



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 146**

51 Int. Cl.:
C07F 9/40 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03753662 .0**
86 Fecha de presentación : **23.07.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1527079**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2005**

54 Título: **Alcoxiaminas derivadas de nitroxidos β -fosforados, y su utilización en polimerización radical.**

30 Prioridad: **07.08.2002 FR 02 10030**
14.03.2003 FR 03 03169

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

73 Titular/es: **Arkema France**
4-8, cours Michelet
92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es: **Couturier, Jean-Luc;**
Guerret, Olivier;
Bertin, Denis;
Gigmes, Didier;
Marque, Sylvain;
Tordo, Paul;
Chauvin, Florence y
Dufils, Pierre-Emmanuel

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 279 146 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

Alcoxiaminas derivadas de nitroxidos β -fosforados, y su utilización en polimerización radical.

5 **Campo técnico**

La presente invención tiene por objeto hidroxilaminas α,β,β -trisustituidas, designadas en lo sucesivo como alcoxi-
xiaminas, obtenidas particularmente a partir de nitroxidos- β -fosforados, utilizables como iniciadores de las polimeri-
zaciones radicales.

10 **Técnica anterior**

En el documento FR 2.789.991 A1, se describen alcoxiaminas derivadas de nitroxidos- β -fosforados tales como la
N-terc-butil, N-1 dietil-2,2-dimetilpropil, 0-1-metil-1-metoxi-carboniletilhidroxilamina que, utilizadas como iniciado-
res de las polimerizaciones o copolimerizaciones de al menos un monómero polimerizable por vía radical, proporcion-
nan un control excelente de la polimolecularidad al tiempo que aseguran una velocidad satisfactoria de polimerización
o de copolimerización.

20 Sin embargo, la Solicitante ha constatado que la utilización de dichas alcoxiaminas para la polimerización o la
copolimerización de ciertos monómeros polimerizables por vía radical presentaba algunos inconvenientes.

Así, la obtención de pesos moleculares altos es difícil de alcanzar. Además, se observan riesgos de embalamiento de
la polimerización con monómeros que tienen constantes de propagación (k_p) grandes, como ciertos acrilatos, cuando
estos iniciadores se utilizan solos.

25 Sin que la Solicitante quede limitada a una explicación cualquiera, se piensa que en el mismo comienzo de la
iniciación de la polimerización de monómeros que tienen k_p elevados, en presencia de dichas alcoxiaminas, hay una
producción de radicales hidrocarbonados $R\cdot$ que se propagan con gran rapidez para conducir a masas muy altas, siendo
esta reacción inicial de propagación muy exotérmica y asistiéndose a un embalamiento de la polimerización radical.
30 El radical persistente nitroxido $>NO\cdot$ formado a partir de la escisión homolítica de una alcoxiamina $>N-O-A$ según el
esquema de reacción:



40 con una constante cinética de disociación k_d muy baja con relación a k_p , no puede controlar ya la reacción de polime-
rización dado que el mismo se encuentra en concentración insuficiente para controlar el crecimiento de las cadenas y
por consiguiente el desprendimiento de calor.

A fin de remediar este inconveniente, ciertos autores han añadido, al comienzo de la polimerización, además de la
alcoxiamina, un nitroxido (D. Benoit *et al.* J. Am. Chem. Soc., 121, páginas 3904-3920, 1999).

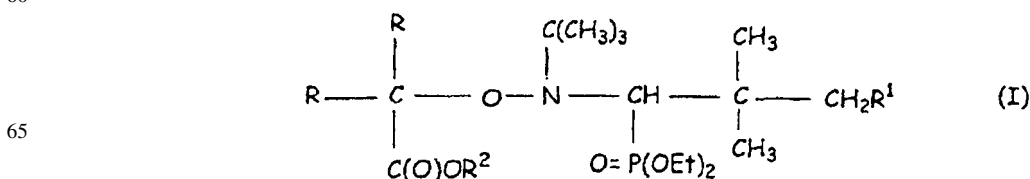
45 Este modo de proceder no es satisfactorio industrialmente dado que es necesario adaptar sin cesar la relación alco-
xiamina/nitroxido al tipo de monómero o mezcla de monómeros a polimerizar y a la temperatura de polimerización.

50 Por otra parte, la utilización de dichas alcoxiaminas controla muy difícilmente la polimerización de los metacrilatos
de alquilo como el metacrilato de metilo (MMA) o la copolimerización de mezclas de monómeros que contienen
proporciones importantes de metacrilatos de alquilo.

Exposición de la invención

55 La Solicitante ha encontrado ahora que la utilización de ciertas alcoxiaminas derivadas particularmente de nitroxí-
dos β -fosforados como iniciadores de las polimerizaciones o copolimerizaciones de al menos un monómero polimeri-
zable por vía radical permita soslayar los inconvenientes mencionados anteriormente.

La invención tiene, así pues, por objeto la utilización de alcoxiaminas de fórmula:



ES 2 279 146 T3

en la cual R representa un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 3, R¹ representa un átomo de hidrógeno o un resto:



en el cual R³ representa un radical alquilo lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 20; R² representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 8, un radical fenilo, un metal alcalino tal como Li, Na, K; H₄N⁺, Bu₄N⁺, Bu₃HN⁺ y que presenta una constante cinética de disociación kd, medida a 120°C por RPE, superior a 0,05 s⁻¹ y, con preferencia, superior a 0,1 s⁻¹.

Entre las alcoxiaminas de fórmula (I), se prefiere utilizar muy particularmente aquéllas en las cuales R = CH₃-, R¹ = H y R² = H, CH₃-, (CH₃)₃C-, Li y Na.

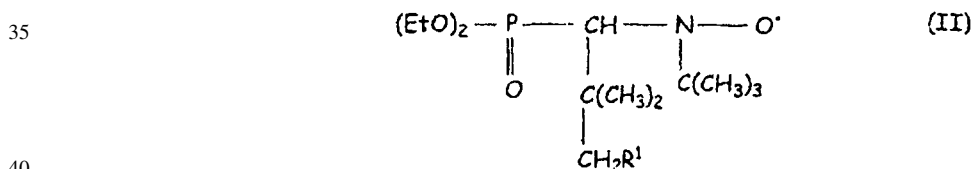
Las alcoxiaminas de fórmula (I) en la cual R¹ = H y R² representa un radical alquilo, lineal o ramificado, que tienen un número de átomos de carbono que va de 1 a 6 son conocidas.

Así pues, la invención tiene igualmente por objeto las alcoxiaminas de fórmula (I), con exclusión de las alcoxiaminas de fórmula (I) en la cual R¹ = H y R² representa un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 6.

Las alcoxiaminas de fórmula (I) pueden prepararse según métodos conocidos en la bibliografía. El método más corriente implica el acoplamiento de un radical carbonado con un radical nitróxido.

Entre todos estos métodos, se utilizará con preferencia para la preparación de los compuestos de fórmula (I), el método que pone en juego la reacción denominada ATRA (Atom Transfer Radical Addition), como se describe en el documento FR 2.791.979 A1 integrado en la presente memoria por referencia.

Este método consiste en hacer reaccionar un nitróxido de fórmula:



con un derivado halogenado de fórmula:



en la cual X representa un átomo de cloro o un átomo de bromo, teniendo R, R¹ y R² el mismo significado que en la fórmula (I), en medio de disolvente orgánico no miscible con el agua, en presencia de un sistema organometálico MA (L)_n (IV), en el cual:

M representa un metal tal como Cu, Ag y/o Au y con preferencia Cu,

A representa un átomo de cloro o un átomo de bromo,

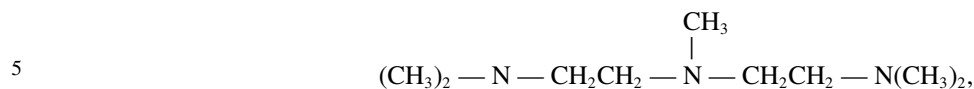
L representa un ligando del metal M, y se selecciona entre poliaminas tales como:

- la tris[2-(dimetilamino)etil]amina:

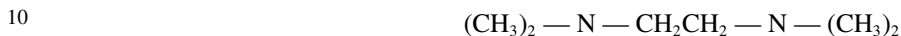


ES 2 279 146 T3

- la N,N,N',N',N''-pentametildietilenotriamina (PMDETA):



- la N, N, N', N'-tetrametiletilenodiamina:



- la 1, 1, 4, 7, 10, 10-hexametiltriethilenotetramina (HMTETA):



20 las poliaminas cíclicas tales como:

- el 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano,

- el 1,5,9-trimetil-1,5,9-triazaciclododecano,

- el 1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetra-decano,

mezclando con agitación en el disolvente orgánico una sal metálica MA, el ligando L, el derivado halogenado (III) y el nitróxido (II) según una relación molar (III)/(II) que va de 1 a 1,4 y manteniendo el medio de reacción en agitación a una temperatura comprendida entre 20°C y 40°C hasta desaparición completa del nitróxido (II), y recuperando luego la fase orgánica que se lava con agua, después de lo cual se aísla la alcoxiamina (I) por evaporación del disolvente orgánico a presión reducida.

Como disolventes orgánicos, se utilizarán con preferencia los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno, los xilenos, los cloruros de alquilo, y particularmente CH₂Cl y/o los éteres.

La sal metálica utilizada es con preferencia CuBr.

Pueden introducirse igualmente en el medio de reacción CuBr (en el cual el cobre se encuentra en el grado de oxidación 1) y cobre metálico.

Las sales alcalinas de las alcoxiaminas (I) (R² = Li, Na, K) pueden obtenerse fácilmente por ejemplo disolviendo, en frío, la alcoxiamina (I) en forma ácida (R² = H) en un mínimo de metanol y añadiendo luego 1,05 equivalentes de hidróxido alcalino en un mínimo de agua. La mezcla agua/metanol se evapora a presión reducida y el agua restante se elimina azeotrópicamente por medio de ciclohexano o de benceno.

Las alcoxiaminas de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse para la polimerización y la copolimerización de cualquier monómero que presente un enlace doble carbono-carbono susceptible de polimerizar por vía radical. La polimerización o la copolimerización se realiza, en las condiciones habituales conocidas por el experto en la técnica habida cuenta del o de los monómeros considerados, en masa, en solución, en emulsión, en suspensión o en mini-emulsión. Los monómeros considerados pueden seleccionarse entre los monómeros vinil-aromáticos tales como el estireno o los estirenos sustituidos, particularmente el α -metilestireno y el estireno-sulfonato de sodio, los dienos tales como el butadieno o el isopreno, los monómeros acrílicos tales como el ácido acrílico o sus sales, los acrilatos de alquilo, de cicloalquilo o de arilo tales como el acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de etilhexilo o de fenilo, los acrilatos de hidroxialquilo tales como el acrilato de 2-hidroxietilo, los acrilatos de eteralquilo 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 sales de aminas tales 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 tales 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 el metacrilato 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 eteralquilo 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 metoxi-polietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, los metacrilatos de aminoalquilo tales como el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), los metacrilatos de sales de aminas tales como el cloruro

o el sulfato de [2-(metacrililoiloxi)etil]trimetilamonio o el cloruro o el sulfato de [2-(metacrililoiloxi)etil]dimetilbencilamonio, los metacrilatos fluorados tales como el metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, los metacrilatos sililados tales 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-imidazolinil)etilo, el acrilonitrilo, la acrilamida o las acrilamidas sustituidas, la 4-acriloilmorfolina, la N-metilolacrilamida, el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC), el ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS) o sus sales, la metacrilamida o las metacrilamidas sustituidas, la N-metilolmetacrilamida, el cloruro de metacrilamidopropiltrimetil-amonio (MAPTAC), el ácido itacónico, el ácido maleico o sus sales, el anhídrido maleico, los maleatos o hemimaleatos de alquilo o de alcoxi- o ariloxi-poli(alquilenglicol), la vinilpiridina, la vinilpirrolidinona, los (alcoxi)-poli(alquilenglicol)-vinil-éteres o -divinil-éteres, tales como el metoxi-poli(etilenglicol)-vinil-éter, el poli(etilenglicol)-divinil-éter, solos o en mezcla de al menos dos monómeros citados anteriormente.

Las alcoxiaminas (I) pueden introducirse en el medio de polimerización o de copolimerización en contenidos que van en general de 0,005% a 40% en peso con relación al o a los monómeros utilizados y, con preferencia, en contenidos que van de 0,01% a 10%.

La invención tiene por tanto igualmente por objeto los (co)polímeros funcionales obtenidos por un procedimiento de (co)polimerización que utiliza las alcoxiaminas de fórmula (I) como iniciadores.

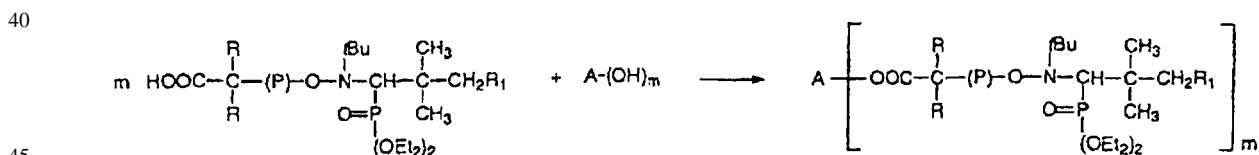
La utilización de las alcoxiaminas (I) de la invención presenta numerosas ventajas.

Las mismas permiten obtener pesos moleculares altos con un buen control y un bajo índice de polimolecularidad. No se observa embalamiento alguno de la polimerización, particularmente en el caso de monómeros de alta k_p como el acrilato de butilo, y esto, en ausencia de nitróxido libre. Las mismas permiten un control (parcial) de la polimerización de los metacrilatos de alquilo como el MMA, particularmente en el caso de mezclas de monómeros que contienen al menos 85% de metacrilato de alquilo.

En el caso en que R^2 es hidrógeno, un metal alcalino o un radical terc-butilo, aquéllas permiten igualmente obtener (co)polímeros funcionales que presentan funciones reactivas que permiten realizar transformaciones químicas tales como injerto o acoplamiento.

Estos procedimientos de transformaciones químicas implican con preferencia reacciones de esterificación, de transesterificación, de amidificación, de transamidificación, y de apertura de epóxidos. No se saldría del marco de la invención si, para las reacciones de esterificación o de amidificación, se utilizaran como compuesto intermedio un cloruro de ácido.

Los procedimientos de esterificación pueden utilizarse en particular ventajosamente para preparar polialcoxiaminas polímeras a partir de monoalcoxiaminas polímeras según el esquema siguiente:



donde A representa una estructura polivalente y P un encadenamiento de monómeros tales como el estireno y los estirenos sustituidos, los dienos, los monómeros acrílicos como el ácido acrílico o los acrilatos de alquilo, los monómeros metacrílicos como el ácido metacrílico o los metacrilatos de alquilo, el acrilonitrilo, la acril-amida, la vinilpirrolidinona o incluso una mezcla de al menos dos monómeros citados anteriormente.

Los procedimientos de esterificación y de amidificación pueden utilizarse igualmente de modo ventajoso para condensar polímeros que no se obtienen por polimerización radical como los poliésteres, las poliamidas o los poliepóxidos. Estas reacciones permiten acceder así a estructuras múltiples de copolímeros de bloques como poliestireno-poliéster, poliestireno-poli-amida, poliestireno-poliepóxido, poliacrilato-poliéster, poliacrilato-poli-amida, y poliacrilato-poliepóxido.

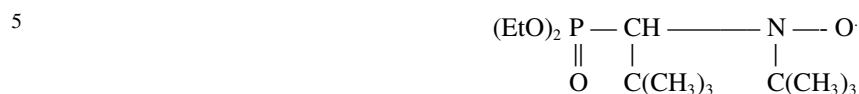
Las alcoxiaminas de fórmula (I) de la presente invención presentan además la ventaja de ser sólidos estables que pueden purificarse fácilmente. Sin que la Solicitante quede limitada a una explicación cualquiera, se piensa que este estado es resultado del hecho de que en la alcoxiamina de fórmula (I), el carbono portador de los radicales R y R^2 no presenta asimetría, contrariamente a las alcoxiaminas mencionadas en el documento FR 2.789.991 A1.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

ES 2 279 146 T3

Observaciones generales

- El nitróxido utilizado como reactivo tiene por fórmula:



designándose en lo sucesivo SG1.

El mismo se ha obtenido por oxidación del 2,2-dimetil-1-(1,1-dimetilamino)propil-fosfonato de dietilo con el ácido peracético según un protocolo descrito en el documento FR 2.788.270.

- Los compuestos obtenidos en los ejemplos de síntesis se identifican por microanálisis C, H, N y por RMN del ^1H , del ^{13}C y del ^{31}P .

Los espectros de RMN se han efectuado en un aparato BRUKER AC 400 (^1H , 100 MHz; ^{31}P , 40,53 MHz; ^{13}C , 25,18 MHz). Los RMN ^{13}C y ^{31}P se realizan con desacoplamiento al ^1H .

Los desplazamientos químicos δ se dan en ppm, con relación al tetrametilsilano (patrón interno) para el protón y el carbono, y con relación a H_3PO_4 del 85% (patrón externo) para el fósforo.

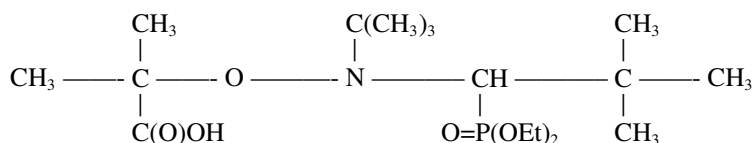
Los disolventes utilizados son CDCl_3 o C_6D_6 .

- Las constantes cinéticas de disociación k_d se han medido a 120°C por resonancia paraelectrónica cuantitativa (RPE) según el método descrito por Sylvain Marqué *et al.* en *Macromolecules*, 33, páginas 4403 a 4410, 2000.

El principio consiste en capturar total y rápidamente, desde el momento de su formación, el radical transitorio hidrocarbonado, por un nitróxido tal como el galvinoxido (2,6-di-terc-butil-4-(3,5-di-terc-butil-4-oxociclohexa-2,5-dien-1-ilidenometil)fenóxido) para conducir a otra alcoxiamina no reactiva.

> Ejemplo 1

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



Modo operatorio

En un reactor de 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',N',N''-pentametil-dietilenotriamina (PMDETA) (500 mmol) y a continuación, con agitación y a la 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 del 84% o sea 225 mmol.

Se deja reaccionar durante 90 minutos a la temperatura ambiente y con agitación, después de lo cual se filtra el medio de reacción. El filtrado toluénico se lava dos veces con 1,5 l de una solución acuosa saturada de NH_4Cl .

Se obtiene un sólido amarillento que se lava con pentano para dar 51 g de ácido 2-metil-2-[N-terc-butil-N-dietoxi-fosforil-2,2-dimetilpropil]aminoxil]propiónico (rendimiento 60%).

Los resultados analíticos se dan a continuación:

- Peso molecular determinado por espectrometría de masa: $381,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (para $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$)

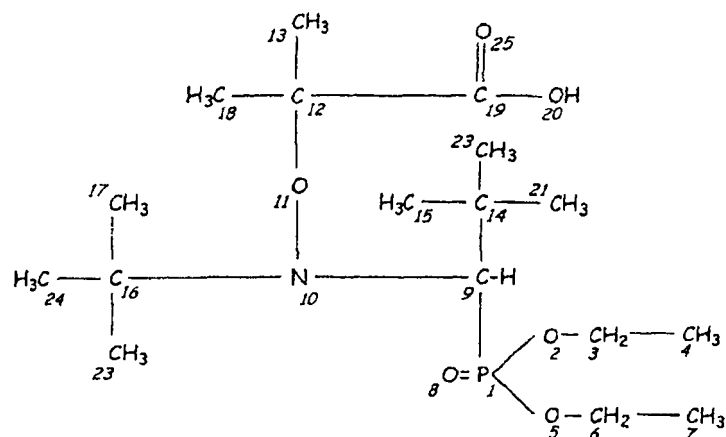
- Análisis elemental (fórmula bruta: $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$):

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

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

ES 2 279 146 T3

- Fusión efectuada en aparato Büchi B-540: 124°C/125°C



• RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 27,7

• RMN ^1H (CDCl_3):

δ 1,15 (singlete, 9H en los carbonos 15, 21 y 22),

δ 1,24 (singlete, 9H en los carbonos 17, 23 y 24),

δ 1,33-1,36 (multiplete, 6H en los carbonos 4 y 7),

δ 1,61 (multiplete, 3H en el carbono 18),

δ 1,78 (multiplete, 3H en el carbono 13),

δ 3,41 (doblete, 1H en el carbono 9),

δ 3,98-4,98 (multiplete, 4H en los carbonos 3 y 6),

δ 11,8 (singlete -OH).

• RMN ^{13}C (CDCl_3):

Nº 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 $^{-1}$.

ES 2 279 146 T3

➤ Ejemplos 1A y 1B

Síntesis de 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(1-dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxil]propionatos de alquilo

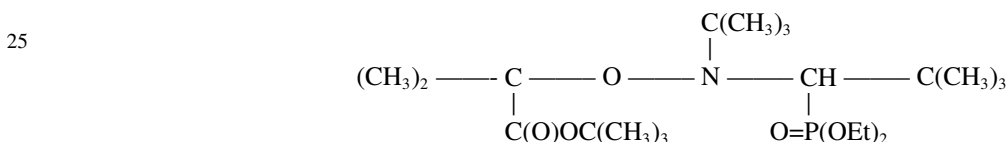
5 Modo operatorio

En un matraz provisto de un tapón de membrana, se introducen bromuro cuproso CuBr, cobre metálico Cu⁰, y benceno anhidro. La solución se desoxigena a continuación por medio de borboteo de nitrógeno durante 10 minutos. Se introduce a continuación en atmósfera inerte la N,N,N',N',N''-pentametildietilenotriamina (PMDETA). El borboteo de nitrógeno se mantiene durante 10 minutos más.

En otro matraz, se introducen el éster α-bromado y el nitróxido SG1 en benceno anhidro. La solución se desgasifica del mismo modo por borboteo de nitrógeno durante 10 minutos. Esta solución se transfiere a continuación al primer matraz en atmósfera inerte. La mezcla de reacción enfriada por medio de una mezcla agua/hielo se mantiene bajo agitación magnética 15 min, y luego 45 min a la temperatura ambiente. La solución se filtra seguidamente sobre Celita y el precipitado se lava con éter. El filtrado se lava con agua helada hasta obtención de una fase acuosa incolora. La fase orgánica se seca sobre MgSO₄ a 0°C, se evapora en un primer momento en el evaporador rotativo ROTAVAPOR y luego en rampa a presión reducida de 0,08 mbar.

20 ➤ Ejemplo 1A

Síntesis del 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(1-dietoxi-fosforil-2-dimetilpropil)aminoxil]propionato de terc-butilo



30 **Reactivos:** Benceno (18 ml + 18 ml). CuBr: 1,47 g (10,2 mmol), Cu⁰: 0,65 g (10,2 mmol), PMDETA: 4,3 ml (20,4 mmol), SG1: 2 g (6,8 mmol); 2-bromo-2-metilpropionato de terc-butilo: 2,23 g (10,2 mmol). La alcoxiamina obtenida se purifica en columna de sílice utilizando como eluyente una mezcla pentano/éter etílico 3/1. La alcoxiamina se solidifica a -18°C para dar un polvo blanco. Rendimiento 70%.

35 kd (120°C) = 0,2 s⁻¹.

Fusión: 44-46°C

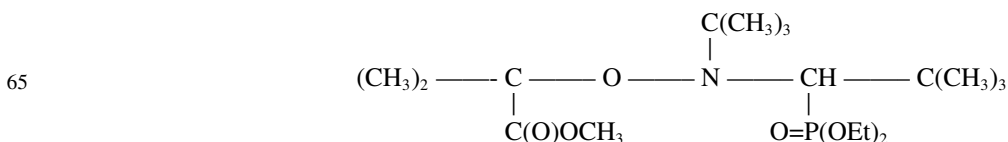
40 RMN ³¹P (CDCl₃, 121,59 MHz): δ 25,50 ppm.

45 RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,12 ppm (s, 9 H); 1,20 (s, 9 H), 1,29 (m, 6 H); 1,46 (s, 9 H), 1,55 (s, 3 H); 1,67 (s, 3 H); 3,28 (d, J_{H-P} = 27 Hz, 1 H); 3,90-4,16 (m, 2 H); 4,27-4,45 (m, 2 H).

50 RMN ¹³C (CDCl₃, 75,48 MHz): δ 16,27 ppm (d, J_{C-P} = 6,8 Hz, O-CH₂-C(CH₃)); 16,65 (d, J_{C-P} = 5,3 Hz, O-CH₂-C(CH₃)); 22,01 (s, C(CH₃)-C(CH₃)-C=O); 27,93 (s, tBu); 28,15 (s, tBu); 28,77 (s, C(CH₃)-C(CH₃)-C=O); 30,18 (d, J_{C-P} = 4,52 Hz, CH-C(CH₃)); 36,00 (d, J_{C-P} = 6,0 Hz, CH-C(CH₃)); 58,62 (d, J_{C-P} = 7,5 Hz, O-CH₂-CH₃); 61,68 (d, J_{C-P} = 6,0 Hz, O-CH₂-CH₃); 62,08 (s, N-C(CH₃)); 69,93 (d, J_{C-P} = 137,4 Hz, CH-P); 80,81 (s, O-C(CH₃)); 84,41 (s, (CH₃)₂-C-C=O); 174,39 (s, C=O).

➤ Ejemplo 1B

60 Síntesis del 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(1-dietoxi-fosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxil]propionato de metilo



ES 2 279 146 T3

Reactivos: idénticos al Ejemplo 1A, excepto que se reemplaza el 2-bromo-2-metil-propionato de terc-butilo por la misma cantidad molar de 2-bromo-2-metilpropionato de metilo: (10,2 mmol).

La alcoxiamina se obtiene sin purificación suplementaria y se solidifica a -18°C para dar un polvo blanco.

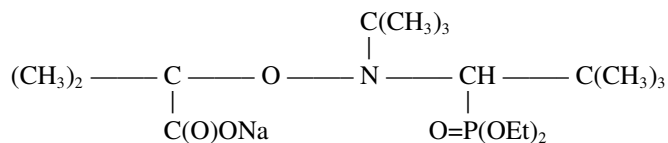
$k_d(120^{\circ}\text{C}) = 0,8 \text{ s}^{-1}$.

Fusión: $56-58^{\circ}\text{C}$.

Las RMN del ^{31}P , ^{13}C y ^1H están de acuerdo con las mencionadas en la Solicitud de Patente Francesa N° 2.789.991.

➤ Ejemplo 1C

Síntesis del 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(1-dietoxi-fosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxil]propionato de sodio



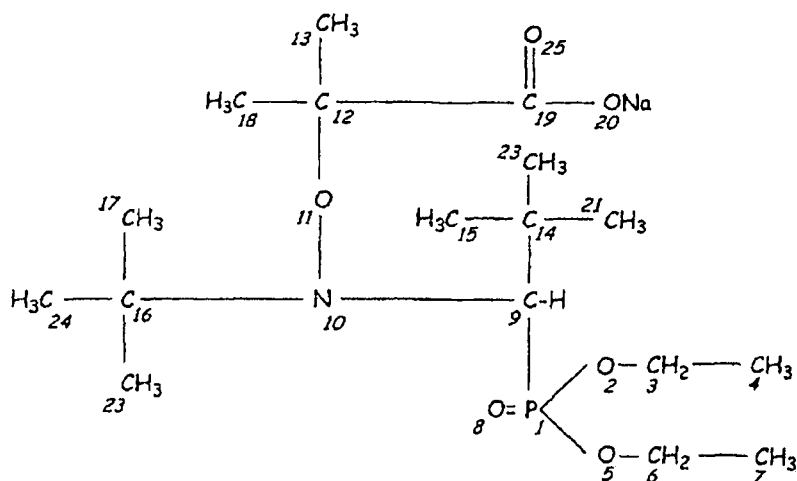
La alcoxiamina ácido metilpropiónico/SG1 obtenida en el Ejemplo 1 se disuelve en un mínimo de metanol. A continuación, se añaden 1,05 equivalentes de sosa disuelta en un mínimo de agua. La mezcla agua/metanol se evapora a presión reducida hasta obtención de la sal de sodio que se presenta en forma de un sólido blanco. Se añade nuevamente ciclohexano a fin de eliminar las trazas de agua por destilación del azeótropo agua/ciclohexano.

Análisis elemental (fórmula bruta $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}_6\text{PNa}$)

Porcentaje calculado: C = 50,61; H = 8,74; N = 3,47.

Porcentaje encontrado: C = 49,29; H = 8,97; N = 3,01

$k_d(120^{\circ}\text{C}) = 0,2 \text{ s}^{-1}$



• RMN ^{31}P (C_6D_6): δ 28,05

• RMN ^1H (C_6D_6):

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

δ 1,91 (singlete, 3H en el carbono 18),

δ 2,07 (singlete, 3H en el carbono 13),

δ 3,43 (doblete, 1H en el carbono 9),

δ 4,15-4,6 (masivo, 4H en los carbonos 3 y 6)

ES 2 279 146 T3

• RMN ¹³C (C₆D₆):

Nº átomos 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

➤ Ejemplos 2, 3 y 4

30 *Utilización del ácido 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxil], en lo sucesivo ácido metilpropiónico/SG1 como iniciador en la polimerización del acrilato de butilo*

Modo operatorio general

35 En un reactor de vidrio de 100 ml, provisto de refrigerante, entrada de gas inerte (N₂) y sonda de temperatura, se han introducido x g de alcoxiamina y 60 g de acrilato de butilo (BA). El medio se ha desgasificado por borboteo de nitrógeno durante 20 minutos, y se ha puesto luego en agitación magnética en un baño de aceite termostatzado a 120°C. A intervalos de tiempo regulares, se han extraído muestras en atmósfera inerte.

40 La RMN del protón ha permitido seguir la conversión del monómero. La determinación de los pesos moleculares medios del polímero y de su índice de polimolecularidad se ha realizado por cromatografía de exclusión estérica (CES), gracias a una calibración universal que utiliza patrones de poliestireno y los coeficientes de Mark-Houwink del poliacrilato de butilo en THF. Los cromatogramas se han registrado por medio del soporte lógico Millenium 32 provisto de una bomba Waters 515 HPLC, de un refractómetro Waters 2410, y de 3 columnas Styragel (eluyente: THF, 30°C).

➤ Ejemplo 2

50 (Conforme a la invención)

- x = 0,304 g de la alcoxiamina ácido metilpropiónico/SG1 obtenida según el Ejemplo 1;

55 - la masa teórica Mn_{th} considerada, expresada como la relación de la concentración inicial del monómero multiplicada por el peso molecular del monómero a la concentración inicial de alcoxiamina, para 100% de conversión, es de 75.000 g.mol⁻¹.

➤ Ejemplo 3

60 (Conforme a la invención)

- x = 0,114 g de alcoxiamina ácido metilpropiónico/SG1,

65 - Mn_{th} = 200.000 g/mol⁻¹.

ES 2 279 146 T3

➤ Ejemplo 4

(No conforme a la invención)

5 - x = 0,114 g de MONAMS, más 2 mg de SG1

MONAMS: N-terc-butil, N-1-dietilfosfo-2,2-dimetilpropil, O-1-metil-1-metoxicarbonil-etilhidroxilamina.

- Mn_{th} considerado con la MONAMS es de 200.000 $g \cdot mol^{-1}$.

10 Los resultados se consignan en las Tablas 1 (Ejemplo 2), 2 (Ejemplo 3) y 3 (Ejemplo 4) a continuación.

En estas tablas, t (s) representa el tiempo de polimerización en segundos,

15 Tc la tasa de conversión,

Ip el índice de polimolecularidad que es la relación Mw/Mn .

TABLA 1

Resultados del Ejemplo 2

20

t (s)	Tc	$\ln(1/(1-Tc))$	$Mn(th)$	Mn	Mw	Ip	
0	0	0					
300	0,09	0,094	6300	5700	10500	1,84	
1800	0,32	0,385	22400	23600	31800	1,35	
30	3600	0,52	0,729	36300	35200	44400	1,26
6300	0,72	1,272	50400	44300	56400	1,27	

25

30

35

Los resultados permiten trazar las curvas cinéticas siguientes asociadas a cada Ejemplo:

- $\ln(1/(1-Tc))$ en función del tiempo; $Mn(th)$, Mn e Ip en función de la tasa de conversión Tc.

Descripción de las figuras

40

Las curvas cinéticas correspondientes a los resultados del Ejemplo 2 se representan en las figuras siguientes:

Figura 1: $\ln(1/(1-Tc)) = f(t)$;

45

Figura 2: $Mn_{(th)}$, Mn, Ip = f(Tc)

TABLA 2

Resultados del Ejemplo 3

50

t (s)	Tc	$\ln(1/(1-Tc))$	$Mn(th)$	Mn	Mw	Ip	
0	0	0					
720	0,05	0,048	9400	35500	50500	1,42	
1200	0,11	0,116	22000	47500	66300	1,40	
2400	0,25	0,287	50000	74500	108900	1,46	
3300	0,53	0,755	106000	86300	148700	1,72	
60	6000	0,62	0,967	124000	89700	172000	1,92
8400	0,79	1,560	158000	96800	168100	1,74	
9600	0,80	1,609	160000	110900	177200	1,60	
65	12600	0,82	1,714	164000	141800	220700	1,56

ES 2 279 146 T3

Las curvas cinéticas correspondientes a los resultados del Ejemplo 3 se representan en las figuras siguientes:

Figura 3: $\ln(1/(1-T_c)) = f(t)$;

5 Figura 4: $Mn_{(th)}, Mn, Ip = f(T_c)$

TABLA 3
Resultados del Ejemplo 4

t (s)	T_c	$\ln(1/(1-T_c))$	Mn (th)	Mn	Mw	Ip
0	0	0				
600	0,06	0,060	12000	27700	38400	1,39
1500	0,13	0,139	26000	53900	94900	1,76
2700	0,24	0,274	48000	66600	106800	1,60
3600	0,56	0,820	112000	88900	130800	1,47
5400	0,65	1,049	130000	104200	155800	1,50
7200	0,71	1,237	142000	100500	190600	1,60
10800	0,75	1,386	150000	103300	177600	1,72
13200	0,76	1,427	152000	113900	198300	1,74
19800	0,79	1,560	158000	105800	264800	2,50

Las curvas cinéticas correspondientes a los resultados del Ejemplo 2 se representan en las figuras siguientes:

Figura 5: $\ln(1/(1-T_c)) = f(t)$;

Figura 6: $Mn_{(th)}, Mn, Ip = f(T_c)$

La alineación satisfactoria de los puntos en las Figuras 1, 2, 3 y 4 de las curvas y el bajo índice de polimolecularidad (Ip) son características de una polimerización radical controlada del acrilato de butilo con la alcoxiamina ácido metilpropiónico/SG1 de la presente invención.

> Ejemplo 5

Utilización de la alcoxiamina ácido metilpropiónico/SG1 como iniciador en la copolimerización del metacrilato de metilo (MMA) con el acrilato de butilo (BA)

Modo operatorio

En un reactor de vidrio de 100 ml, provisto de un refrigerante, una doble camisa con circulación de aceite, una entrada de gas inerte (N_2) y una sonda de temperatura, se han introducido 0,953 g de la alcoxiamina ácido metilpropiónico/SG1, 42,5 g de MMA y 7,5 g de BA.

El medio se ha desgasificado por borboteo de nitrógeno durante 20 minutos, se ha sometido luego a agitación mecánica y se ha llevado a 95°C. A intervalos regulares, se han extraído muestras en atmósfera inerte.

La RMN del protón ha permitido seguir la conversión del monómero. La determinación de los pesos moleculares medios del polímero y de su índice de polimolecularidad se ha realizado por CES, gracias a una calibración universal que utiliza patrones de poli(estireno) y los coeficientes de Mark-Houwink del poli(acrilato de butilo) en el THF.

Los resultados se consignan en la Tabla 4 a continuación.

En esta Tabla:

- TcBA significa la tasa de conversión del acrilato de butilo,
- TcM significa la tasa de conversión del metacrilato de metilo,
- TcG significa la tasa de conversión global

ES 2 279 146 T3

TABLA 4

Resultados del Ejemplo 5

T(s)	Tc BA	TcM	TcG	$\ln(1/1-TcBA)$	$\ln(1/1-TcM)$	$\ln(1/1-TcG)$	Mn	Ip
900	0,11	0,23	0,22	0,11	0,27	0,24	10400	1,47
2100	0,15	0,32	0,30	0,16	0,38	0,35	13500	1,37
3300	0,17	0,38	0,35	0,19	0,48	0,43	14700	1,41
5700	0,25	0,48	0,45	0,28	0,66	0,60	16200	1,38
9000	0,30	0,74	0,67	0,35	1,35	1,12	17800	1,37

Los resultados consignados en la Tabla 4 permiten trazar las curvas cinéticas que se representan en las figuras siguientes:

Figura 7: $\ln(1/1-TcBA) = f(t)$;

Figura 8: $\ln(1/1-TcM) = f(t)$;

Figura 9: $\ln(1/1-Tcg) = f(t)$;

Figura 10: $Mn = f(Tcg)$;

Figura 11: $IP = f(TcG)$.

➤ Ejemplo 6

Se opera como en el Ejemplo 5, excepto que se realiza la copolimerización a 120°C (en lugar de 95°C) y que se añaden 0,0368 g de nitróxido SG1.

Los resultados se consignan a continuación en la Tabla 5:

TABLA 5

Resultados del Ejemplo 6

T(s)	TcBA	TcM	TcG	$\ln(1/1-TcBA)$	$\ln(1/1-TcM)$	$\ln(1/1-TcG)$	Mn	Ip
900	0,11	0,18	0,17	0,12	0,20	0,24	19700	1,15
2100	0,05	0,27	0,24	0,05	0,32	0,35	26300	1,23
3300	0,17	0,31	0,29	0,19	0,37	0,43	37500	1,20
4500	0,13	0,33	0,30	0,14	0,41	0,60	46400	1,23
8100	0,15	0,48	0,43	0,16	0,65	1,12	61600	1,22
10200	0,26	0,62	0,56	0,31	0,97	1,12	71300	1,24

Los resultados consignados en la Tabla 5 permiten trazar las curvas cinéticas que se representan en las Figuras siguientes:

Figura 12: $\ln(1/1-TcBA) = f(t)$;

Figura 13: $\ln(1/1-TcM) = f(t)$;

Figura 14: $\ln(1/1-TcG) = f(t)$;

Figura 15: $Mn = f(Tc \text{ global})$;

Figura 16: $IP = f(Tc \text{ global})$.

ES 2 279 146 T3

➤ Ejemplos 7 y 8

Utilización de la alcoxiamina ácido metilpropiónico/SG1 como iniciador en la polimerización del metacrilato de metilo (MMA)

Modo operatorio

En un matraz de vidrio de 25 ml con dos bocas, se mezclan 10 g de MMA y 198 g de alcoxiamina ácido metilpropiónico/SG1. La mezcla se pone en atmósfera de nitrógeno efectuando 3 ciclos presión reducida/nitrógeno, se agita (agitación magnética) y se lleva a continuación a una temperatura de polimerización determinada.

➤ Ejemplo 7

- Temperatura de polimerización: 25°C

Los resultados se consignan a continuación en la Tabla 6.

En esta Tabla, T_cM significa tasa de conversión del metacrilato de metilo.

TABLA 6

Resultados del Ejemplo 7

Tiempo (horas)	T _c M	Mn	Ip
2	0,13	11800	1,9
4	0,14	12900	1,8
21	0,16	14800	1,7
29	0,18	17500	1,6
45	0,20	19600	1,5
69	0,22	20700	1,4

➤ Ejemplo 8

- Temperatura de polimerización: 45°C

Los resultados se consignan a continuación en la Tabla 7.

En esta tabla, T_cM significa la tasa de conversión del metacrilato de metilo.

TABLA 7

Resultados del Ejemplo 8

Tiempo (minutos)	T _c M
15	0,24
30	0,34
45	0,39
90	0,55
135	0,68

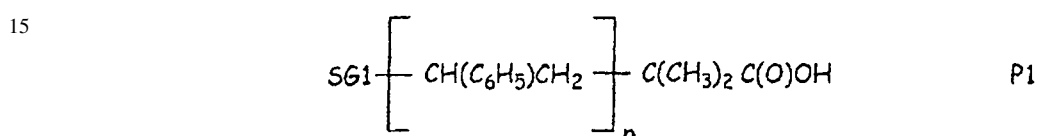
ES 2 279 146 T3

➤ Ejemplo 9

Polimerización del estireno en presencia de la alcoxiamina ácido metilpropiónico/SG1 según la presente invención

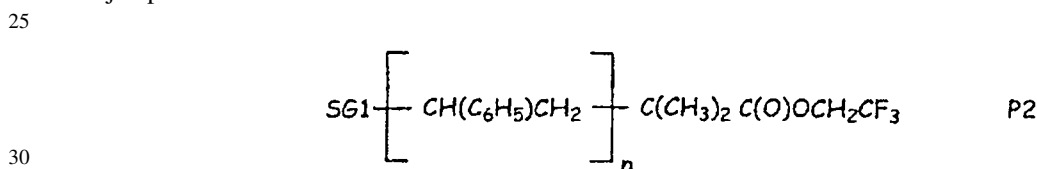
5 En un matraz de tres bocas, previsto de refrigerante y agitador magnético, se introducen 30 g de estireno (0,288 moles) y 1,143 g de ácido metilpropiónico-SG1 (3 mmol). La solución se desgasifica por borboteo de nitrógeno durante 20 minutos. La mezcla de reacción se calienta a 123°C. La evolución de la polimerización se sigue por RMN de ¹H sobre muestras extraídas cada 30 minutos. Al final de la reacción - la duración de la polimerización es de 5 h 30 min - el polímero se disuelve en el THF y se precipita luego en pentano.

10 El polímero se recupera por filtración de la solución y se seca después en rampa a vacío. Se obtienen 24 g (rendimiento: 90%) de un polímero P1 de estructura:



20 de peso molecular $\overline{\text{Mn}}$ aproximadamente igual a 10.000.

➤ Ejemplo 10



35 En un matraz de dos bocas provisto de un sistema de agitación y de un tapón de membrana, se introducen 5 g del polímero P1 obtenido anteriormente en el Ejemplo 9 (0,45 mmol) y CH₂Cl₂. La solución se desgasifica por borboteo de nitrógeno durante 10 minutos.

Con ayuda de una jeringuilla, se introducen 0,34 ml de SOCl₂ (4,8 mmol) a través del tapón de membrana.

40 La mezcla se agita a la temperatura ambiente en atmósfera inerte durante 2 horas.

La solución se concentra a continuación en rampa a presión reducida (presión de 10⁻¹ mbar) para evaporar el CH₂Cl₂ y SOCl₂ en exceso.

45 Se añade luego al matraz de dos bocas puesto bajo presión de THF, capaz de solubilizar el polímero SG1 [CH(C₆H₅)-CH₂]_nC(CH₃)C(O)Cl, seguido de una solución que comprende 0,13 ml de trietilamina y 0,122 g de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (1 mmol) y a continuación 0,34 ml de CF₃CH₂OH (4,80 mmol) en THF.

50 Se observa la aparición inmediata de un precipitado blanco. El medio de reacción se agita aproximadamente durante 2 horas a la temperatura ambiente. El precipitado se elimina por filtración y a continuación se evapora el filtrado a presión reducida.

El polímero P2 obtenido se purifica por solubilización en THF y se reprecipita luego en pentano. El producto se filtra seguidamente y se seca en rampa a presión reducida. Se obtienen 5,01 g de P2.

55 Características analíticas:

RMN ¹⁹F (CDCl₃, 282,4 MHz): δ 74,02 ppm

60 RMN ³¹P (CDCl₃, 121,49 MHz):

δ = 25,61 ppm (singulete) (1 día. 67%)

δ = 24,43 ppm (singulete) (1 día. 33%)

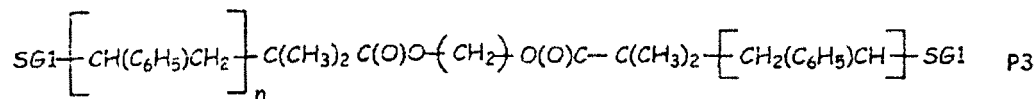
65

ES 2 279 146 T3

> Ejemplo 11

Síntesis de un polímero P3 de estructura

5



10

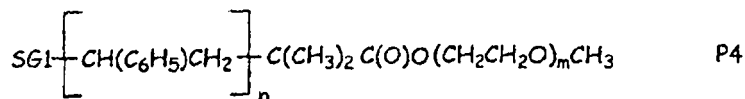
15 Se opera como en el Ejemplo 1 anterior, excepto que se utilizan 0,5 equivalentes de etanodiol en lugar de 4,80 mmol de CF_3CH_2OH y que en la primera etapa (formación del cloruro de ácido), el medio de reacción se lleva durante 2 h a $40^\circ C$, y que, en la etapa siguiente [etapa del acoplamiento] el medio de reacción se lleva durante 16 h a la temperatura ambiente.

La tasa de acoplamiento determinada por GPC es de $47^\circ C$.

20 > Ejemplo 12

Síntesis de un polímero P4 de estructura

25



30

por acoplamiento entre el polímero P1 y un bloque POE-OMe \overline{M}_n ($= 750 \text{ g.mol}^{-1}$)

Modo operatorio

35 En un matraz de dos bocas provisto de un sistema de agitación y de un tapón de membrana, se introduce P1 disuelto en THF. La solución se desgasifica por borboteo de nitrógeno durante 10 minutos. Con ayuda de una jeringuilla, se introduce el cloruro de tionilo (10 equivalentes) a través del tapón de membrana. La mezcla se agita en atmósfera inerte durante 4 horas a $40^\circ C$. La solución se concentra a continuación en rampa a presión reducida para evaporar el disolvente y el cloruro de tionilo en exceso.

40 Se añade luego al matraz de dos bocas puesto bajo nitrógeno, una solución de trietilamina (1 equivalente), 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (catalítica) y bloque POE-OMe (3 equivalentes) en DMF. La mezcla se agita durante 17 horas a $80^\circ C$.

45 Se separan P4 y P1 del POE-OMe en exceso por precipitación selectiva en etanol, se filtran y se secan a continuación en rampa a vacío. La tasa de acoplamiento determinada por RMN del protón es de 7%.

> Ejemplo 13

Síntesis del polímero P4 utilizando la dicitclohexilcarbodiimida (DCC) en lugar de la trietilamina sin pasar por la etapa de cloruro de ácido

50

Modo operatorio

55 En un matraz provisto de agitador magnético y refrigerante, se pone P1 (1 equivalente), el poli(óxido de etileno)- α -metoxilado (1 equivalente) y la 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (0,8 equivalentes) en diclorometano anhidro. La solución se desgasifica por borboteo de nitrógeno durante 10 a 15 minutos. Se añade a la mezcla dicitclohexilcarbodiimida (DCC) (2,6 equivalentes), disuelta en la cantidad mínima de CH_2Cl_2 , por medio de una jeringuilla.

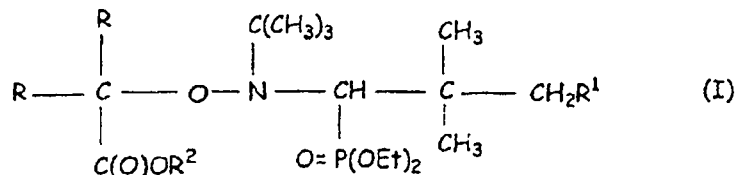
La mezcla se deja en agitación a la temperatura ambiente durante 24 horas.

60 Posteriormente, se separan P4 y P1 del POE-OMe en exceso por precipitación selectiva en etanol, se filtran y se secan luego en rampa a vacío. La tasa de acoplamiento determinada por RMN del protón es de 38%.

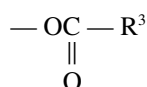
65

REIVINDICACIONES

1. Alcoxiaminas de fórmula:

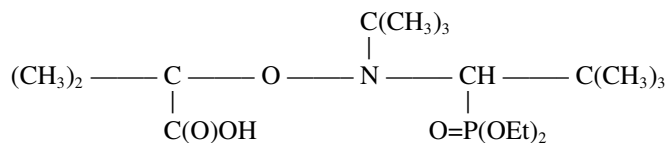


en la cual R representa un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 3, R¹ representa un átomo de hidrógeno o un resto:

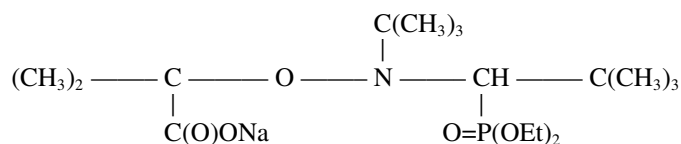


en el cual R³ representa un radical alquilo lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 20, R² representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 8, un radical fenilo, un metal alcalino tal como Li, Na, K; H₄N⁺, Bu₄N⁺, Bu₃HN⁺, con exclusión de las alcoxiaminas de fórmula (I) en cuya fórmula R¹ = H y R² representa un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 6.

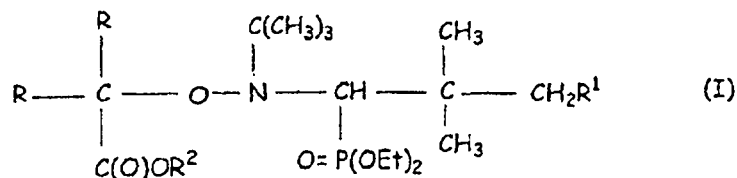
2. El ácido 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(dietoxi-fosforil-2,2-dimetilpropil)-aminoxil]-propiónico:



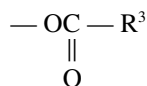
3. El 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)aminoxil]-propionato de sodio:



4. Utilización como iniciadores de las (co)polimerizaciones de al menos un monómero polimerizable por vía radical en masa, en solución, en emulsión, en suspensión, o en miniemulsión, de las alcoxiaminas de fórmula:



en la cual R representa un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 3, R¹ representa un átomo de hidrógeno o un resto:



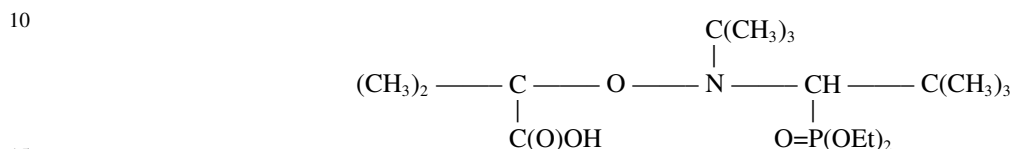
en el cual R³ representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 20; R² representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, lineal o ramificado que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 8, un radical fenilo, un metal alcalino tal como Li, Na, K; H₄N⁺, Bu₄N⁺, Bu₃HN⁺ y que presenta

ES 2 279 146 T3

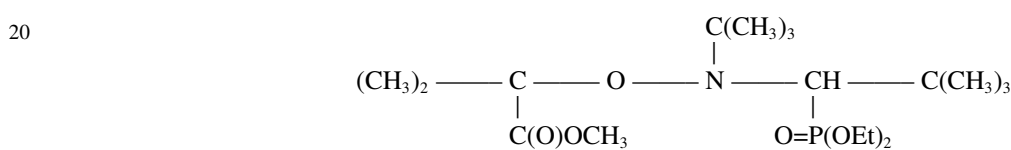
una constante cinética de asociación k_d , medida a 120°C por RPE, superior a 0,05 s⁻¹ y, con preferencia, superior a 0,1 s⁻¹.

5 5. Utilización según la reivindicación 4 de las alcoxiaminas de fórmula (I) en la cual R = CH₃, R¹ = H y R² = H, CH₃-, (CH₃)₃-, Li y Na.

6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5 del ácido 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)-aminoxil]-propiónico:



7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5 del 2-metil-2-[N-terc-butil-N-(dietoxifosforil-2,2-dimetilpropil)amino]-propionato de metilo:



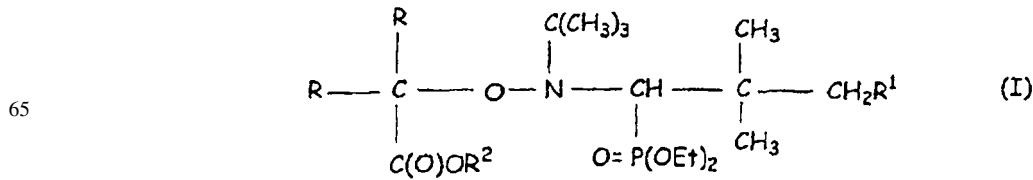
8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizada** porque el o los monómeros polimerizables por vía radical se seleccionan entre los monómeros vinilaromáticos tales como el estireno, el α -metilestireno, el estireno-sulfonato de sodio, los dienos tales como el butadieno o el isopreno, los monómeros (met)acrílicos, (met)acrilatos tales como el ácido acrílico o sus sales, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el acrilato de etilhexilo o el acrilato de fenilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-metoxietilo, los acrilatos de metoxipoli-etilenglicol, los acrilatos de etoxipolietilenglicol, los acrilatos de metoxipolipropilenglicol, los acrilatos de metoxi-polietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, el acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAME), el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]dimetil-bencilamonio, el ácido metacrílico o sus sales, el metacrilato de metilo, el metacrilato de laurilo, el metacrilato de ciclohexilo, el metacrilato de alilo o el metacrilato de fenilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-etoxietilo, los metacrilatos de metoxipolietilenglicol, los metacrilatos de etoxipolietilenglicol, los metacrilatos de metoxipolipropilenglicol, los metacrilatos de metoxi-polietilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetil-amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi)-etil]dimetilbencilamonio, el metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, el 3-metacriloilpropiltrimetilsilano, el metacrilato de fosfato de etilenglicol, el metacrilato de hidroxietilimidazolidona, el metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, el metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazol-inil)etilo, el acrilonitrilo, las (met)acrilamidas eventualmente sustituidas tales como la archilamida, la 4-acriloilmorfolina, la N-metilolacrilamida, el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC), el ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS) o sus sales, la met-acrilamida, la N-metilolmetacrilamida, el cloruro de metacrilamidopropiltrimetil-amonio (MAPTAC), el ácido itacónico, el ácido maleico o sus sales, el anhídrido maleico, la vinilpiridina, la vinilpirrolidinona, los (alcoxi)-poli(alquilenglicol)-vinil-éteres o -divinil-éteres, tales como el metoxi-poli(etilenglicol)-vinil-éter y el poli(etilenglicol)-divinil-éter, o una mezcla de al menos dos monómeros citados anteriormente.

9. Utilización según la reivindicación 8, **caracterizada** porque al menos uno de los monómeros es el acrilato de butilo.

10. Utilización según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizada** porque al menos uno de los monómeros es el metacrilato de metilo.

11. Utilización según la reivindicación 8, **caracterizada** porque la mezcla de monómeros está constituida por acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

12. (Co)polímeros obtenidos por (co)polimerización de al menos un monómero copolimerizable por vía radical en masa, en solución, en emulsión, en suspensión, en miniemulsión, en presencia de una alcoxiamina de fórmula:



ES 2 279 146 T3

en la cual R representa un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 3, R¹ representa un átomo de hidrógeno o un resto:



en el cual R³ representa un radical alquilo lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 20; R² representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 8, un radical fenilo, un metal alcalino tal como Li, Na, K; H₄N⁺, Bu₄N⁺, Bu₃HN⁺ y que presenta una constante cinética de disociación kd medida a 120°C por RPE, superior a 0,05 s⁻¹ y, con preferencia, superior a 0,1 s⁻¹.

13. (Co)polímeros según la reivindicación 12, **caracterizados** porque el o los monómeros polimerizables por vía radical se seleccionan entre los monómeros vinilaromáticos tales como el estireno, el α -metilestireno, el estireno-sulfonato de sodio, los dienos tales como el butadieno o el isopreno, los monómeros (met)acrílicos, (met)acrilatos tales como el ácido acrílico o sus sales, el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de butilo, el acrilato de etilhexilo o el acrilato de fenilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-metoxietilo, los acrilatos de metoxipoli-etilenglicol, los acrilatos de etoxipoli-etilenglicol, los acrilatos de metoxipoli-propilenglicol, los acrilatos de metoxi-poli-etilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, el acrilato de 2-(dimetilamino)etilo (ADAME), el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]trimetilamonio, el cloruro o el sulfato de [2-(acrililoiloxi)etil]dimetil-bencilamonio, el ácido metacrílico o sus sales, el metacrilato de metilo, el metacrilato de laurilo, el metacrilato de ciclohexilo, el metacrilato de alilo o el metacrilato de fenilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-etoxietilo, los metacrilatos de metoxipoli-etilenglicol, los metacrilatos de etoxipoli-etilenglicol, los metacrilatos de metoxipoli-propilenglicol, los metacrilatos de metoxi-poli-etilenglicol-polipropilenglicol o sus mezclas, el metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo (MADAME), el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi)etil]trimetil-amonio, el cloruro o el sulfato de [2-(metacriloiloxi)-etil]dimetilbencilamonio, el metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, el 3-metacriloilpro-piltrimetilsilano, el metacrilato de fosfato de etilenglicol, el metacrilato de hidroxietilimidazolidona, el metacrilato de hidroxietilimidazolidinona, el metacrilato de 2-(2-oxo-1-imidazol-inil)etilo, el acrilonitrilo, las (met)acrilamidas eventualmente sustituidas tales como la archilamida, la 4-acriloilmorfolina, la N-metilolacrilamida, el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC), el ácido acrilamidometilpropanosulfónico (AMPS) o sus sales, la met-acrila-mida, la N-metilolmetacrilamida, el cloruro de metacrilamidopropiltrimetil-amonio (MAPTAC), el ácido itacónico, el ácido maleico o sus sales, el anhídrido maleico, la vinilpiridina, la vinilpirrolidinona, o una mezcla de al menos dos monómeros citados anteriormente.

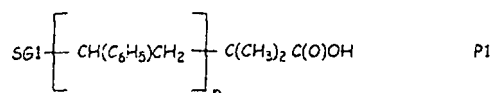
14. Polímeros según la reivindicación 13, **caracterizados** porque al menos uno de los monómeros es el acrilato de butilo.

15. Polímeros según la reivindicación 13 ó 14, **caracterizados** porque al menos uno de los monómeros es el acrilato de metilo.

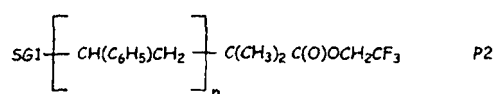
16. Copolímeros según la reivindicación 13, **caracterizados** porque la mezcla de monómeros está constituida por acrilato de butilo y metacrilato de metilo.

17. Utilización de los (co)polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16 para realizar transforma-ciones químicas.

18. Utilización según la reivindicación 17 de un polímero P1 de estructura:

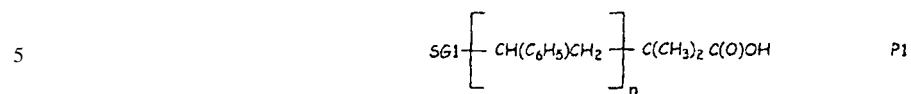


para obtener un polímero P2 de estructura:

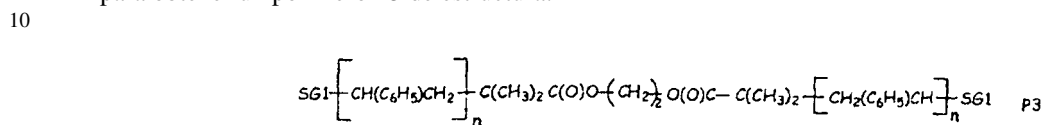


ES 2 279 146 T3

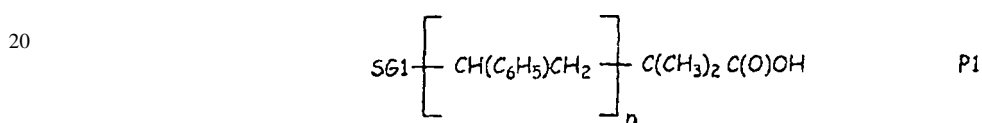
19. Utilización según la reivindicación 17 de un polímero P1 de estructura:



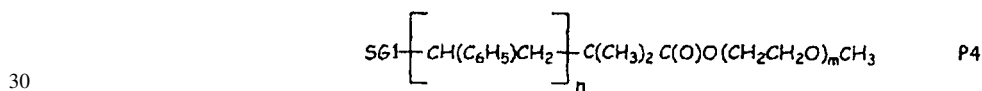
para obtener un polímero P3 de estructura:



20. Utilización según la reivindicación 17 de un polímero P1 de estructura:



para obtener un polímero P4 de estructura:



35

40

45

50

55

60

65

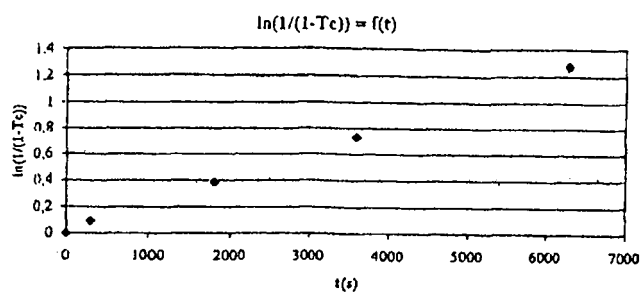


FIGURA 1

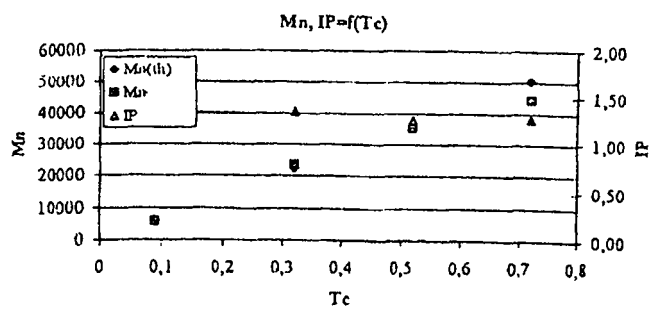


FIGURA 2

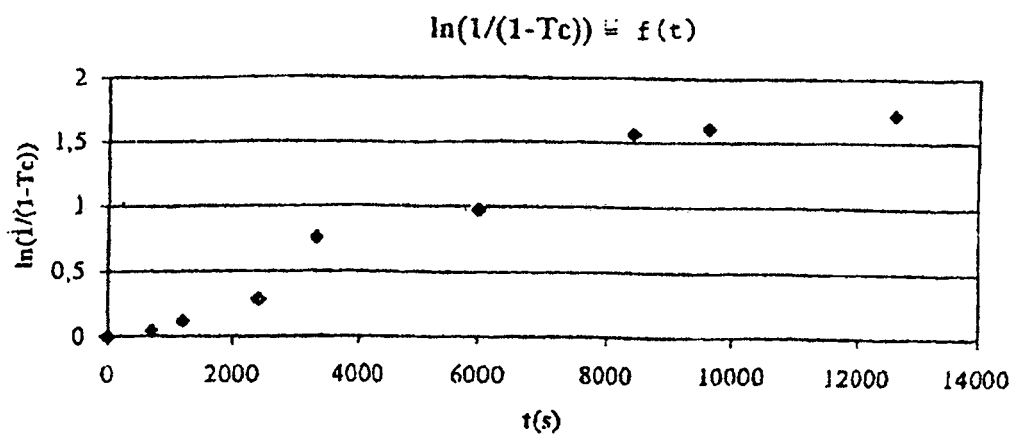


FIGURA 3

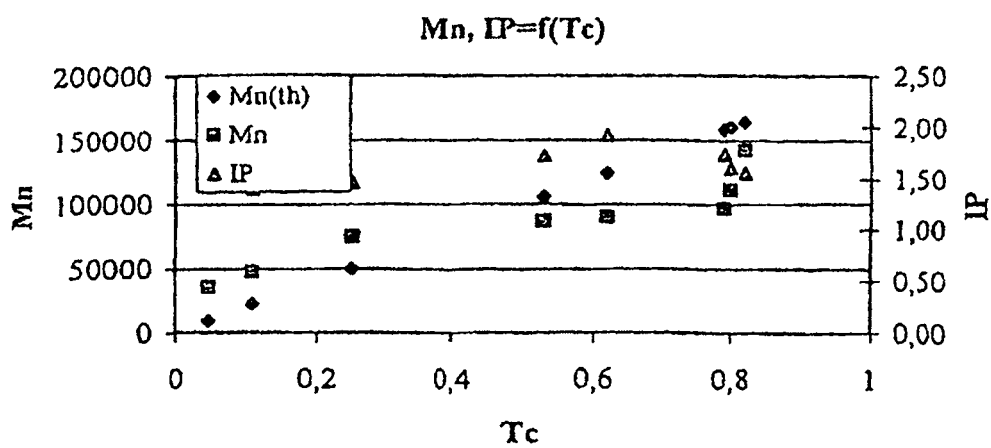


FIGURA 4

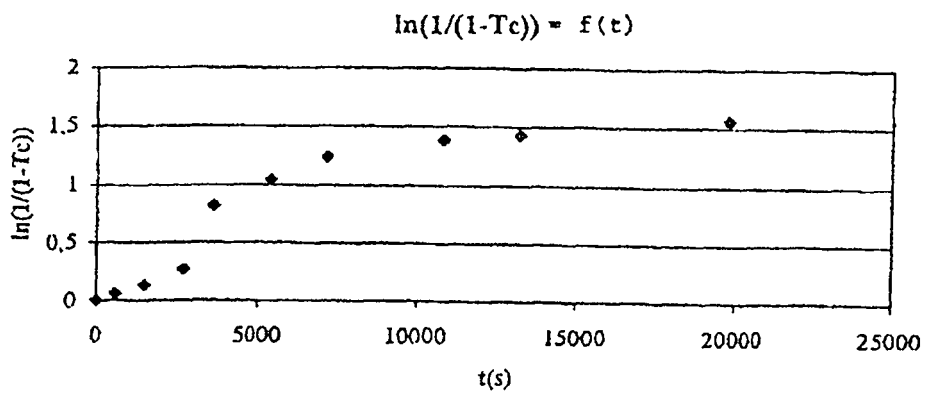


FIGURA 5

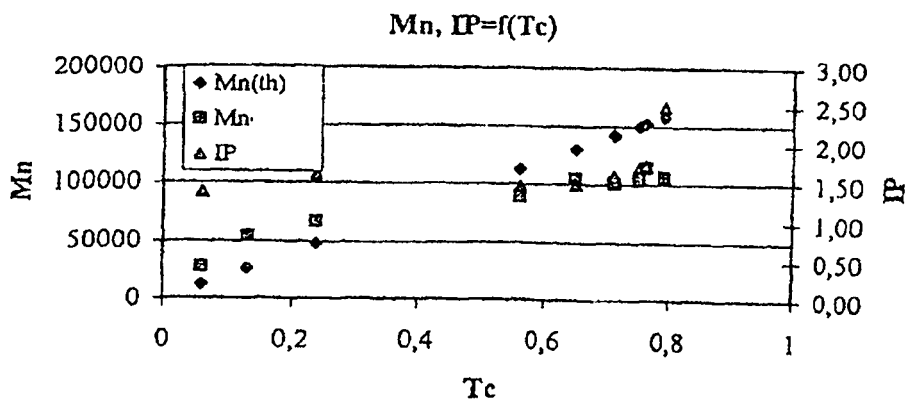


FIGURA 6

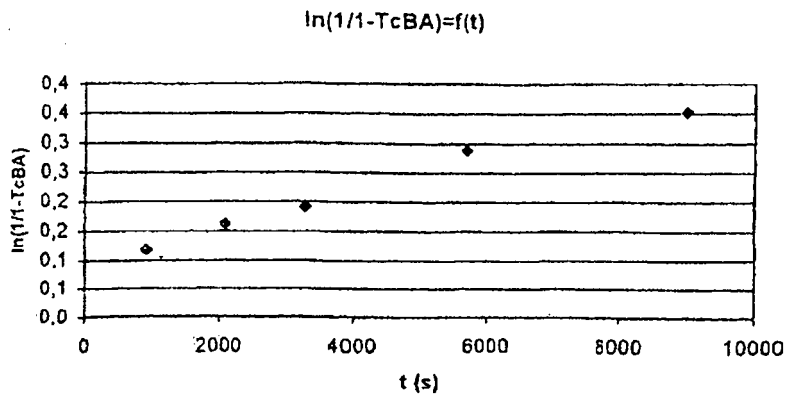


FIGURA 7

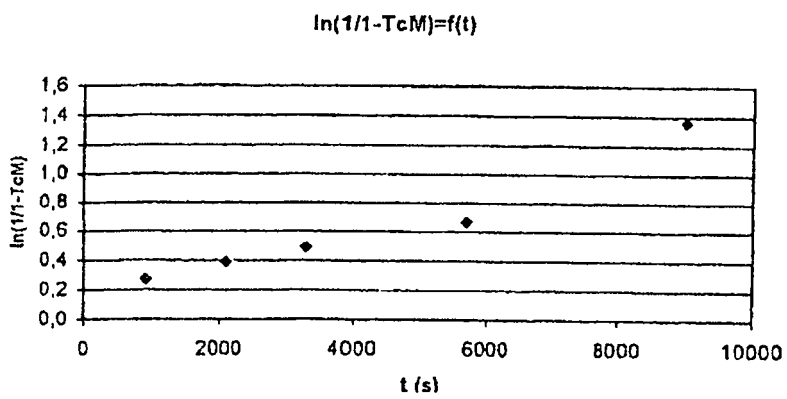


FIGURA 8

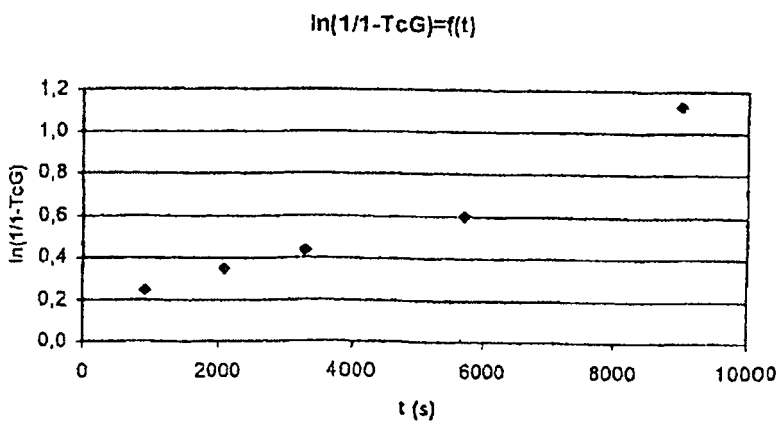


FIGURA 9

$Mn=f(Tc \text{ Global})$

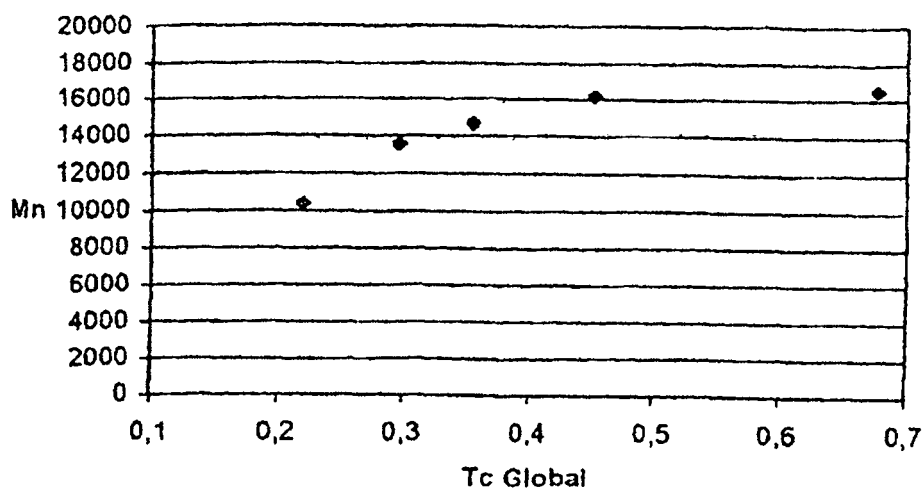


FIGURA 10

$IP=f(Tc \text{ Global})$

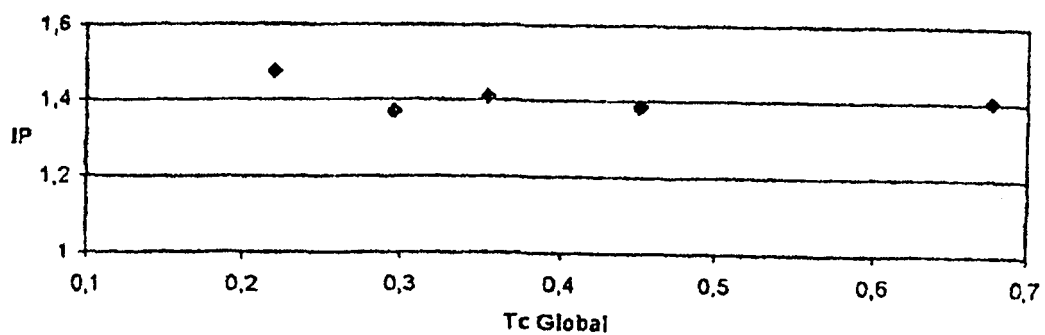


FIGURA 11

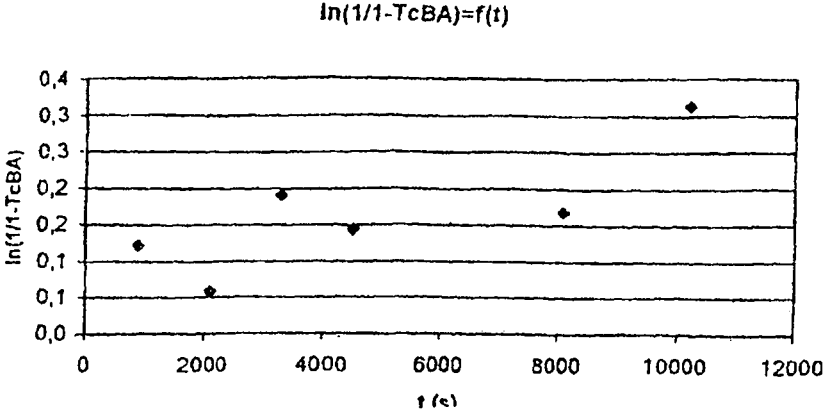


FIGURA 12

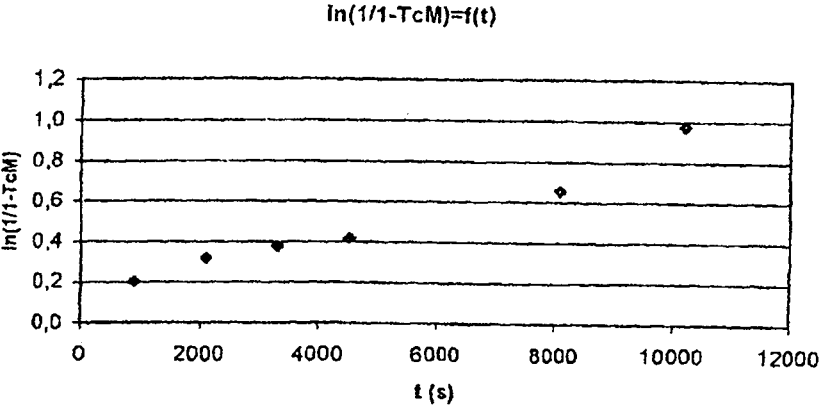


FIGURA 13

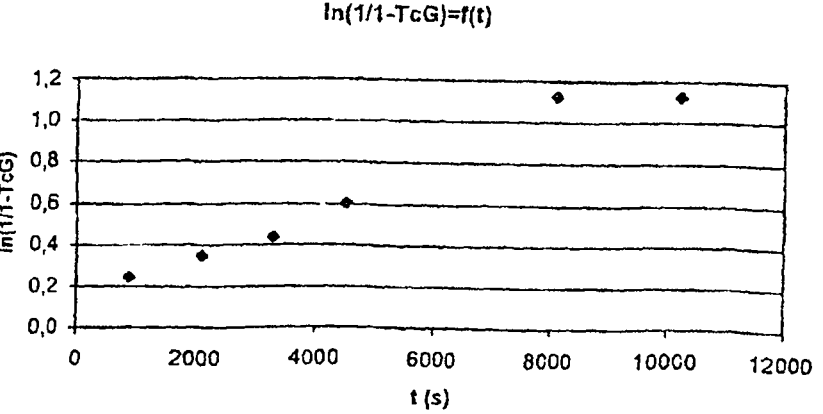


FIGURA 14

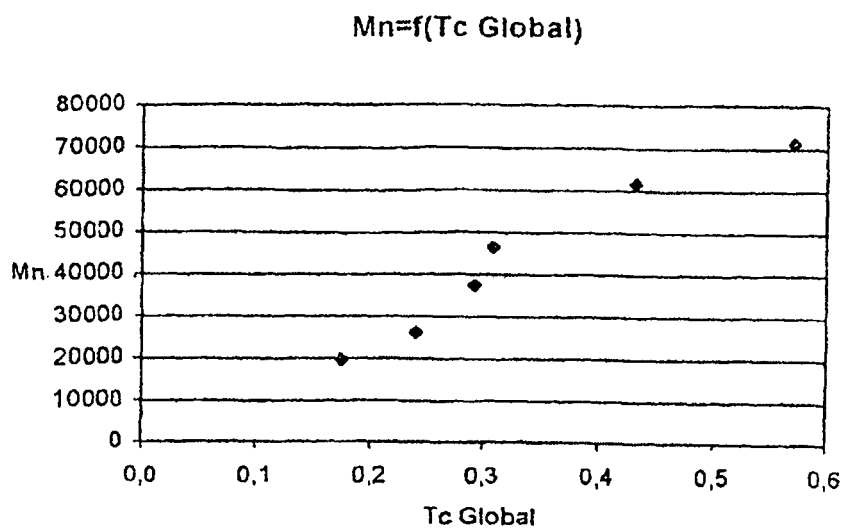


FIGURA 15

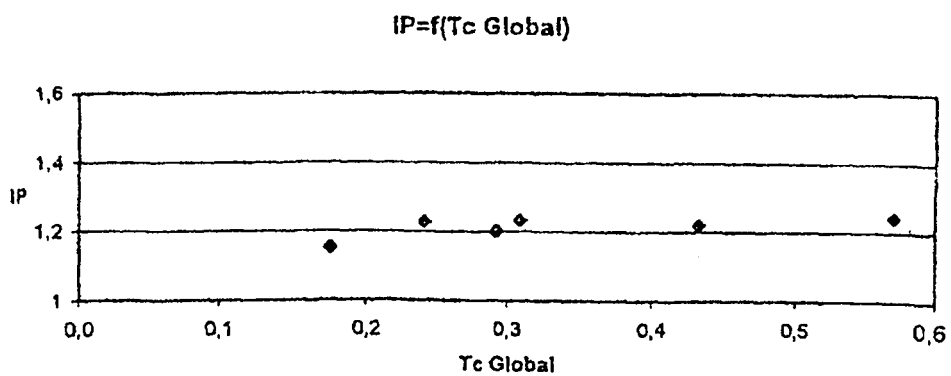


FIGURA 16