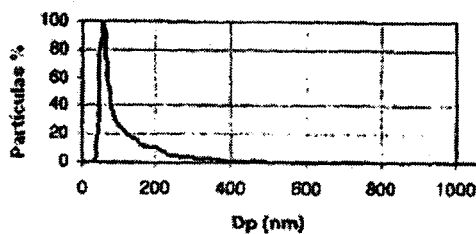


Figura 3

Repartición en número de diámetro de las partículas (Dp)

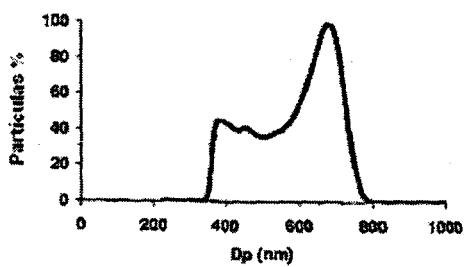


Figura 4

Repartición en número de diámetro de las partículas (Dp)

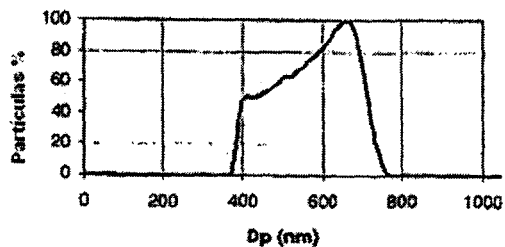


Figura 5

