



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 186 181**

51 Int. Cl.:
C08F 293/00 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C07C 329/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **98933688 .8**
86 Fecha de presentación : **23.06.1998**
87 Número de publicación de la solicitud: **0991683**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2000**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de polímeros en bloques por polimerización radicalar controlada.**

30 Prioridad: **23.06.1997 FR 97 07764**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.05.2003**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.12.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.12.2007**

73 Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex, FR

72 Inventor/es: **Corpart, Pascale;**
Charmot, Dominique;
Biadatti, Thibaud;
Zard, Samir y
Michelet, Daniel

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 186 181 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de síntesis de polímeros en bloques por polimerización radicalar controlada.

5 La presente invención se relaciona con un nuevo procedimiento de polimerización por radicales que da lugar a copolímeros de bloques.

10 Los polímeros de bloques son habitualmente preparados por polimerización iónica. Este tipo de polimerización presenta el inconveniente de no permitir la polimerización más que de determinados tipos de monómeros apolares, en particular de estireno y de butadieno, y de requerir un medio de reacción particularmente puro y temperaturas con frecuencia inferiores a la ambiente, de tal forma que se minimicen las reacciones parásitas, por lo que surgen graves restricciones de realización.

15 La polimerización por radicales presenta la ventaja de ser llevada a cabo fácilmente sin tener que respetar condiciones de pureza excesivas y a temperaturas iguales o superiores a la ambiente. Sin embargo, hasta hace poco no existía ningún procedimiento de polimerización por radicales que permitiera obtener polímeros de bloques.

20 Se ha desarrollado después un nuevo procedimiento de polimerización por radicales: se trata de la polimerización por radicales dicha "controlada" o "viva". La polimerización por radicales controlada procede por crecimiento por propagación de macrorradicales. Estos macrorradicales, dotados de un tiempo de vida muy corto, se recombinan de forma irreversible por acoplamiento o dismutación. Cuando la polimerización se desarrolla en presencia de varios comonómeros, la variación de composición de la mezcla es infinitamente débil frente al tiempo de vida del macrorradical, de tal suerte que las cadenas presentan un encadenamiento de las unidades monoméricas estadístico y no un encadenamiento secuenciado.

25 Recientemente, se han puesto a punto técnicas de polimerización por radicales controlada, donde se pueden reactivar los extremos de cadenas poliméricas en forma de radical por escisión homolítica de la unión (por ejemplo, C-O o C-Halógeno).

30 La polimerización por radicales controlada presenta, pues, los aspectos distintivos siguientes:

1. El número de cadenas es fijo durante toda la reacción;
2. las cadenas crecen todas a la misma velocidad, lo que se traduce en:
 - un aumento lineal de las masas moleculares con la conversión y
 - una distribución de masas apretada,
3. la masa molecular media es controlada por la razón molar de monómeros precursores de la cadena;
4. la posibilidad de preparar copolímeros de bloques.

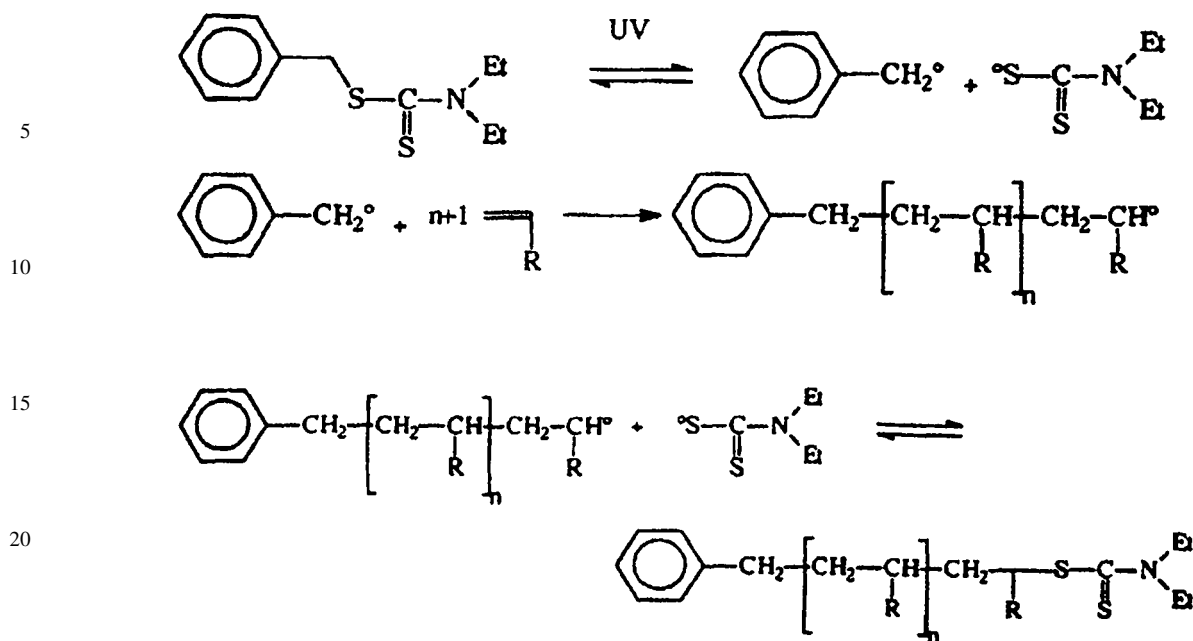
45 El carácter controlado es tanto más marcado cuanto la velocidad de reactivación de las cadenas en radical es muy grande frente a la velocidad de crecimiento de las cadenas (propagación). Existen casos en los que esto no es siempre cierto (es decir, la velocidad de reactivación de las cadenas en radical es superior o igual a la velocidad de propagación) y las condiciones 1 y 2 no se observan; no obstante, es siempre posible preparar copolímeros de bloques.

50 Se han descrito varias aproximaciones para controlar la polimerización por radicales. La más comúnmente citada consiste en introducir en el medio contrarradicales, que se combinan de forma reversible con los macrorradicales en crecimiento, como, por ejemplo, radicales nitroxilo (Georges y col., *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993)). Esta técnica se caracteriza por temperaturas elevadas para hacer que la unión C-O se vuelva lábil.

55 Otro método, llamado *Polimerización por radicales por transferencia atómica*, hace uso de sales de metales de transición asociadas a ligandos orgánicos y un cebador constituido generalmente por un halogenuro orgánico; el control de la polimerización se hace posible gracias a la reversibilidad de la unión C-halógeno (Matyjaszewski K., *PCT WO 96/30421*). Un inconveniente de esta polimerización es que queda una cantidad estequiométrica de metal por cadena.

60 Otsu (Otsu y col., *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **3**, 127-132 (1982); Otsu y col., ídem, **3**, 123-140 (1982); Otsu y col., *Polymer Bull.*, **7**, 45 (1984); ídem, **11**, 135 (1984); Otsu y col., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 961 (1984); Otsu y col., *Macromolecules*, **19**, 2087 (1989)) mostró que determinados sulfuros orgánicos, particularmente los ditiocarbamatos, permitían bajo irradiación UV crecer a las cadenas de forma controlada, según el principio:

65



El principio se base en la fotólisis de la unión C-S, que regenera el macrorradical carbonado por una parte y el radical ditiocarbamilo por la otra. El carácter controlado de la reacción es debido a la reversibilidad de la unión C-S bajo irradiación UV. Es así posible obtener copolímeros de bloques. En cambio, la constante de equilibrio de la reacción 1 anterior no es muy grande con respecto a la velocidad de propagación, lo que tiene como consecuencia generar distribuciones de masas moleculares relativamente grandes. Así, el índice de dispersión ($I_d = M_p/M_n$) está comprendido entre 2 y 5 (Otsu y col., **25**, 7/8, 643-650 (1989)).

Los disulfuros de xantatos y de ditiocarbamatos son conocidos por sí mismos como agentes de transferencia en la polimerización por radicales convencional en modo térmico y en presencia de cebador, pero ninguno ha permitido hasta la fecha controlar la polimerización y aún menos producir copolímeros de bloques.

Hasta el momento actual, era sabido que los disulfuros (disulfuro de tetraalquiltiuram, disulfuro de diisopropilxantato, disulfuro de mercaptobenzotiazol) eran activables térmicamente o bajo irradiación UV, mientras que los monosulfuros (ditiocarbamatos, xantatos sustituidos) eran activables únicamente bajo irradiación UV (Roha y col., *Macromol. Symp.*, **91**, 81-92 (1995); Okawara y col., *Bull. of the Tokyo Inst. of Techn.*, N° 78, 1966).

La polimerización por radicales controlada mediante el uso de una fuente de irradiación UV es, no obstante, difícil de llevar a cabo, particularmente desde un punto de vista industrial, ya que la penetración de los fotones UV en el medio de polimerización está limitada tanto por fenómenos de absorción (la mayoría de los monómeros etilénicos adsorben en la región de 210-280 nm) como por fenómenos de difusión en los medios dispersados (suspensión, emulsión).

Por otra parte, se ha visto (Turner y col., *Macromolecules*, **23**, 1856-1859 (1990)) que la fotopolimerización en presencia de ditiocarbamato genera disulfuro de carbono y puede ir acompañada de una pérdida de control de la polimerización.

Por estas razones, se busca, pues, desarrollar una técnica que permita acceder a copolímeros de bloques por un procedimiento sin irradiación UV, preferiblemente por cebadura térmica. Ahora bien, hasta la fecha, no se ha podido poner en evidencia ningún sistema de polimerización por radicales controlado con compuestos ditío en ausencia de una fuente UV.

La polimerización por radicales controlada presenta una ventaja sobre la polimerización por radicales convencional cuando se trata de preparar cadenas de bajo peso molecular y funcionalizadas (telómeros reactivos). Tales polímeros son investigados para aplicaciones específicas, tales como, por ejemplo, revestimientos y adhesivos.

Así, cuando se intenta sintetizar cadenas injertadas con 2 comonómeros funcionales como media, la fracción de cadenas con a lo más un sitio funcional se vuelve importante cuando el grado de polimerización medio es inferior a un valor umbral (por ejemplo, 20 ó 30). La polimerización por radicales controlada permite reducir, incluso inhibir, la formación de estos oligómeros hasta cero o sitios funcionales que degradan los rendimientos en la aplicación.

Un objeto de la presente invención es proponer un nuevo procedimiento de polimerización por radicales controlada para la síntesis de polímeros de bloques.

ES 2 186 181 T5

Otro objeto de la presente invención es proponer un nuevo procedimiento de polimerización por radicales controlada para la síntesis de polímeros de bloques en ausencia de fuente UV.

Otro objeto es proponer un procedimiento de polimerización por radicales controlada para la síntesis de polímeros de bloques a partir de todo tipo de monómeros.

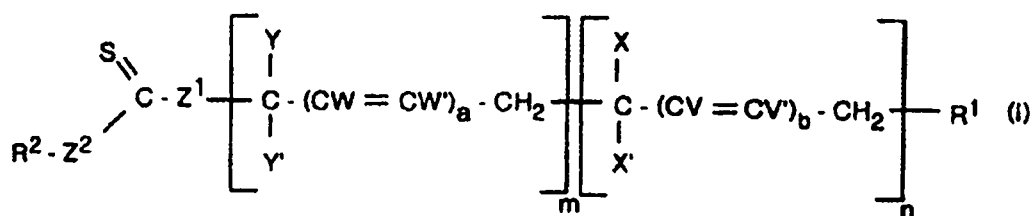
Otro objeto es proponer un procedimiento de polimerización por radicales controlada para la síntesis de polímeros de bloques que no contienen impurezas metálicas nefastas para su utilización.

Otro objeto es proponer un procedimiento de polimerización por radicales controlada para la síntesis de copolímeros de bloques, cuyos polímeros están funcionalizados en el extremo de la cadena.

Otro objeto es proponer un procedimiento de polimerización por radicales controlada para la síntesis de polímeros y copolímeros de bloques que presentan un índice de polidispersidad débil.

Otro objeto es proponer un procedimiento de polimerización por radicales controlada para la síntesis de oligómeros que presentan una tasa de funciones constante de una cadena a otra.

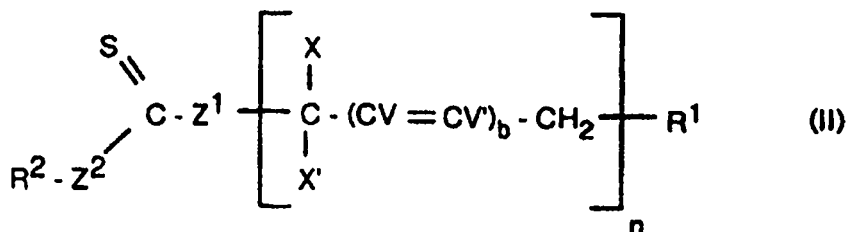
En este sentido, la invención se relaciona con un procedimiento de polimerización de polímeros de bloques de fórmula general (I):



donde se ponen en contacto:

- un monómero etilénicamente insaturado de fórmula $\text{CYY}'(=\text{CW}-\text{CW}')_a=\text{CH}_2$;

- un compuesto precursor de fórmula general (II):



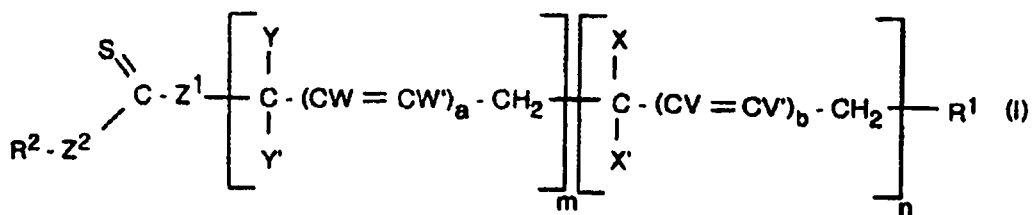
- un iniciador de la polimerización por radicales.

La invención se relaciona igualmente con los polímeros de bloques susceptibles de ser obtenidos por el anterior procedimiento.

Finalmente, la invención se relaciona con polímeros de fórmula general (II) cuyo índice de polidispersidad es de a lo más 2.

Otros detalles y ventajas de la invención quedarán más claros tras la lectura de la descripción y de los ejemplos.

La invención se relaciona, pues, primeramente con un procedimiento de polimerización de polímeros de bloques de fórmula general (I):



ES 2 186 181 T5

donde:

- $Z^1 = S$ o P ;

5 - $Z^2 = O, S$ o P ;

- R^1 y R^2 son idénticos o diferentes y representan:

- un grupo (i) alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino eventualmente sustituido, o

10

- un anillo (ii) carbonado, saturado o no, eventualmente sustituido o aromático, o

- un heterociclo (iii), saturado o no, eventualmente sustituido;

15

pudiendo estar sustituidos estos grupos y anillos (i), (ii) y (iii) por grupos fenilo sustituidos, grupos aromáticos sustituidos o grupos alcóxicarbonilo o arilóxicarbonilo ($-\text{COOR}$), carboxi ($-\text{COOH}$), aciloxi ($-\text{O}_2\text{CR}$), carbamoilo ($-\text{CONR}_2$), ciano ($-\text{CN}$), alquilcarbonilo, alquilarilcarbonilo, arilcarbonilo, arilalquilcarbonilo, ftalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hidroxilo ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}_2$), halógeno, alilo, epoxi, alcoxi ($-\text{OR}$), S-alquilo, S-arilo, grupos que presentan un carácter hidrófilo o iónico, tales como las sales alcalinas de ácidos carboxílicos, las sales alcalinas de ácido sulfónico, cadenas de polióxido de alquileo (POE, POP) o substituyentes catiónicos (sales de amonio cuaternario);

20

representando R un grupo alquilo o arilo;

25

- una cadena polimérica;

- V, V', W y W' son idénticos o diferentes y representan H , un grupo alquilo o un halógeno;

30

- X, X', Y e Y' , son idénticos o diferentes y representan H , un halógeno o un grupo $R^3, OR^3, OCOR^3, NHCOH, OH, NH_2, NHR^3, N(R^3)_2, (R^3)_2N^+O^-; NHCOR^3, CO_2H, CO_2R^3, CN, CONH_2, CONHR^3$ o $CONR^3_2$, donde R^3 es seleccionado entre grupos alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alqueno u organosililo, eventualmente perfluorados y eventualmente sustituidos por uno o varios grupos carboxilo, epoxi, hidroxilo, alcoxi, amino, halógeno o sulfónico;

35

- a y b son idénticos o diferentes y valen 0 ó 1;

- m y n son idénticos o diferentes y son superiores o iguales a 1 y, cuando uno de ellos es superior a 1, los motivos unitarios repetitivos son idénticos o diferentes:

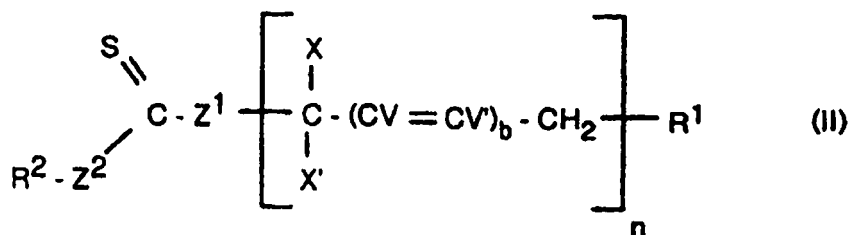
40

procedimiento en el cual se ponen en contacto:

- un monómero etilénicamente insaturado de fórmula $\text{CYY}'(=\text{CW}-\text{CW}')_a=\text{CH}_2$;

- un compuesto precursor de fórmula general (II):

45



50

55

- un iniciador de la polimerización por radicales.

El procedimiento consiste, pues, en poner en contacto un iniciador de la polimerización por radicales, un monómero etilénicamente insaturado y un precursor de fórmula general (II).

60

El iniciador de la polimerización por radicales puede ser escogido entre los iniciadores clásicamente usados en polimerización por radicales. Puede tratarse, por ejemplo, de uno de los iniciadores siguientes:

65

- peróxidos de hidrógeno, tales como hiperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de cumeno, peroxiacetato de t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxioctoato de t-butilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peroxiisobutirato de t-butilo, peróxido de lauroilo, peroxipivalato de t-amilo, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, persulfato de potasio y persulfato de amonio;

ES 2 186 181 T5

- compuestos azoicos, como 2,2'-azobis(iso-butyronitrilo), 2,2'-azobis(2-butanonitrilo), 4,4'-azobis(4-ácido penta-noico), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1)-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxi-etil]propionamida, 2,2'-azobis(2-metil-N-hidroxi-etil)propionamida, dicloruro de 2,2'-azobis(N,N'-di-metilenisobutiramidina), dicloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis-(N,N'-dimetilenisobutiramida, 2,2'-
5 azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxi-etil]propionamida), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]propionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)propionamida], 2,2'-azobis(isobutiramida)dihidrato.

- sistemas redox que llevan combinaciones tales como:

10 • las mezclas de peróxido de hidrógeno, de alquilo, perésteres, percarbonatos y similares y no importa cuál de las sales de hierro, las sales de titanio, formaldehído sulfoxilato de zinc o formaldehído sulfoxilato de sodio y los azúcares reductores;

15 • los persulfatos, perborato o perclorato de metales alcalinos o de amonio en asociación con un bisulfito de metal alcalino, tal como el metabisulfito de sodio, y los azúcares reductores;

• los persulfatos de metales alcalinos en asociación con un ácido arilfosfínico, tal como el ácido bencenofosfónico y otros similares, y los azúcares reductores.

20 La cantidad de iniciador a utilizar es determinada de manera que la cantidad de radicales generados sea de a lo sumo un 20% molar con respecto a la cantidad de compuesto (II), preferiblemente de a lo sumo un 5% molar.

25 Como *monómero etilénicamente insaturado*, se utilizan más específicamente según la invención monómeros seleccionados entre estireno o sus derivados, butadieno, cloropreno, ésteres (met)acrílicos, ésteres vinílicos y nitrilos vinílicos.

El butadieno y el cloropreno corresponden al caso en que a y $b = 1$ en las fórmulas (I) y (II) y en la fórmula del monómero anteriormente dada.

30 Por ésteres (met)acrílicos, se hace referencia a los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con alcoholes C_1 - C_{12} hidrogenados o fluorados, preferiblemente C_1 - C_8 . Entre los compuestos de este tipo, se pueden citar: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo y metacrilato de isobutilo.

35 Los nitrilos vinílicos incluyen más en particular los que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, como, en particular, el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo.

Hay que hacer notar que el estireno puede ser substituido en su totalidad o en parte por derivados tales como alfa-metilestireno o viniltolueno.

40 Los otros monómeros etilénicamente insaturados utilizables solos o en mezclas, o copolimerizables con los monómeros anteriores, son, en particular:

45 - los ésteres vinílicos de ácido carboxílico, como el acetato de vinilo, el versatato de vinilo y el propionato de vinilo;

- los halogenuros de vinilo;

50 - los ácidos mono- y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido maleico, el ácido fumárico y los monoalquilesteres de ácidos dicarboxílicos del tipo citado con alcanoles que tienen preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono y sus derivados N-substituidos;

55 - las amidas de ácidos carboxílicos insaturados, tales como acrilamida, metacrilamida, N-metilol-acrilamida o -metacrilamida y N-alquilacrilamidas;

- los monómeros etilénicos que llevan un grupo sulfónico y sus sales alcalinas o de amonio, por ejemplo ácido vinylsulfónico, ácido vinylbencenosulfónico, ácido alfa-acrilamidometilpropanosulfónico y metacrilato de 2-sulfoetilenol;

60 - las amidas de la vinilamina, especialmente la vinylformamida o la vinylacetamida;

- los monómeros etilénicos insaturados que llevan un grupo amino secundario, terciario o cuaternario, o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, tal como, por ejemplo, vinylpiridinas, vinylimidazol, (met)-acrilatos de aminoalquilo y (met)acrilamidas de aminoalquilo, como el acrilato o metacrilato de dimetilaminoetilo, el acrilato o metacrilato de di-terc-butilaminoetilo y la dimetilaminometilacrilamida o -metacrilamida. Es también posible utilizar monómeros zwitteriónicos, como, por ejemplo, acrilato de sulfopropil(dimetil)aminopropilo.

ES 2 186 181 T5

Para la preparación de los copolímeros de fórmula (I) para los cuales $Y = H$ e $Y' = NH_2$, se utilizan preferiblemente como monómeros etilénicamente insaturados las amidas de la vinilamina, por ejemplo vinilformamida o vinilacetamida. El copolímero obtenido es luego hidrolizado a pH ácido o básico.

5 Para la preparación de los copolímeros de fórmula (I) para los cuales $Y = H$ e $Y' = OH$, se utilizan preferiblemente como monómeros etilénicamente insaturados los ésteres vinílicos de ácido carboxílico, como, por ejemplo, acetato de vinilo. El copolímero obtenido es luego hidrolizado a pH ácido o básico.

10 Los tipos y cantidades de monómeros copolimerizables utilizados según la presente invención varían en función de la aplicación final particular a la que se destina el polímero de bloques. Estas variaciones son bien conocidas y pueden ser fácilmente determinadas por el experto en la técnica.

15 Para que el polímero de fórmula general (I) sea un polímero de bloques, el compuesto "precursor" de fórmula general (II) debe ser un polímero.

Por lo tanto, n es superior o igual a 1, preferiblemente superior o igual a 6. Las unidades monoméricas de este polímero pueden ser idénticas o diferentes.

20 Según la variante preferida de la invención, en la fórmula (II) de los compuestos precursores Z^1 es un átomo de azufre y Z^2 es un átomo de oxígeno; estos compuestos están, pues, funcionalizados en el extremo de la cadena por xantatos de alquilo.

Preferiblemente, en la fórmula (II) de los compuestos precursores R^1 representa:

25 - un grupo de fórmula $CR^{1'}R^{2'}R^{3'}$, donde:

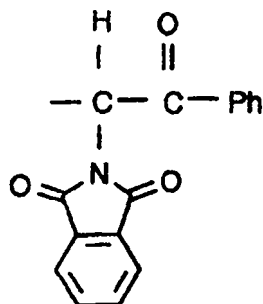
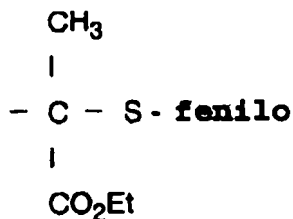
- $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$ representan grupos (i), (ii) o (iii) tales como los definidos anteriormente, o
- $R^{1'} = R^{2'} = H$ y $R^{3'}$ es un grupo arilo, alqueno o alquino;

30 - o un grupo $-COR^{4'}$, donde $R^{4'}$ representa un grupo (i), (ii) o (iii) tal como se ha definido anteriormente.

Del mismo modo, en la fórmula (II) de los compuestos precursores, R^2 representa preferiblemente un grupo de fórmula $-CH_2R^{5'}$, donde $R^{5'}$ representa H o un grupo (i), (ii) o (iii), a excepción de grupos arilo, alquino y alqueno.

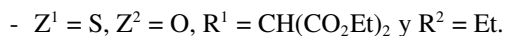
35 Se obtienen los resultados más interesantes para los compuestos de fórmula (II) cuando Z^1 es un átomo de azufre, Z^2 es un átomo de oxígeno, R^2 es un grupo etilo o fenilo y R^1 es un grupo seleccionado entre:



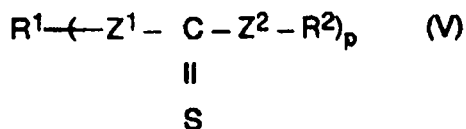
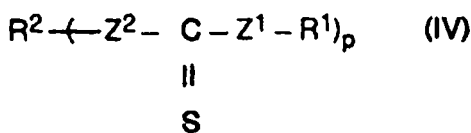
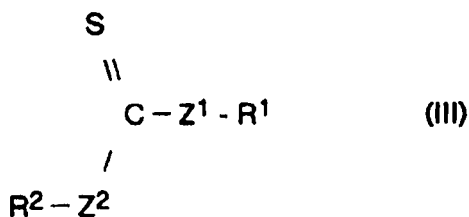


El grupo R¹ puede también representar una cadena polimérica surgida de una polimerización por radicales o iónica, o surgida de una policondensación.

Los compuestos (II) particularmente preferidos son los homopolímeros de estireno (Y' = H, Y = C₆H₅, b = 0), de acrilato de metilo (Y' = H, Y = COOMe, b = 0), de acrilato de etilo (Y' = H, Y = COOEt, b = 0), de acrilato de butilo (Y' = H, Y = COOBu, b = 0), de acrilato de terc-butilo (Y' = H, Y = COOtBu, b = 0), de acetato de vinilo (Y' = H, Y = OCOMe, b = 0) o de ácido acrílico (Y' = H, Y = COOH, b = 0), y para los cuales:



Este polímero precursor (II) puede proceder de la polimerización por radicales de un monómero etilénicamente insaturado de fórmula CXX' (=CV-CV')_b=CH₂ por contacto de dicho monómero con un iniciador de la polimerización por radicales y un compuesto de fórmula general (III), (IV) o (V):



estando p comprendido entre 2 y 10, preferiblemente entre 2 y 5.

En esta síntesis, los iniciadores de la polimerización por radicales y los monómeros etilénicamente insaturados son del tipo de los antes citados.

ES 2 186 181 T5

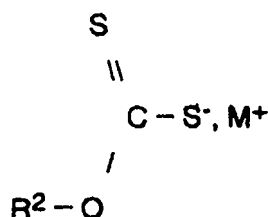
En cuanto a los compuestos de las fórmulas generales (III), (IV) o (V), los símbolos R^2 , Z^2 , R^1 y Z^1 tienen el mismo significado que antes. Las preferencias en cuanto a sus símbolos son las mismas que antes.

Así, los compuestos de fórmula general (III) preferidos son el *o*-(*O*-etilxantil)propionato de etilo ($Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$, $R^2 = Et$) y el 1-(*O*-etilxantil)malonato ($Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CH(CO_2Et)_2$, $R^2 = Et$).

Entre los compuestos de fórmula (IV), se prefieren aquéllos para los cuales R^2 es el grupo $-(CH_2)_q-$ o un grupo poliéter $-(CHR-CH_2-O)_q-CHR-CH_2-$, estando q comprendido entre 2 y 10.

Entre los compuestos de fórmula (V), se prefieren aquéllos para los cuales R^1 es el grupo $-CH_2-$ fenil- CH_2- o el grupo $-CHCH_3CO_2CH_2CH_2CO_2CHCH_3-$.

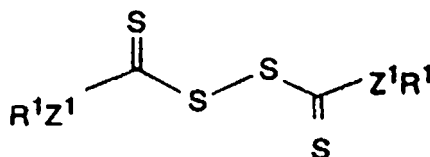
Los compuestos de las fórmulas (III), (IV) y (V) son fácilmente accesibles. Aquéllos para los cuales Z^1 es un átomo de azufre y Z^2 es un átomo de oxígeno, llamados xantatos de alquilo, pueden ser especialmente obtenidos por reacción entre una sal de xantato, tal como una sal alcalina de tipo:



y un derivado halogenado de tipo $Hal-R^1$, siendo Hal seleccionado entre Cl , Br o I .

Los compuestos de las fórmulas (III), (IV) y (V) en los que Z^1 es igual a S pueden ser igualmente obtenidos por el procedimiento en el cual se mezclan y se calientan:

- un compuesto disulfuro (S) de fórmula (A)



- y un compuesto diazoico (N) de fórmula (B):



El procedimiento completo de síntesis de un polímero de bloques de fórmula (I) según la invención puede, pues, consistir en:

(1) sintetizar un polímero por contacto de un monómero etilénicamente insaturado de fórmula $CXX' (=CV-CV')_b = CH_2$ con un iniciador de la polimerización por radicales y un compuesto de fórmula (III), (IV) o (V);

(2) utilizar el polímero obtenido en la etapa 1 como precursor de fórmula general (II) para preparar un polímero dibloque por contacto con un nuevo monómero etilénicamente insaturado de fórmula: $CYY' (=CW-CW')_a = CH_2$ y un iniciador de la polimerización por radicales.

Esta etapa (2) puede ser repetida tantas veces como se desee con nuevos monómeros para sintetizar nuevos bloques y obtener un polímero multibloque.

Como se ha indicado antes, para la preparación de los precursores de fórmula (II) para los cuales $X = H$ y $X' = NH_2$ (etapa (1) definida anteriormente), se utilizan preferiblemente como monómeros etilénicamente insaturados las amidas de la vinilamina, por ejemplo vinilformamida o vinilacetamida. Luego se hidroliza el polímero obtenido a pH ácido o básico.

ES 2 186 181 T5

Del mismo modo, para la preparación de los precursores de fórmula (II) para los cuales $X = H$ y $X' = OH$, se utilizan preferiblemente como monómeros etilénicamente insaturados los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, como por ejemplo acetato de vinilo. Luego se hidroliza el polímero obtenido a pH ácido o básico.

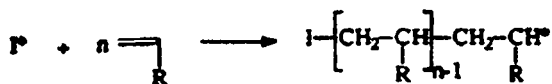
5 Sin excluir cualquier otro esquema de reacción, el mecanismo supuesto de acción de la polimerización es ilustrado a continuación en el caso de un compuesto precursor de fórmula (II) de tipo xantato.

1. Iniciación de la polimerización:

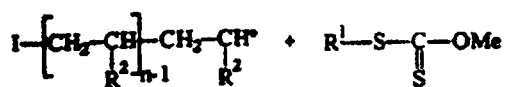
10



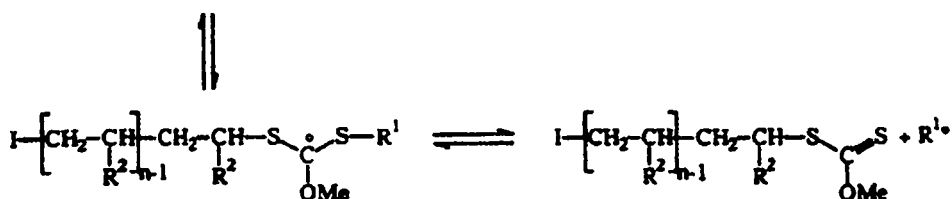
15



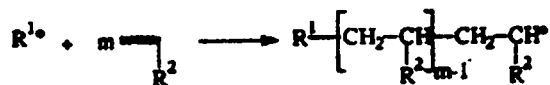
20



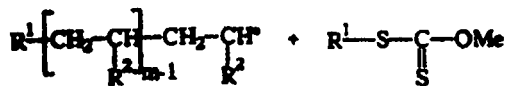
25



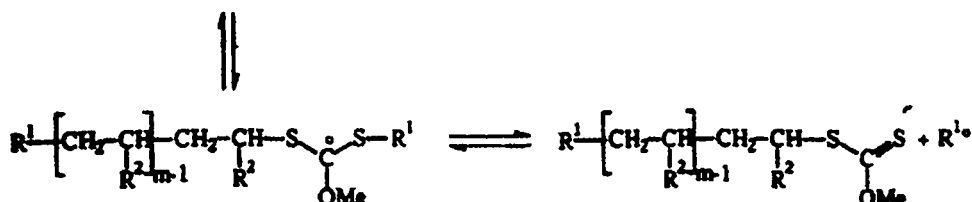
30



35



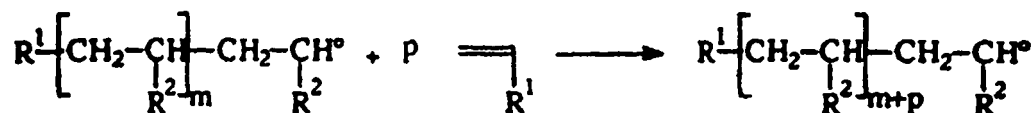
40



45

2. Crecimiento de las cadenas

50

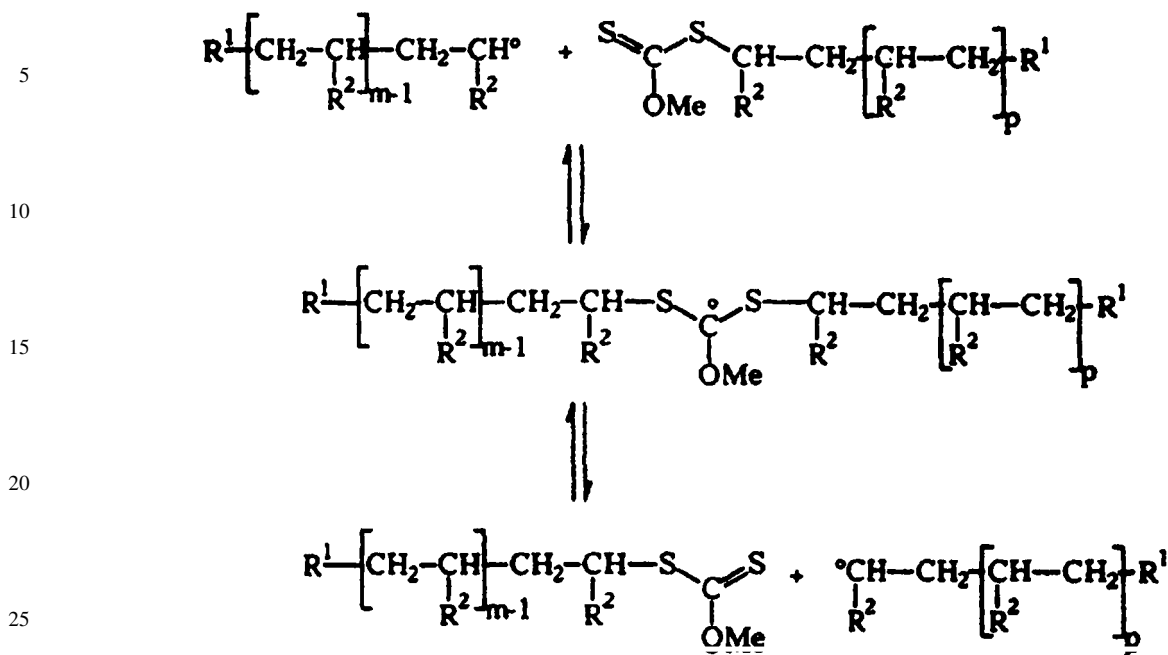


55

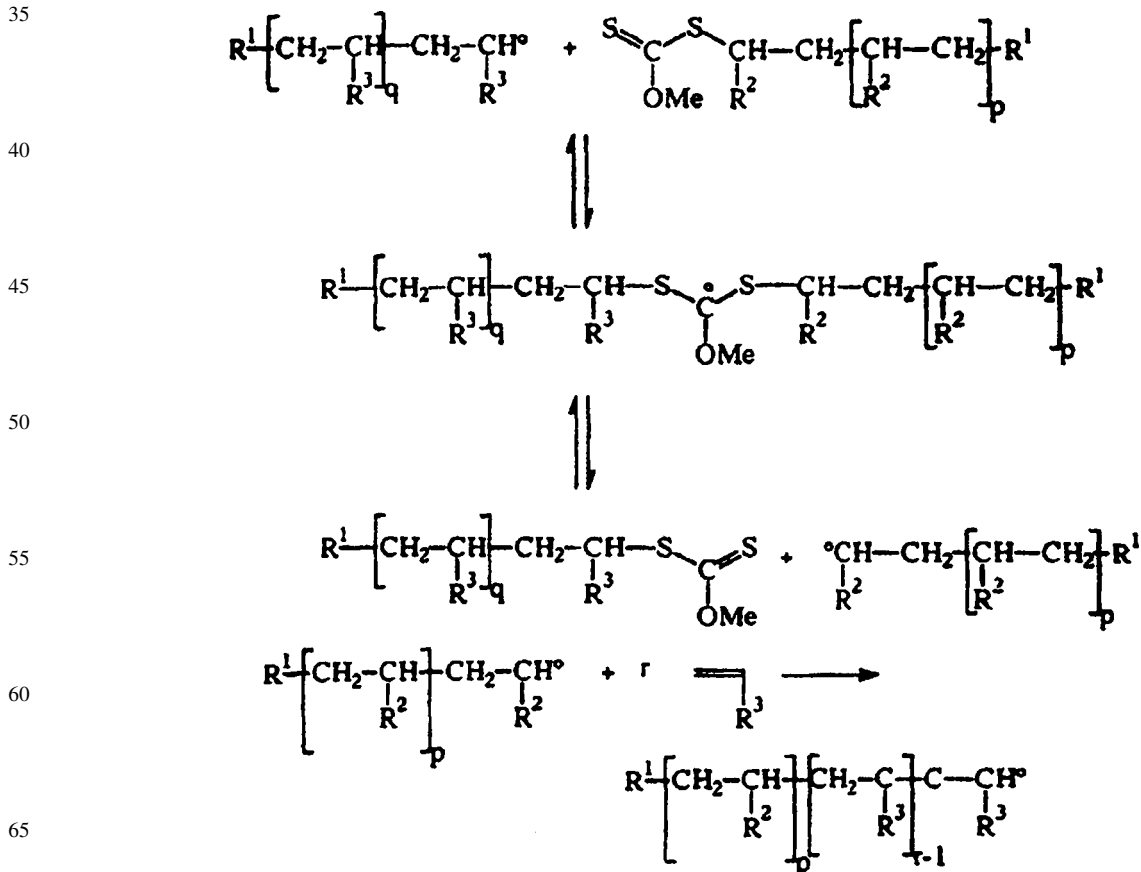
60

65

3. Transferencia degenerativa de cadena



30 La reacción de transferencia degenerativa de cadena permite reactivar en macrorradical una cadena “durmiente” que lleva el motivo xantato en su extremo. Este último puede crecer por propagación y de nuevo añadirse a un extremo de la cadena xantato y fragmentarse. Cuando la velocidad de intercambio del xantato es al menos tan grande como la velocidad de propagación, entonces las cadenas van a crecer según un proceso controlado. Cuando el monómero $\text{CH}_2=\text{CHR}^2$ se ha consumido totalmente, se introduce un segundo monómero de naturaleza diferente $\text{CH}_2=\text{CHR}^3$ en el medio y se obtienen entonces copolímeros de bloques de fórmula general (I):



ES 2 186 181 T5

Según este principio, la invención se relaciona, pues, igualmente con un procedimiento de preparación de polímeros multibloque en el cual se repite al menos una vez la operación del procedimiento antes descrito utilizando:

- monómeros diferentes de la operación anterior y
- en lugar del compuesto precursor de fórmula (II), el polímero de bloques originado en la operación anterior.

Si se repite la operación una vez, se obtendrá un polímero tribloque; si se repite una segunda vez, se obtendrá un polímero “tetrabloque”, y así sucesivamente. De esta forma, en cada nueva operación, el producto obtenido es un polímero de bloques que presenta un bloque polimérico suplementario.

Por lo tanto, para la preparación de polímeros multibloque, el procedimiento consiste en repetir varias veces la operación del procedimiento anterior sobre el polímero de bloques producido en cada operación precedente con monómeros diferentes.

Según este procedimiento de preparación de polímeros multibloque, cuando se desea obtener polímeros de bloques homogéneos y no con gradiente de composición, y si todas las polimerizaciones sucesivas son realizadas en el mismo reactor, es esencial que todos los monómeros utilizados en una etapa se hayan consumido antes de comenzar la polimerización de la etapa siguiente, por lo tanto antes de introducir los nuevos monómeros.

Los compuestos de fórmula (IV) y (V) son particularmente interesantes, ya que permiten crecer a una cadena polimérica sobre al menos dos sitios activos. Con este tipo de compuesto, es posible economizar etapas de polimerización para obtener un copolímero de n bloques.

Así, si p vale 2 en la fórmula (IV) o (V), el primer bloque es obtenido por polimerización de un monómero M_1 en presencia del compuesto de fórmula (IV) o (V). Este primer bloque puede luego crecer en cada uno de sus extremos por polimerización de un segundo monómero M_2 . Se obtiene un copolímero tribloque y este polímero tribloque puede crecer en cada uno de sus extremos por polimerización de un tercer monómero M_3 . Así, se obtiene un copolímero “pentabloque” en sólo tres etapas.

Si p es superior a 2, el procedimiento permite obtener homopolímeros o copolímeros de bloques cuya estructura es “multibrazo” o “hiperramificada”.

La polimerización puede ser realizada en masa, en solución o en emulsión. Preferiblemente, es llevada a cabo en emulsión.

Preferiblemente, el procedimiento es llevado a cabo de forma semicontinua.

La temperatura puede variar entre la temperatura ambiente y 150°C , según la naturaleza de los monómeros utilizados.

En general, en el curso de la polimerización, el contenido instantáneo de polímero con respecto a la cantidad instantánea de monómero y polímero está comprendido entre el 50 y el 99% en peso, preferiblemente entre el 75 y el 99%, aún más preferiblemente entre el 90 y el 99%. Por polímero, se entiende ya sea el compuesto de fórmula (I) para la síntesis de copolímeros de bloques, ya sea el compuesto de fórmula (II) para la síntesis del polímero precursor. Este contenido se mantiene, de forma conocida, por control de la temperatura y de la velocidad de adición de los reactivos y del iniciador de la polimerización.

El procedimiento es llevado a cabo en ausencia de fuente UV.

El procedimiento según la invención presenta la ventaja de conducir a polímeros de bloques que presentan un índice de polidispersidad débil.

Permite también controlar la masa molecular de los polímeros.

La invención se relaciona, pues, también con los polímeros de bloques susceptibles de ser obtenidos por el procedimiento anterior.

Estos polímeros presentan, en general, un índice de polidispersidad de a lo sumo 2, preferiblemente a lo sumo 1,5.

Estos resultados son particularmente obtenidos para los polímeros de bloques de fórmula (I) funcionalizados en el extremo de la cadena por el grupo xantato de alquilo.

Estos polímeros corresponden a los polímeros de fórmula general (I) para los cuales Z^1 es un átomo de azufre y Z^2 es un átomo de oxígeno.

ES 2 186 181 T5

Los polímeros de bloques preferidos son los que presentan al menos dos bloques poliméricos seleccionados entre las asociaciones siguientes:

- 5 - poliestireno/poliacrilato de metilo,
- poliestireno/poliacrilato de etilo,
- poliestireno/poliacrilato de terc-butilo,
- 10 - poliácido de etilo/poliacetato de vinilo,
- poliácido de butilo/poliacetato de vinilo,
- 15 - poliácido de etilo/poliácido de terc-butilo,
- poliácido de terc-butilo/poliacetato de vinilo,
- poliácido de etilo/poliácido de butilo,
- 20 - poliácido de butilo/alcohol polivinílico,
- poliácido acrílico/alcohol polivinílico.

Según un modo preferido, los polímeros presentan al menos dos bloques poliméricos seleccionados entre las asociaciones anteriores y tienen la fórmula general (I), donde

- $Z^1 = S, Z^2 = O, R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ y $R^2 = Et$, o
- 30 - $Z^1 = S, Z^2 = O, R^1 = CH(CO_2Et)_2$ y $R^2 = Et$.

Finalmente, el procedimiento de síntesis de los polímeros precursores de fórmula general (II) permite también sintetizar polímeros que presentan un débil índice de polidispersidad. Estos polímeros precursores presentan, en general, un índice de polidispersidad de a lo sumo 2, preferiblemente de a lo sumo 1,5, especialmente cuando estos polímeros están funcionalizados con xantato de alquilo (Z^1 es un átomo de azufre y Z^2 es un átomo de oxígeno).

Preferiblemente, n es superior o igual a 6.

Los compuestos (II) particularmente preferidos son los homopolímeros de estireno ($Y' = H, Y = C_6H_5, b = 0$), de acrilato de metilo ($Y' = H, Y = COOMe, b = 0$), de acrilato de etilo ($Y' = H, Y = COOEt, b = 0$), de acrilato de butilo ($Y' = H, Y = COOBu, b = 0$), de acrilato de terc-butilo ($Y' = H, Y = COOtBu, b = 0$), de acetato de vinilo ($Y' = H, Y = OCOMe, b = 0$), de ácido acrílico ($Y' = H, Y = COOH, b = 0$), y para los cuales:

- $Z^1 = S, Z^2 = O, R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ y $R^2 = Et$, o
- 45 - $Z^1 = S, Z^2 = O, R^1 = CH(CO_2Et)_2$ y $R^2 = Et$.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin, no obstante, limitar su alcance.

Ejemplos 1

50 *Síntesis de precursores de fórmula (III) (xantato de alquilo)*

Ejemplo 1.1

55 *Síntesis del precursor a-(O-etilxantil)propionato de etilo*

En un matraz, se introducen aproximadamente 1 litro de etanol y 80 ml de a-bromopropionato de etilo. Se sumerge el matraz en un baño de hielo. Se hace la homogeneización bajo agitación y barrido de nitrógeno. Cuando se estabiliza la temperatura del medio de reacción, se añaden 109 g de O-etilxantato de potasio. Se mantienen la agitación y el barrido durante aproximadamente 4 horas, en el transcurso de las cuales el medio se vuelve blanquecino como consecuencia de la formación de KBr.

65 Cuando ha finalizado la reacción, se añade aproximadamente 1 litro de agua al reactor. El medio se vuelve límpido y amarillo. Se extrae el producto deseado de la fase agua-alcohol por medio de una mezcla de éter/pentano (1/2) y se recupera por evaporación a vacío.

El espectro de ^{13}C RMN da los picos siguientes: 171,21, 70,11, 61,62, 47,01, 16,82, 14,04, 13,60.

ES 2 186 181 T5

Ejemplo 1.2

Síntesis del precursor [1-(O-etilxantil)etil]benceno

5 En un matraz, se introducen aproximadamente 1 litro de etanol y 80 ml de (1-bromoetil)benceno. Se sumerge el matraz en un baño de hielo. Se realiza la homogeneización con agitación y barrido de nitrógeno. Cuando se estabiliza la temperatura del medio de reacción, se añaden 104 g de O-etilxantato de potasio. Se mantienen la agitación y el barrido de nitrógeno durante aproximadamente 4 horas, en el transcurso de las cuales el medio se vuelve blanquecino debido a la formación de KBr.

10 Cuando ha finalizado la reacción, se añade aproximadamente 1 litro de agua al reactor. El medio se vuelve límpido y amarillo. Se extrae el producto deseado de la fase agua-alcohol por medio de una mezcla de éter/pentano (1/2) y se recupera por evaporación a vacío.

15 El espectro de ^{13}C RMN da los picos siguientes: 213,25, 141,73, 128,57, 127,47, 126,49, 69,69, 49,21, 21,70, 13,71.

Ejemplo 1.3

Síntesis del precursor a,a'-di-(O-etilxantil)-p-xileno

20 En un matraz, se introducen aproximadamente 1 litro de etanol y 80 ml de a,a'-dicloro-p-xileno. Se sumerge el matraz en un baño de hielo. Se realiza la homogeneización con agitación y barrido de nitrógeno. Cuando se estabiliza la temperatura del medio de reacción, se añaden 184 g de O-etilxantato de potasio. Se mantienen la agitación y el barrido de nitrógeno durante aproximadamente 4 horas, en el transcurso de las cuales el medio se vuelve blanquecino debido a la formación de KBr.

30 Cuando ha finalizado la reacción, se añade aproximadamente 1 litro de agua al reactor. El medio se vuelve límpido y amarillo. Se extrae el producto deseado de la fase agua-alcohol por medio de una mezcla de diclorometano/éter/pentano (1/1/2) y se recupera por evaporación a vacío.

El espectro de ^{13}C RMN da los picos siguientes: 135,27, 129,42, 70,23, 40,12, 13,89.

Ejemplo 1.4

Síntesis del precursor a-(O-etilxantil)-a-ftalimidoacetofenona

40 Se introducen en un matraz 74 ml de acetona y 12,7 g de a-bromo-a-ftalimidoacetofenona. Se homogeneiza la mezcla con agitación y barrido de nitrógeno. Se añaden 6,5 g de sal O-etilxantato de potasio. La reacción dura 5 min. y se diluye luego el medio de reacción con agua destilada.

Se filtra el sólido precipitado, se seca y se purifica por recristalización en etanol.

45 El espectro de ^{13}C RMN da los picos siguientes: 210,0, 189,2, 166,2, 134,4, 133,8, 133,6, 131,5, 128,7, 128,4, 123,7, 71,6, 61,8, 13,6.

Ejemplo 1.5

Síntesis del precursor a-(O-etilxantil)-a-feniltiopropionato de etilo

55 Se introducen en un matraz 11 ml de acetona y 2,36 g de sal O-etilxantato de potasio. Se homogeneiza la mezcla con agitación y barrido de nitrógeno y luego se añade gota a gota una solución de a-cloro-a-feniltiopropionato de etilo (1,56 g) en acetona (4 ml). Se agita la mezcla durante 30 min. Se evapora el solvente. Se diluye el residuo con éter y se lava después con agua.

60 Se separa la fase orgánica y se seca sobre sulfato de sodio. Se recupera el producto después de concentrar a vacío y purificar por cromatografía en sílice.

El espectro de ^{13}C RMN da los picos siguientes: 211,3, 168,8, 137,6, 130,4, 129,0, 128,9, 69,72, 62,99, 62,13, 25,56, 13,80, 13,37.

65

ES 2 186 181 T5

Ejemplo 1.6

Síntesis del precursor O-etil-xantilmalonato

5 Se introducen en un matraz 50 ml de acetona y 4 ml de cloromalonato de dietilo. Se homogeneiza la mezcla con agitación y barrido de nitrógeno y se añaden 4,4 g de sal O-etilxantato de potasio. La reacción dura 1 hora, transcurrida la cual se diluye el medio de reacción con 20 ml de agua.

10 Se extrae el producto de la fase así obtenida con 50 ml de éter y se purifica después por cromatografía instantánea.

El espectro de ^{13}C RMN da los picos siguientes: 210,3, 165,2, 71,0, 62,8, 56,4, 14,0, 13,6.

Ejemplo 1.7

15

Síntesis del precursor a-(O-fe-niletixantil)-a-feniltiopropionato de etilo

Se introducen en un matraz 20 ml de acetona y 5,58 g de O-feniletixantato de potasio. Se homogeneiza la mezcla con agitación y barrido de nitrógeno y se baja luego la temperatura a 0°C.

20

Se añade gota a gota al matraz una solución de a-cloro-a-feniltiopropionato de etilo (6,15 g) en acetona (20 ml). Se agita la mezcla durante 2 horas.

25 Se evapora entonces el solvente. Se diluye el residuo con éter, se lava una primera vez con agua y luego con una solución acuosa saturada de NaCl. Se separa la fase orgánica y se seca sobre sulfato de sodio.

Se recupera el producto en forma de cristales blancos tras evaporación y recristalización en éter a temperatura ambiente.

30 El espectro de ^{13}C RMN da los picos siguientes: 211,27, 168,82, 130,42, 69,72, 62,13, 25,56, 13,80, 13,37.

Ejemplo 1.8

35

Síntesis del precursor a-(O-fe-niletixantil)-a-feniletanoato de etilo

Se introduce en un matraz 1 equivalente de alcohol feniletílico (16,78 ml) en solución en 150 ml de THF y se añade después 1 equivalente de NaH (5,68 g) a 0°C.

40

Después de dos horas de agitación, se añade 1 equivalente de CS_2 (8,48 ml).

Después de agitar toda la noche a temperatura ambiente, se filtra la solución. Se lava la sal con pentano y se seca luego. Se aísla de una manera cuantitativa en forma de polvo amarillo, del que se disuelven 1,09 g en 5 ml de acetona. Se enfría la solución a 0°C.

45

Se añade 1 equivalente (0,99 g) de a-clorofeniletanoato de etilo. Se agita la solución durante tres horas a temperatura ambiente.

Se extrae después con éter, se seca sobre sulfato de magnesio y se concentra a vacío.

50

Se recuperan 1,62 g de a-(O-feniletixantil)-a-feniletanoato de etilo. El rendimiento global de la reacción es del 90%.

55

Ejemplo 1.9

Síntesis del precursor (O-etil-xantil)isobutironitrilo

60 Se disuelven 10 ml de bis(O-etil)xantato (2,42 g) en 36 ml de hexano en un matraz de 100 ml provisto de un refrigerador y bajo una atmósfera inerte de argón.

Se calienta la solución durante 15 min. y se añade luego 1 equivalente de azobisisobutironitrilo (AIBN) (1,64 g). Se añaden 0,5 equivalentes de AIBN (0,82 g) después de dos horas y media.

65

Se seca la solución a vacío. Se purifica el producto por cromatografía y se aísla. El rendimiento es del 77%.

ES 2 186 181 T5

Ejemplo 1.10

Síntesis del precursor O-neopentilxantilmalonato de etilo

5 Se introduce en un matraz 1 equivalente de alcohol neopentílico (2,15 ml) en solución en 30 ml de THF. Se añade luego 1 equivalente de NaH (0,81 g) a 0°C.

Después de dos horas de agitación, se añade 1 equivalente de CS₂ (1,21 ml).

10 Después de agitar toda la noche a temperatura ambiente, se filtra la solución. Se lava la sal con pentano y se seca luego. Se aísla de una manera cuantitativa en forma de polvo amarillo, del que se disuelven 1,86 g en 10 ml de acetona. Se enfría la solución a 0°C.

15 Se añade 1 equivalente de cloromalonato de etilo (1,61 ml) en 5 ml de acetona. Se agita la solución durante cuatro horas a temperatura ambiente. Se hidroliza después y se extrae con éter. Se seca luego sobre sulfato de magnesio y se concentra a vacío.

Tras la purificación por cromatografía, se aíslan 2,08 g de producto. El rendimiento es del 65%.

20

Ejemplo 1.11

Síntesis del precursor O-iso-bornilxantilmalonato de etilo

25 Se introducen en un matraz 15,4 g de isoborneol en solución en 200 ml de THF. Se trata la solución con 1 equivalente de NaH a 0°C y, tras dos horas de agitación, se añaden 6 ml de CS₂.

30 Se agita la solución toda la noche a temperatura ambiente y se filtra después. Se lavan las sales luego con éter. Se concentra el filtrado, se recoge con pentano y se filtra. Se seca finalmente para obtener cuantitativamente la sal de sodio.

35 Se disuelven 5,04 g de esta sal en 40 ml de acetona. Se enfría la solución a 0°C. Se añaden a ésta 3,08 ml de cloromalonato de dietilo. Se agita la solución durante una hora a 0°C. Se hidroliza luego, se extrae con éter y se seca después sobre sulfato de magnesio y se concentra a vacío.

Tras la purificación por cromatografía en sílice, se obtienen 5,92 g de producto. El rendimiento es del 80%.

Ejemplo 1.12

40

Síntesis del precursor (O-iso-propilxantil)valeronitrilo

45 Se disuelven 0,336 g de azobisvaleronitrilo y 0,27 g de bis(O-isopropil)xantato en dioxano. Se lleva la temperatura a 101°C.

Después de 12 horas de agitación, se evapora el solvente y se purifica el residuo por cromatografía en sílice.

Se obtiene el producto con un rendimiento del 60%.

50

Ejemplos 2

Síntesis de precursores de fórmula (II) (homopolímeros)

55 Ejemplo 2.1

Homopolímero de estireno

60 Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de a-(O-etilxantil)propionato de etilo (0,222 g) y 40 mmol de estireno (4,16 g). Se lleva la temperatura a 125°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroilo (12,8 mg).

La polimerización dura 9 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 65 - 0,02 mmol después de dos horas,
- 0,02 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,

ES 2 186 181 T5

- 0,01 mmol después de ocho horas.

Se recupera el polímero por precipitación en metanol y se analiza por "G.P.C." (cromatografía de permeación gaseosa) en medio de THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

5

Ejemplo 2.2

Homopolímero de estireno

10

En un matraz de 10 ml, se introduce 1 mmol de [1-(O-etilxantil)etil]benceno (0,226 g) y 40 mmol de estireno (4,16 g). Se lleva la temperatura a 90°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg).

La polimerización dura 12 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

15

- 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,
- 0,01 mmol después de ocho horas
- 0,01 mmol después de diez horas.

25

Se recupera el polímero por precipitación en metanol y se analiza por G.P.C. en medio de THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

30 Ejemplo 2.3

Homopolímero de estireno

35

Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de a,a'-di(O-etilxantil)-p-xileno (0,346 g) y 40 mmol de estireno (4,16 g). Se lleva la temperatura a 90°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg).

La polimerización dura 15 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

40

- 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,
- 0,01 mmol después de ocho horas
- 0,01 mmol después de doce horas
- 0,01 mmol después de catorce horas.

50

Se recupera el polímero por precipitación en metanol y se analiza por G.P.C. en medio de THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

55 Ejemplo 2.4

Homopolímero de estireno

60

Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de a-(O-etilxantil)-a-ftalimidoacetofenona (0,385 g) y 40 mmol de estireno (4,16 g). Se lleva la temperatura a 90°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg).

La polimerización dura 15 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

65

- 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,

ES 2 186 181 T5

- 0,01 mmol después de ocho horas
- 0,01 mmol después de doce horas
- 5 - 0,01 mmol después de catorce horas.

Se recupera el polímero por precipitación en metanol y se analiza por G.P.C. en medio de THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

10 Ejemplo 2.5

Homopolímero de estireno

15 Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de *a*-(*O*-etilxantil)-*a*-feniltiopropionato de etilo (0,33 g) y 40 mmol de estireno (4,16 g). Se lleva la temperatura a 90°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroilo (8,52 mg).

La polimerización dura 15 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 20 - 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 25 - 0,01 mmol después de seis horas,
- 0,01 mmol después de ocho horas
- 0,01 mmol después de doce horas
- 30 - 0,01 mmol después de catorce horas.

Se recupera el polímero por precipitación en metanol y se analiza por G.P.C. en medio de THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

35 Ejemplo 2.6

Homopolímero de acrilato de metilo

40 Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de *a*-(*O*-etilxantil)propionato de etilo (0,222 g), 40 mmol de acrilato de metilo (AMe) (3,44 g) y 3,5 ml de tolueno. Se lleva la temperatura a 100°C y se añaden 0,035 mmol de peróxido de lauroilo (14,9 mg). La polimerización dura 15 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 45 - 0,02 mmol después de dos horas,
- 0,02 mmol después de seis horas,
- 50 - 0,02 mmol después de diez horas.

Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado del solvente y de las trazas de monómeros residuales y se analiza por G.P.C. en medio de THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

55 Ejemplo 2.7

Homopolímero de acrilato de metilo

60 Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de *a*-(*O*-etilxantil)propionato de etilo (0,222 g) y 40 mmol de acrilato de metilo (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroilo (12,8 mg).

La polimerización dura 45 min.

65 El polímero es recuperado por evaporación a vacío forzado del solvente y de las trazas de monómeros residuales y se analiza por G.P.C. en medio de THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

ES 2 186 181 T5

Ejemplo 2.8

Homopolímero de acrilato de metilo

5 Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de *a*-(O-etilxantil)propionato de etilo (0,222 g) y 80 mmol de acrilato de metilo (6,88 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg). La polimerización dura 45 min.

10 El polímero es recuperado por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales y se analiza por G.P.C. en medio de THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.9

15 *Homopolímero de acrilato de metilo*

Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de *a*-(O-etilxantil)-*a*-ftalimidoacetofenona (0,385 g) y 40 mmol de acrilato de metilo (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg). La polimerización dura 45 min.

20 El polímero es recuperado por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales. Se analiza por G.P.C. (véase la tabla 9).

25 Ejemplo 2.10

Homopolímero de acrilato de etilo

30 Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de *a*-(O-etilxantil)propionato de etilo (0,222 g) y 40 mmol de acrilato de etilo (AET) (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg). La polimerización dura 6 horas.

35 El polímero es recuperado por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales. Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.11

40 *Homopolímero de acrilato de metilo*

Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de *a*-(O-etilxantil)-*a*-feniltiopropionato de etilo (0,33 g) y 40 mmol de acrilato de metilo (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg).

45 La polimerización dura 6 horas.

El polímero es recuperado por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales. Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

50 Ejemplo 2.12

Homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo

55 Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de O-etilxantilmalonato (0,28 g) y 40 mmol de acrilato de 2-etilhexilo (A2EH) (7,36 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg).

La polimerización dura 6 horas.

60 El polímero es recuperado por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales. Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.13

65 *Homopolímero de acetato de vinilo*

Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de *a*-(O-etilxantil)propionato de etilo (0,222 g) y 40 mmol de acetato de vinilo (AVM) (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg).

ES 2 186 181 T5

La polimerización dura 8 horas, en el curso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas.

El polímero es recuperado por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales y analizado por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.14

Homopolímero de acetato de vinilo

Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de *a*-(O-etilxantil)propionato de etilo (0,222 g) y 40 mmol de acetato de vinilo (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroilo (8,52 mg).

La polimerización dura 4 horas.

El polímero es recuperado por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales. Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.15

Homopolímero de estireno

En un matraz de 10 ml, se introducen 1 mmol (3,8 g) del polímero producido en el ejemplo 2.1, funcionalizado en el extremo de la cadena por el grupo O-etilxantilo, y 40 mmol de estireno (4,16 g). Se lleva la temperatura a 90°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroilo (8,52 mg).

La polimerización dura 10 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas
- 0,01 mmol después de ocho horas.

El polímero es recuperado por precipitación en metanol y analizado por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Este polímero es un homopolímero de estireno, pero es obtenido como un copolímero dibloque con dos bloques de poliestireno.

Ejemplo 2.16

Homopolímero de estireno

En un reactor de 2 L, se introducen:

- 0,4 g de bicarbonato de sodio,
- 5,4 g de laurilsulfato de sodio y
- 1.020 g de agua.

Se aumenta la temperatura hasta 85°C.

Se añade una solución acuosa de persulfato de amonio (1,6 g de agua + 0,8 g de persulfato de amonio).

Se realiza una adición continua de una mezcla que contiene 400 g de estireno y 2,22 g de *a*-(O-etilxantil)propionato de etilo a lo largo de 2 horas.

ES 2 186 181 T5

Se mantiene la temperatura a 85°C durante 1 hora adicional, en el transcurso de la cual se introduce una solución acuosa de persulfato de amonio (0,8 g de agua + 0,4 g de persulfato de amonio).

5 Se recupera el polímero obtenido después de la coagulación de la emulsión y se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.17

10 *Homopolímero de estireno*

Se introducen en un matraz de 10 ml 1 mmol de O-etilxantilmalonato (0,28 g) y 40 mmol de estireno (4,16 g). Se lleva la temperatura a 95°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg).

15 La polimerización dura 10 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 0,02 mmol después de dos horas,
- 0,02 mmol después de cuatro horas,
- 20 - 0,02 mmol después de seis horas
- 0,02 mmol después de ocho horas.

25 El polímero es recuperado por precipitación en metanol. Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.18

30 *Homopolímero de acrilato de metilo*

35 En un matraz de 10 ml que contiene 4 ml de tolueno, se introducen 1 mmol de O-etilxantilmalonato (0,28 g) y 40 mmol de acrilato de metilo (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg).

La polimerización dura 26 horas, en el transcurso de las cuales se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo cada dos horas.

40 Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado del tolueno y de las trazas de monómero residual.

Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

45 Ejemplo 2.19

Homopolímero de estireno

50 En un matraz de 10 ml, se introducen 1 mmol de α -(O-feniletíl)- α -feniltiopropionato de etilo (0,406 g) y 40 mmol de estireno (4,16 g). Se lleva la temperatura a 95°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg).

La polimerización dura 16 horas, en el transcurso de las cuales se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo cada dos horas.

55 Se recupera el polímero por precipitación en metanol.

Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

60 Ejemplo 2.20

Homopolímero de acrilato de metilo

65 En un matraz de 10 ml, se introducen 1 mmol de α -(O-feniletíl)- α -feniletanoato de etilo (0,36 g) y 40 mmol de acrilato de metilo (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg).

ES 2 186 181 T5

La polimerización dura 11 horas, en el transcurso de las cuales se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo cada dos horas.

Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómero residual.

Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.21

Homopolímero de acrilato de metilo

En un matraz de 10 ml, se introducen 1 mmol de (O-etilxantil)isobutironitrilo (0,189 g) y 40 mmol de acrilato de metilo (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg).

La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo cada dos horas después de 2 y 4 horas.

Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales.

Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.22

Homopolímero de acrilato de metilo

En un matraz de 10 ml, se introducen 1 mmol de O-neopentilxantilmalonato de etilo (0,322 g) y 40 mmol de acrilato de metilo (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg).

La polimerización dura 4 horas, en el transcurso de las cuales se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo después de dos horas.

Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómero residual.

Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.23

Homopolímero de acrilato de metilo

En un matraz de 10 ml, se introducen 1 mmol de O-isobornilxantilmalonato de etilo (0,388 g) y 40 mmol de acrilato de metilo (3,44 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg).

La polimerización dura 2 horas y 30 minutos, en el transcurso de las cuales se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo después de dos horas.

Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales.

Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.24

Homopolímero de acetato de vinilo

En un matraz de 10 ml, se introducen 1 mmol de O-isobornilmalonato de etilo (0,388 g) y 77 mmol de acetato de vinilo (6,62 g). Se lleva la temperatura a 70°C y se añaden 0,01 mmol de AIBN (azobisisobutironitrilo) (1,64 mg). La polimerización dura 24 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de AIBN:

- 1,4 mg después de dos horas,
- 2,2 mg después de cuatro horas.

Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómeros residuales.

Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

ES 2 186 181 T5

Ejemplo 2.25

Homopolímeros de ácido acrílico

5 Se disuelven 25 g de ácido acrílico en 85 g de agua y se neutraliza luego la solución así obtenida hasta un pH comprendido entre 6 y 7: esta solución es la solución 1.

Se disuelven 0,35 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) en 150 g de agua: esta solución es la solución 2.

10 En tres matraces que contienen cada uno una cantidad diferente de O-(isopropilxantil)valeronitrilo, se introducen 11 g de la solución 1 y 1,5 g de la solución 2. Las composiciones de los diferentes matraces están resumidas en la tabla A.

15 Se lleva la temperatura a 70°C y se conduce la polimerización durante 24 horas.

Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado del agua y de las trazas de monómero residual.

20 Se analiza por G.P.C. en medio acuoso y en equivalentes de POE, estando resumidos los resultados en la tabla 1.

TABLA 1

Masa de precursor (g)	Razón de conversión (%)	Mn	Ip
0,065	100	14.800	1,7
0,108	100	12.000	1,4
0,163	100	8.900	1,4

Ejemplo 2.26

Homopolímero de ácido acrílico

35 En un matraz de 10 ml, se introducen 1 mmol de a-(O-etilxantil)propionato de etilo (0,222 g) y 40 mmol de ácido acrílico (2,88 g). Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,04 mmol de peróxido de lauroílo (17 mg).

40 La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se efectúan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 0,04 mmol después de dos horas,
- 45 - 0,04 mmol después de cuatro horas.

Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómero residual.

50 Se analiza por G.P.C. en medio acuoso y en equivalentes de POE (véase la tabla 9).

Ejemplo 2.27

Homopolímeros de ácido acrílico

55 Se preparan varios homopolímeros de ácido acrílico de la forma siguiente.

Se mezclan la totalidad del ácido acrílico (AA), el AIBN y el precursor a-(O-etilxantil)propionato de etilo y se introducen en un matraz. Las cantidades están indicadas en la tabla 2. Se lleva la temperatura a 80°C.

La polimerización dura 6 horas.

Se eliminan las trazas de monómero residual por evaporación.

65 Los resultados, obtenidos después del análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno, están resumidos en la tabla 2.

ES 2 186 181 T5

TABLA 2

Masa AA (g)	Masa AIBN (mg)	Masa precursor (g)	Mn	Ip
1,53	3,47	0,35	345	1,12
3,39	1,81	0,2	770	1,10
3,85	1,15	0,13	1.060	1,25
4,08	0,92	0,10	1.290	1,30

Ejemplo 2.28

Homopolímeros de ácido acrílico

Se preparan varios homopolímeros de ácido acrílico en solución de la forma siguiente.

Se disuelven en un matraz la totalidad del ácido acrílico (AA), el AIBN y el precursor a-(O-etilxantil)propino de etilo en acetona. Las cantidades respectivas de cada ingrediente están resumidas en la tabla 3.

Se lleva la temperatura a 60°C.

La polimerización dura 3 horas.

Se eliminan las trazas de monómero residual y el solvente por evaporación.

Los resultados, obtenidos tras el análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno, están resumidos en la tabla 3.

TABLA 3

Masa AA (g)	Masa AIBN (mg)	Masa precursor (g)	Volumen solvente (ml)	Mn	Ip
5,07	2,93	0,3	8	550	1,10
3,88	1,12	0,12	5	1.170	1,19
4,37	0,63	0,07	5	1.760	1,29
4,56	0,44	0,05	5	1.920	1,27

Ejemplo 2.29

Homopolímero de acrilato de etilo

Se introducen en un matraz:

- 33,2 mg de a-(O-etilxantil)propionato de etilo (1 equivalente),
- 5,01 g de acrilato de etilo (160 equivalentes) y
- 8,2 mg de AIBN.

Se lleva la temperatura a 70°C. La polimerización dura 24 horas.

Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómero residual. Se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno (véase la tabla 9).

ES 2 186 181 T5

Ejemplo 2.30

Homopolímero de acetato de vinilo

5 En tres matraces que contiene cantidades variables de a-(O-etilxantil)propionato de etilo, se introducen 4,3 g de acetato de vinilo y 59,7 mg de peróxido de lauroilo. Se lleva la temperatura a 70°C y la polimerización dura 6 horas. Las cantidades de precursor utilizadas están resumidas en la tabla 4.

10 Se recupera el polímero por evaporación a vacío forzado de las trazas de monómero residual. Los resultados, obtenidos tras el análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno, están resumidos en la tabla 4.

TABLA 4

Masa de precursor (g)	Razón de conversión (%)	Mn	Ip
0,266	64,4	2.100	1,4
0,130	66,6	4.100	1,6
0,068	66,0	7.000	1,9

Ejemplo 2.31

Homopolímero de estireno obtenido en emulsión

30 En un reactor de 1,5 L equipado con un ancla de teflón, se introducen:

- 525 g de agua,
- 35 - 0,2 g de hidrógeno carbonato de sodio y
- 10 g de laurilsulfato de sodio.

40 Se lleva la temperatura a 70°C y se añaden de una sola vez 20 g de estireno y la totalidad del precursor a-(O-etilxantil)propionato de etilo.

Se aumenta luego la temperatura hasta los 85°C y se añaden de una sola vez 0,4 g de persulfato de amonio en solución en 16,13 g de agua.

45 Se realiza entonces una alimentación continua de estireno (180 g) a lo largo de cuatro horas.

Se mantiene la temperatura a 85°C durante 2 horas adicionales.

50 Los resultados, obtenidos tras el análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno, están resumidos en la tabla 5.

TABLA 5

Masa de precursor (g)	Razón de conversión (%)	Mn	Ip
2	88	15.400	1,9
1	90	29.500	1,9

ES 2 186 181 T5

Ejemplo 2.32

Homopolímero de estireno obtenido en emulsión

5 En un reactor de 1,5 L equipado con un ancla de teflón, se introducen:

- 475 g de agua,
- 0,2 g de hidrógeno carbonato de sodio y
- 10 - 10 g de laurilsulfato de sodio.

Se lleva la temperatura a 70°C y se añaden de una sola vez:

- 15 - 20 g de estireno y
- 2 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo.

20 Se aumenta luego la temperatura hasta los 85°C y se añaden de una sola vez 0,4 g de persulfato de amonio en solución en 16,13 g de agua.

Se introducen en el reactor de forma continua y en paralelo:

- 25 - 180 g de estireno a lo largo de 8 horas,
- 0,4 g de persulfato de amonio en 50,4 g de agua a lo largo de 10 horas.

30 Se toman muestras regularmente y se analizan por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. Los resultados obtenidos están resumidos en la tabla 6.

TABLA 6

Tiempo (h)	Razón de conversión (%)	Mn	Ip
1	10,1	2.500	1,8
2	18,6	3.300	1,8
4	39,2	6.250	1,9
6	56,3	8.100	1,9
8	73,3	10.000	1,9
45 24	75,7	10.500	1,9

50 Se observa un aumento lineal de las masas moleculares con la conversión, lo que demuestra el carácter controlado de la polimerización por radicales.

Ejemplo 2.33

Homopolímero de acrilato de etilo

Se prepara una solución que contiene:

- 60 - 17,64 g de acrilato de etilo,
- 0,459 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo y
- 65 - 0,036 g de AIBN.

Se introduce 1 g de esta solución en 7 tubos que servirán para establecer la cinética de polimerización.

ES 2 186 181 T5

Se llevan luego estos tubos a 70°C y se detienen a tiempos diferentes. Para cada tubo, se recupera el polímero por evaporación de las trazas de monómero residual y se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno.

5 En la tabla 7 se reúnen los resultados obtenidos.

TABLA 7

10

Tiempo (min.)	Razón de conversión (%)	Mn	Ip
12	0	1.900	3,4
21	17	4.200	2,5
30	32,3	4.300	2,5
42	43,5	4.800	2,4
53	46,6	4.800	2,5
66	71,4	6.700	1,9
124	80,4	7.100	1,9

15

20

25

Se observa un aumento lineal de las masas moleculares con la conversión, lo que demuestra el carácter controlado de la polimerización por radicales.

30

Ejemplo 2.34

Homopolímero de acetato de vinilo

35

Se prepara una solución que contiene:

- 7,35 g de acetato de vinilo,
- 0,229 g de α -(O-etilxantil)propionato de etilo y
- 0,018 g de AIBN.

40

Se introduce 1 g de esta solución en 4 tubos que servirán para establecer la cinética de polimerización.

45

Se llevan luego estos tubos a 70°C y se detienen a tiempos diferentes. Para cada tubo, se recupera el polímero por evaporación de las trazas de monómero residual y se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno.

En la tabla 8 se reúnen los resultados obtenidos.

50

TABLA 8

55

Tiempo (min.)	Razón de conversión (%)	Mn	Ip
12	0		
28	13,8	1.200	1,4
38	77,8	4.300	1,7
51	83,9	4.300	1,7

60

65

Se observa un aumento lineal de las masas moleculares con la conversión, lo que demuestra el carácter controlado de la polimerización por radicales.

ES 2 186 181 T5

Resultados de los ejemplos 2.1 a 2.24, 2.26 y 2.29

El análisis por G.P.C. de los homopolímeros antes obtenidos permite medir su masa media numérica (Mn). Permite también medir su masa media ponderal (Mp) y, por lo tanto, su índice de polidispersidad (Ip), correspondiente a la razón Mp/Mn.

Sistemáticamente, los cromatogramas G.P.C. son realizados por doble detección: refractometría ("RI") y absorción UV (UV). La longitud de onda de detección UV corresponde al máximo de absorción de la función xantato fijada al extremo de la cadena según la fórmula reivindicada. Se obtiene, para todas las muestras analizadas, una superposición perfecta de los cromatogramas obtenidos por una u otra detección. Este resultado indica una funcionalización de los extremos de las cadenas y constituye una prueba adicional de la supuesta estructura de los polímeros según la invención.

TABLA 9

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Ejemplos	Monómero	Mn	Ip	Razón de conversión
Ej. 2.1	estireno	3.800	2	
Ej. 2.2	estireno	5.200	2,1	
Ej. 2.3	estireno	7.900	2,5	
Ej. 2.4	estireno	3.200	1,8	
Ej. 2.5	estireno	3.300	1,9	
Ej. 2.6	AMe	3.500	1,8	
Ej. 2.7	AMe	3.750	1,7	
Ej. 2.8	AMe	7.300	1,7	
Ej. 2.9	AMe	3.000	1,4	
Ej. 2.10	AEt	3.700	1,6	
Ej. 2.11	AMe	3.500	1,35	
Ej. 2.12	A2EH	6.900	1,5	
Ej. 2.13	AVM	3.200	1,35	
Ej. 2.14	AVM	2.100	1,18	
Ej. 2.15	estireno	6.200	2	
Ej. 2.16	estireno	3.800	1,6	
Ej. 2,17	estireno	4.300	1,9	78
Ej. 2.18	AMe	3.900	1,5	95
Ej. 2.19	estireno	3.400	1,8	77
Ej. 2.20	AMe	3.100	1,6	60
Ej. 2.21	AMe	3.600	1,4	75
Ej. 2.22	AMe	5.100	1,4	90
Ej. 2.23	AMe	4.000	1,7	88
Ej. 2.24	¿AVM?	2.500	1,8	29
Ej. 2.26	AA	6.600	2,3	97
Ej. 2.29	AEt	29.400	1,9	93

ES 2 186 181 T5

Se introducen luego 20 mmol de estireno (2,08 g) en el reactor. Se lleva la temperatura a 110°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (8,52 mg). Esta segunda etapa dura 6 horas, en el curso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 5 - 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas.

10 Se recupera el copolímero obtenido por precipitación en metanol y se analiza por G.P.C., doble detección: refractometría y espectrometría UV. El solvente de la G.P.C. es THF y se dan las masas en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

15 Ejemplo 3.2

Copolímero de bloques p(Est-b-AMe)

En un matraz de 10 ml, se introducen:

- 20 - 1 mmol de *a*-(O-etilxantil)propionato de etilo (0,222 g),
- 20 mmol de estireno (2,08 g) y
- 25 - 1 ml de tolueno.

Se lleva el medio de reacción a 110°C y se introducen 0,025 mmol de peróxido de lauroílo (10,6 mg) en el reactor. Esta primera etapa dura 9 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 30 - 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,
- 35 - 0,01 mmol después de ocho horas.

Se enfría entonces el medio hasta los 80°C y se introducen:

- 40 - 20 mmol de acrilato de metilo (1,72 g) y
- 0,03 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg).

Esta segunda etapa dura 7 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 45 - 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas.

50 Se recupera el polímero obtenido y se analiza como el del ejemplo 3.1. En la tabla 11, se dan los resultados.

55 Ejemplo 3.3

Copolímero de bloques p(Est-b-AMe)

En un matraz de 10 ml, se introducen:

- 60 - 1 mmol de [1-(O-etilxantil)etil]benceno (0,226 g) y
- 20 mmol de estireno (2,08 g).

65 Se lleva la temperatura a 90°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg). Se mantiene la temperatura a 90°C durante 10 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 0,01 mmol después de dos horas,

ES 2 186 181 T5

- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,
- 5 - 0,01 mmol después de ocho horas.

Se enfría entonces el medio hasta los 80°C y se introducen:

- 20 mmol de acrilato de metilo (1,72 g) y
- 10 - 0,02 mmol de peróxido de lauroflo (8,52 mg).

Esta segunda etapa dura 8 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 15 - 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,
- 20 - 0,01 mmol después de siete horas.

Se recupera el polímero obtenido y se analiza como el del ejemplo 3.1. En la tabla 12, se dan los resultados.

25 Ejemplo 3.4

Copolímero de bloques p(Est-b-AMe-b-Est)

30 En un matraz de 10 ml, se introducen:

- 1 mmol de [1-(O-etilxantil)etil]benceno (0,226 g) y
- 20 mmol de estireno (2,08 g).

35 Se lleva la temperatura a 90°C y se añaden 0,03 mmol de peróxido de lauroflo (12,8 mg). Se mantiene la temperatura a 90°C durante 10 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 40 - 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,
- 45 - 0,01 mmol después de ocho horas.

Se enfría entonces el medio hasta los 80°C y se introducen:

- 50 - 20 mmol de acrilato de metilo y
- 0,02 mmol de peróxido de lauroflo.

Esta segunda etapa dura 8 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 55 - 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,
- 60 - 0,01 mmol después de siete horas.

Se lleva de nuevo la temperatura a 90°C y se introducen:

- 65 - 20 mmol de estireno (2,08 g) y
- 0,02 mmol de peróxido de lauroflo.

ES 2 186 181 T5

Esta tercera etapa dura 8 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 1 mmol después de dos horas,
- 1 mmol después de cuatro horas,
- 1 mmol después de seis horas.

Se recupera el polímero obtenido y se analiza como el del ejemplo 3.1. En la tabla 12, se dan los resultados.

Ejemplo 3.5

Copolímero de bloques p(A_{Me}-b-Est)

En un matraz, se introducen:

- 1 mmol de [1-(O-etilxantil)etil]benceno (0,226 g) y
- 20 mmol de acrilato de metilo (1,72 g).

Se lleva la temperatura a 80°C y se añaden 0,02 mmol de peróxido de lauroílo (12,8 mg). Esta primera etapa dura 8 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 1 mmol después de dos horas,
- 1 mmol después de cuatro horas,
- 1 mmol después de seis horas.

Se Aumenta entonces la temperatura hasta los 90°C y se introducen:

- 20 mmol de estireno y
- 0,02 mmol de peróxido de lauroílo.

Esta segunda etapa dura 14 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de cebador:

- 0,01 mmol después de dos horas,
- 0,01 mmol después de cuatro horas,
- 0,01 mmol después de seis horas,
- 0,01 mmol después de ocho horas,
- 0,01 mmol después de diez horas,
- 0,01 mmol después de doce horas.

Se recupera el polímero obtenido y se analiza como el del ejemplo 3.1. En la tabla 12, se dan los resultados.

Ejemplo 3.6

Copolímero de bloques p(A_{Et}-b-A_{VM})

Se introducen en un matraz:

- 1,881 g de acrilato de etilo,
- 0,111 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo y
- 8,6 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

ES 2 186 181 T5

- 9,2 mg después de 2 horas,
- 9,0 mg después de 4 horas.

5 Después de enfriar, se eliminan las trazas de acrilato de etilo residual por evaporación a vacío forzado y se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. Los resultados son los siguientes:

- 10
- razón de conversión: 98,3%,
 - $M_n = 2.800$,
 - $I_p = 1,8$.

15 Se introducen luego 1,853 g de acetato de vinilo y 8,6 mg de peróxido de lauroílo en el matraz. Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 20
- 8,6 mg después de 2 horas,
 - 8,5 mg después de 4 horas.

25 Se eliminan las trazas de acetato de vinilo residual por evaporación a vacío forzado. En la tabla 12, se dan los resultados.

Ejemplo 3.7

Copolímero de bloques p(AEt-b-AtBu)

30

Se introducen en un matraz:

- 35
- 1,881 g de acrilato de etilo,
 - 0,111 g de α -(O-etilxantil)propionato de etilo y
 - 9,0 mg de peróxido de lauroílo.

40 Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 45
- 8,6 mg después de 2 horas,
 - 8,9 mg después de 4 horas.

Después de enfriar, se eliminan las trazas de acrilato de etilo residual por evaporación a vacío forzado y se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- 50
- razón de conversión: 98,6%,
 - $M_n = 2.600$,
 - $I_p = 1,9$.

55 Se introducen luego en el matraz:

- 60
- 2,7467 g de acrilato de terc-butilo y
 - 8,5 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 65
- 8,7 mg después de 2 horas,
 - 8,5 mg después de 4 horas.

ES 2 186 181 T5

Se eliminan las trazas de acrilato de terc-butilo residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

5 Ejemplo 3.8

Copolímero de bloques p(AtBu-b-AVM)

Se introducen en un matraz:

- 10
- 2,737 g de acrilato de terc-butilo,
 - 0,111 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo y
- 15
- 8,7 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 20
- 8,9 mg después de 2 horas,
 - 8,9 mg después de 4 horas.

Después de enfriar, se eliminan las trazas de acrilato de terc-butilo residual por evaporación a vacío forzado y se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- 25
- razón de conversión: 98,3%,
 - Mn = 2.500,
- 30
- Ip = 2,4.

Se introducen luego en el matraz:

- 35
- 1,851 g de acetato de vinilo y
 - 8,5 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 40
- 8,7 mg después de 2 horas,
 - 8,5 mg después de 4 horas.
- 45

Se eliminan las trazas de acetato de vinilo residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

50 Ejemplo 3.9

Copolímero de bloques p(AtBu-b-AEt)

Se introducen en un matraz:

- 55
- 2,737 g de acrilato de terc-butilo,
 - 0,111 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo y
- 60
- 8,4 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 65
- 9,0 mg después de 2 horas,
 - 8,7 mg después de 4 horas.

ES 2 186 181 T5

Después de enfriar, se eliminan las trazas de acrilato de terc-butilo residual por evaporación a vacío forzado y se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- razón de conversión: 98,1%,
- $M_n = 2.500$,
- $I_p = 2,5$.

5

10

Se introducen en el matraz:

- 1,896 g de acrilato de etilo y
- 8,8 mg de peróxido de lauroílo.

15

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 8,7 mg después de 2 horas,
- 8,5 mg después de 4 horas.

20

Se eliminan las trazas de acrilato de etilo residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

25

Ejemplo 3.10

Copolímero de bloques p(AEt-b-Est)

30

Se introducen en un matraz:

- 1,881 g de acrilato de etilo,
- 0,111 g de α -(O-etilxantil)propionato de etilo y
- 8,8 mg de peróxido de lauroílo.

35

40

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 9,0 mg después de 2 horas,
- 8,5 mg después de 4 horas.

45

Después de enfriar, se eliminan las trazas de acrilato de etilo residual por evaporación a vacío forzado y se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- razón de conversión: 97,5%,
- $M_n = 3.000$,
- $I_p = 1,8$.

50

55

Se introducen entonces en el matraz:

- 2,231 g de estireno y
- 9,0 mg de peróxido de lauroílo.

60

Se lleva la temperatura a 115°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 8,7 mg después de 2 horas,
- 9,9 mg después de 4 horas.

65

ES 2 186 181 T5

Se eliminan las trazas de estireno residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

5 Ejemplo 3.11

Copolímero de bloques p(AtBu-b-Est)

Se introducen en un matraz:

- 10
- 2,737 g de acrilato de terc-butilo,
 - 0,111 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo y
- 15
- 9,0 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 20
- 8,5 mg después de 2 horas,
 - 9,6 mg después de 4 horas.

25 Después de enfriar, se eliminan las trazas de acrilato de terc-butilo residual por evaporación a vacío forzado y se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- razón de conversión: 98,4%,
 - Mn = 2.800,
- 30
- Ip = 2,4.

Se introducen entonces en el matraz:

- 35
- 2,246 g de estireno y
 - 8,4 mg de peróxido de lauroílo.

40 Se lleva la temperatura a 115°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 9,2 mg después de 2 horas,
 - 9,2 mg después de 4 horas.
- 45

Se eliminan las trazas de estireno residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

50 Ejemplo 3.12

Copolímero de bloques p(AEt-b-AtBu-b-Est)

Se introducen en un matraz:

- 55
- 2,248 g de estireno,
 - la totalidad del copolímero obtenido en el ejemplo 3.7 y
- 60
- 8,3 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 115°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 65
- 9,0 mg después de 2 horas,
 - 8,5 mg después de 4 horas.

ES 2 186 181 T5

Se eliminan las trazas de estireno residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

5 Ejemplo 3.13

Copolímero de bloques p(Est-b-AEt)

Se introducen en un matraz:

- 10 - 2,224 g de estireno,
- 0,111 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo y
15 - 8,6 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 115°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 20 - 8,7 mg después de 2 horas,
- 8,3 mg después de 4 horas.

Después de enfriar, se eliminan las trazas de estireno residual por evaporación a vacío forzado y se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- 25 - razón de conversión: 98,0%,
- $M_n = 3.500$,
30 - $I_p = 2,2$.

Se introducen entonces en el matraz:

- 35 - 2 ml de tolueno,
- 1,892 g de acrilato de etilo y
- 8,5 mg de peróxido de lauroílo.

40 Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 9,4 mg después de 2 horas,
45 - 9,2 mg después de 4 horas.

Se eliminan las trazas de acrilato de etilo residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

50 Ejemplo 3.14

Copolímero de bloques p(Est-b-AtBu)

Se introducen en un matraz:

- 55 - 2,224 g de estireno,
- 0,111 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo y
60 - 8,6 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 115°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 65 - 8,7 mg después de 2 horas,
- 9,5 mg después de 4 horas.

ES 2 186 181 T5

Después de enfriar, se eliminan las trazas de estireno residual por evaporación a vacío forzado y se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- razón de conversión: 97,2%,

- $M_n = 3.400$,

- $I_p = 2,2$.

Se introducen entonces en el matraz:

- 2 ml de tolueno,

- 2,747 g de acrilato de terc-butilo y

- 9,3 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 8,7 mg después de 2 horas,

- 9,3 mg después de 4 horas.

Se eliminan las trazas de acrilato de terc-butilo residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

Ejemplo 3.15

Copolímero de bloques p(AtBu-b-AEt-b-Est)

Se introducen en un matraz:

- 2 ml de tolueno,

- 2,229 g de estireno,

- la totalidad del copolímero obtenido en el ejemplo 3.9 y

- 9,1 mg de peróxido de lauroílo.

Se lleva la temperatura a 120°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 8,5 mg después de 2 horas,

- 8,5 mg después de 4 horas.

Se eliminan las trazas de estireno residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

Ejemplo 3.16

Copolímeros de bloque pABu-b-APV (APV: alcohol polivinílico)

Estos copolímeros son obtenidos por hidrólisis de sus equivalentes p(ABu-b-AVM).

Se prepara una serie de copolímeros de bloque p(ABu-b-AVM). Todos los copolímeros son obtenidos según el modo operativo general siguiente.

Se introducen en un matraz:

- acrilato de butilo (ABu),

- a-(O-etilxantil)propionato de etilo y

- aproximadamente un tercio de la cantidad global de peróxido de lauroílo necesaria en esta primera etapa.

ES 2 186 181 T5

Se lleva la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan dos adiciones de cebador después de 2 y de 4 horas. Cada una de las adiciones corresponde a aproximadamente un tercio de la cantidad global de peróxido de lauroilo de la primera etapa.

- 5 Se eliminan las trazas de acrilato de butilo residual por evaporación y se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis.

Se añaden entonces al matraz:

10 - acetato de vinilo y

- aproximadamente un tercio de la cantidad global de peróxido de lauroilo necesaria en esta segunda etapa.

15 Se lleva de nuevo la temperatura a 80°C. La polimerización dura 6 horas y se añade el resto del cebador de la misma forma que para la síntesis del primer bloque. Se recupera el copolímero de bloques después de la evaporación de las trazas de acetato de vinilo residual y se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno.

20 En la tabla 11, se resumen las cantidades de los ingredientes utilizados para cada uno de los copolímeros, así como los resultados obtenidos.

TABLA 11

25

Polimerización 1			Homopolímero		Polimerización 2		Polímero de bloque	
Masa ABu (g)	Masa precursor (g)	Masa per-óx. (mg)	Mn	Ip	Masa AVM (g)	Masa per-óx. (mg)	Mn	Ip
13,713	1,126	0,257	2.500	1,6	13,789	0,263	4.500	1,4
13,695	1,125	0,257	2.500	1,6	18.395	0,265	5.300	1,4
19,158	0,791	0,347	3.900	2,0	6,461	0,350	5.600	1,7
19,157	0,798	0,360	3.900	2,0	12.872	0,352	7.200	1,6
19.242	1,568	0,370	2.500	1,6	6,470	0,365	3.200	1,5
19,295	1,568	0,371	2.500	1,7	12.969	0,359	4.100	1,4
6,71	1.067	0,246	1.500	1,4	22,027	0,497	5.900	1,5

60

Se hidrolizan luego los polímeros de bloques obtenidos: se disuelven en metanol al 50% de extracto seco, se añade después una cantidad catalítica de sosa y se lleva el medio de reacción a 60°C durante 1 hora.

65 Se recuperan los copolímeros pABu-b-APV por evaporación del metanol.

ES 2 186 181 T5

Ejemplo 3.17

Copolímero de bloques pAA-b-APV

5 Se obtiene este copolímero por hidrólisis del copolímero correspondiente p(AtBu-b-AVM).

Se introducen en un matraz:

- 10 - 2,737 g de acrilato de terc-butilo,
- 0,111 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo y
- 8,5 mg de peróxido de lauroílo.

15 Se lleva la temperatura a 80°C.

La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 20 - 9,5 mg después de 2 horas,
- 9,8 mg después de 4 horas.

Después de enfriar, se eliminan las trazas de acrilato de terc-butilo residual por evaporación a vacío forzado.

25 Se retira una pequeña fracción del polímero para su análisis por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- razón de conversión: 99,0%,
- 30 - $M_n = 4.300$,
- $I_p = 1,7$.

Se introducen entonces en el matraz:

- 35 - 1,831 g de acetato de vinilo y
- 8,6 mg de peróxido de lauroílo.

40 Se lleva la temperatura a 80°C.

La polimerización dura 6 horas, en el transcurso de las cuales se realizan varias adiciones de peróxido de lauroílo:

- 45 - 9,2 mg después de 2 horas,
- 9,2 mg después de 4 horas.

Se eliminan las trazas de acetato de vinilo residual por evaporación a vacío forzado y se analiza el copolímero obtenido por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

50 El copolímero obtenido es entonces hidrolizado de la forma siguiente.

Se introduce el copolímero en una mezcla de agua/metanol (10 ml/4 ml). Se añaden tres gotas de ácido sulfúrico al 95% de tal forma que se obtenga un pH de 1. Se lleva la temperatura a 70°C. Después de 2 h y 15 min., se añaden 8 ml de metanol y, 5 horas después, tres nuevas gotas de ácido sulfúrico al 95%. Esta primera etapa dura 24 horas y permite transformar el bloque de poliácido de terc-butilo en poliácido acrílico.

60 Se vuelve a llevar luego la temperatura a la ambiente y se elimina el solvente (agua + metanol) por evaporación. Se disuelve de nuevo el residuo seco en 30 ml de metanol y se añade una cantidad catalítica de NaOH. Se lleva de nuevo la temperatura a 70°C, donde se mantiene durante 24 horas.

Se recupera el copolímero de poliácido acrílico/alcohol polivinílico obtenido por evaporación del metanol.

65

ES 2 186 181 T5

Ejemplo 3.18

Copolímero de bloques p(ABu-b-AEt)

5 Se introducen en un reactor provisto de un sistema de agitación:

- 60 g de acetato de isopropilo,
- 90 g de acrilato de butilo y
- 10 - 6,9 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo.

Se lleva la temperatura a 80°C. Se añaden de una vez 0,18 g de AIBN en solución en 5 g de acetato de isopropilo.

15 Quince minutos después, se lleva a cabo una alimentación continua a lo largo de 2 horas de una solución que contiene:

- 180 g de acetato de isopropilo,
- 20 - 274 g de acrilato de butilo y
- 0,5 g de AIBN.

25 Se mantienen la temperatura y la agitación durante 1 h y 45 min. después de finalizar la adición del primer monómero.

Se retira una pequeña fracción del polímero precursor y se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- 30 - $M_n = 7.000$,
- $I_p = 1,9$.

35 Se lleva a cabo entonces una segunda alimentación continua a lo largo de 1 hora. Ésta consiste en una solución que contiene:

- 10 g de acetato de isopropilo,
- 40 - 163 g de acrilato de etilo y
- 0,32 g de AIBN.

45 Se mantienen la temperatura y la agitación todavía durante una hora después de finalizar la adición del segundo monómero.

Se recupera el copolímero final por evaporación del solvente y de las trazas de monómeros residuales y se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

50 Ejemplo 3.19

Copolímero de bloques p(ABu-b-AEt)

55 Se introducen en un reactor provisto de un sistema de agitación:

- 45 g de acetato de isopropilo,
- 75 g de acrilato de butilo y
- 60 - 6,9 g de a-(O-etilxantil)propionato de etilo.

Se lleva la temperatura a 80°C. Se añaden de una vez 0,15 g de AIBN en solución en 5 g de acetato de isopropilo.

65 Veinte minutos después, se lleva a cabo una alimentación continua a lo largo de 1 hora y 30 min. de una solución que contiene:

- 117 g de acetato de isopropilo,

ES 2 186 181 T5

- 175 g de acrilato de butilo y
- 0,35 g de AIBN.

5 Se mantienen la temperatura y la agitación durante 2 h y 10 min. después de finalizar la adición del primer monómero.

Se retira una pequeña fracción del polímero precursor y se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno:

- 10
- Mn = 5.200,
 - Ip = 1,8.

15 Se lleva a cabo entonces una segunda alimentación continua a lo largo de 1 h y 40 min. Ésta consiste en una solución que contiene:

- 20
- 168 g de acetato de isopropilo,
 - 252 g de acrilato de etilo y
 - 0,5 de AIBN.

25 Se mantienen la temperatura y la agitación todavía durante 20 min. después de finalizar la adición del segundo monómero.

Se recupera el copolímero final por evaporación del solvente y de las trazas de monómeros residuales y se analiza por G.P.C. en medio THF y en equivalentes de poliestireno. En la tabla 12, se dan los resultados.

30 *Resultados de los Ejemplos 3.1 a 3.19*

TABLA 12

35

Ejemplos	Monómeros			Mn	Ip	Razón conver- sión
	M1	M2	M3			
Ej. 3.1	AMe	Est	-	4.650	1,6	
Ej. 3.2	Est	AMe	-	4.300	1,7	
45 Ej. 3.3	Est	AMe	-	4.200	1,8	
Ej. 3.4	Est	AMe	Est	6.200	2	
Ej. 3.5	AMe	Est	-	3.750	1,8	
50 Ej. 3.6	AET	AVM	-	5.600	1,4	92,3%
Ej. 3.7	AET	AtBu	-	6.800	1,7	97,8%
55 Ej. 3.8	AtBu	AVM	-	6.900	1,5	83,8%
Ej. 3.9	AtBu	AET	-	7.000	2,0	96,1%

60

65

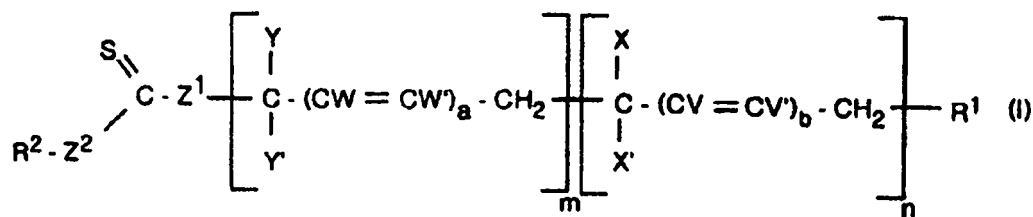
ES 2 186 181 T5

Ej. 3.10	AEt	Est	-	7.600	1,8	98,4%
Ej. 3.11	AtBu	Est	-	8.100	2,9	95,9%
Ej. 3.12	AEt	AtBu	Est	13.00 0	2,4	97,5%
Ej. 3.13	Est	AEt	-	6.200	1,9	>99%
Ej. 3.14	Est	AtBu	-	7.100	1,9	>99%
Ej. 3.15	AtBu	AEt	Est	11.40 0	2,4	>99%
Ej. 3.17	AtBu	AVM	-	7.400	1,4	88%
Ej. 3.18	ABu	AEt	-	8.700	2,2	95%
Ej. 3.19	ABu	AEt	-	10.00 0	2,0	80%

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de polímeros de bloques de fórmula general (I):



donde:

- Z¹ = S;

- Z² = O, ó S;

- R¹ y R² son idénticos o diferentes y representan:

- un grupo (i) alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino eventualmente sustituido, o

- un anillo (ii) carbonado, saturado o no, eventualmente sustituido o aromático, o

- un heterociclo (iii), saturado o no, eventualmente sustituido;

pudiendo estar sustituidos estos grupos y anillos (i), (ii) y (iii) por grupos fenilo sustituidos, grupos aromáticos sustituidos o grupos alcoxicarbonilo o ariloxicarbonilo (-COOR), carboxi (-COOH), aciloxi (-O₂CR), carbamoilo (-CONR₂), ciano (-CN), alquilcarbonilo, alquilarilcarbonilo, arilcarbonilo, arilalquilcarbonilo, ftalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hidroxilo (-OH), amino (-NR₂), halógeno, alilo, epoxi, alcoxi (-OR), S-alquilo, S-arilo, grupos que presentan un carácter hidrófilo o iónico, tales como las sales alcalinas de ácidos carboxílicos, las sales alcalinas de ácido sulfónico, cadenas de polióxido de alquileo (POE, POP) o sustituyentes catiónicos (sales de amonio cuaternario);

representando R un grupo alquilo o arilo;

- una cadena polimérica;

- V, V', W y W' son idénticos o diferentes y representan H, un grupo alquilo o un halógeno;

- X, X', Y e Y', son idénticos o diferentes y representan H, un halógeno o un grupo R³, OR³, OCOR³, NH-COH, OH, NH₂, NHR³, N(R³)₂, (R³)₂N⁺O⁻; NHCOR³, CO₂H, CO₂R³, CN, CONH₂, CONHR³ o CONR³, donde R³ es seleccionado entre grupos alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alqueno u organosililo, eventualmente perfluorados y eventualmente sustituidos por uno o varios grupos carboxilo, epoxi, hidroxilo, alcoxi, amino, halógeno o sulfónico;

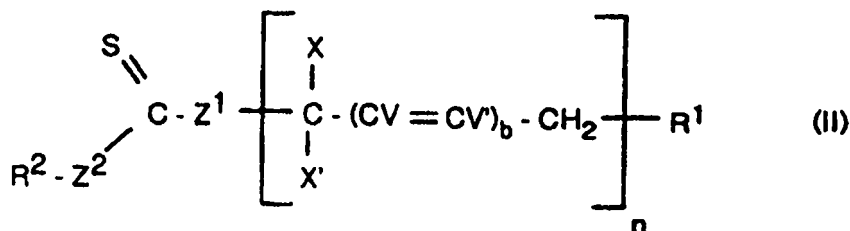
- a y b son idénticos o diferentes y valen 0 ó 1;

- m y n son idénticos o diferentes y son superiores o iguales a 1 y, cuando uno de ellos es superior a 1, los motivos unitarios repetitivos son idénticos o diferentes:

procedimiento en el cual se ponen en contacto:

- un monómero etilénicamente insaturado de fórmula CYY' (=CW-CW')_a = CH₂;

- un compuesto precursor de fórmula general (II):



ES 2 186 181 T5

- un iniciador de la polimerización por radicales.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que el monómero etilénicamente insaturado es seleccionado entre estireno o sus derivados, butadieno, cloropreno, ésteres (met)acrílicos y nitrilos vinílicos.

3. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** por seleccionar el monómero etilénicamente insaturado entre acetato de vinilo, versatato de vinilo y propionato de vinilo.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que R¹ representa:

- un grupo de fórmula CR¹R²R³, donde:

• R¹, R² y R³ representan grupos (i), (ii) o (iii) tales como los definidos anteriormente, o

• R¹ = R² = H y R³ es un grupo arilo, alqueno o alquino;

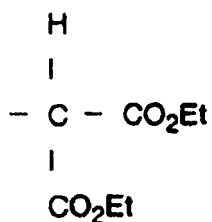
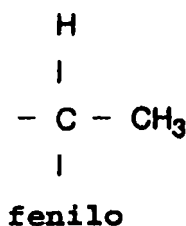
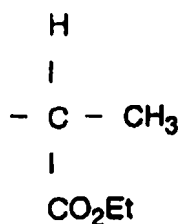
- o un grupo -COR⁴, donde R⁴ representa un grupo(i), (ii) o (iii).

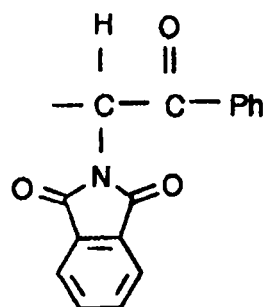
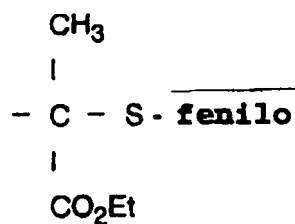
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que R² representa un grupo de fórmula -CH₂R⁵, donde R⁵ representa H o un grupo (i), (ii) o (iii), a excepción de los grupos arilo, alquino y alqueno.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que Z¹ es un átomo de azufre y Z² es un átomo de oxígeno.

7. Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado** por:

- seleccionar R¹ entre los grupos:





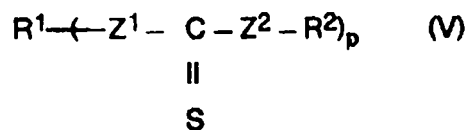
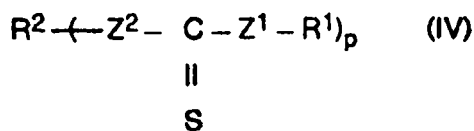
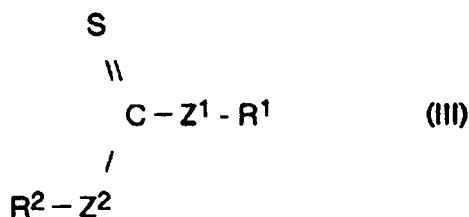
- y ser R² un grupo etilo o fenilo.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por seleccionar los compuestos (II) entre los homopolímeros de estireno (Y' = H, Y = C₆H₅, b = 0), de acrilato de metilo (Y' = H, Y = COOMe, b = 0), de acrilato de etilo (Y' = H, Y = COOEt, b = 0), de acrilato de butilo (Y' = H, Y = COOBu, b = 0), de acrilato de terc-butilo (Y' = H, Y = COOtBu, b = 0), de acetato de vinilo (Y' = H, Y = OCOMe, b = 0) o de ácido acrílico (Y' = H, Y = COOH, b = 0), y para los cuales:

- Z¹ = S, Z² = O, R¹ = CHCH₃(CO₂Et) y R² = Et, o

- Z¹ = S, Z² = O, R¹ = CH(CO₂Et)₂ y R² = Et.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por el hecho de que el compuesto precursor de fórmula general (II) es un polímero y de que dicho polímero es el resultado de la polimerización por radicales de un monómero etilénicamente insaturado de fórmula CXX' (=CV-CV')_b=CH₂, en el curso de la cual dicho monómero entra en contacto con un iniciador de la polimerización por radicales y un compuesto de fórmula general (III), (IV) o (V):



estando p comprendido entre 2 y 10.

ES 2 186 181 T5

10. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** por seleccionar el compuesto (III) entre a-(O-etilxantil)propionato de etilo ($Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$, $R^2 = Et$) y el 1-(O-etilxantil)malonato ($Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CH(CO_2Et)_2$, $R^2 = Et$).

5 11. Procedimiento de preparación de polímeros de bloques, **caracterizado** por repetir al menos una vez la puesta en marcha del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 utilizando:

- monómeros diferentes de la realización precedente y

10 - en lugar del compuesto precursor de fórmula (II), el polímero de bloques producido en la realización precedente.

12. Polímero de bloques susceptible de ser obtenido por el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 ó 11.

15 13. Polímero de bloques según la reivindicación anterior, **caracterizado** por presentar un índice de polidispersidad de a lo sumo 2.

20 14. Polímero de bloques según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizado** por presentar un índice de polidispersidad de a lo sumo 1,5.

15. Polímero de bloques según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** por tener la fórmula general (I), en la cual Z^1 es un átomo de azufre y Z^2 es un átomo de oxígeno.

25 16. Polímero de bloques según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado** por presentar al menos dos bloques poliméricos seleccionados entre las asociaciones siguientes:

- poliestireno/poliacrilato de metilo,

30 - poliestireno/poliacrilato de etilo,

- poliestireno/poliacrilato de terc-butilo,

35 - poliácido de etilo/poliacetato de vinilo,

- poliácido de butilo/poliacetato de vinilo,

40 - poliácido de etilo/poliácido de terc-butilo,

- poliácido de terc-butilo/poliacetato de vinilo,

- poliácido de etilo/poliácido de butilo,

45 - poliácido de butilo/alcohol polivinílico,

- poliácido acrílico/alcohol polivinílico.

17. Polímero de bloques según la reivindicación 16, **caracterizado** por tener la fórmula general (I), donde:

50 - $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CHCH_3(CO_2Et)$ y $R^2 = Et$, o

- $Z^1 = S$, $Z^2 = O$, $R^1 = CH(CO_2Et)_2$ y $R^2 = Et$.

55 18. Polímero susceptible de ser obtenido por el procedimiento que consiste en poner en contacto un monómero etilénicamente insaturado de fórmula $CXX'(=CV-CV')_b=CH_2$, un iniciador de la polimerización por radicales y un compuesto de fórmula (III), (IV) o (V).

19. Polímero según la reivindicación 18, **caracterizado** por presentar un índice de polidispersidad de a lo sumo 2.

60 20. Polímero según la reivindicación 18 ó 19, **caracterizado** por presentar un índice de polidispersidad de a lo sumo 1,5.

21. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, **caracterizado** por tener la fórmula general (II) en la cual Z^1 es un átomo de azufre y Z^2 es un átomo de oxígeno y ser n superior o igual a 6.

65 22. Polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21, **caracterizado** por ser seleccionado entre los polímeros de estireno ($Y' = H$, $Y = C_6H_5$, $b = 0$), de acrilato de metilo ($Y' = H$, $Y = COOMe$, $b = 0$), de acrilato de etilo ($Y' = H$, $Y = COOEt$, $b = 0$), de acrilato de butilo ($Y' = H$, $Y = COOBu$, $b = 0$), de acrilato de terc-butilo ($Y' =$

ES 2 186 181 T5

H, Y = COOtBu, b = 0), de acetato de vinilo (Y' = H, Y = OCOMe, b = 0) o de ácido acrílico (Y' = H, Y = COOH, b = 0), y para los cuales:

5 - Z¹ = S, Z² = O, R¹ = CHCH₃(CO₂Et) y R² = Et, o

- Z¹ = S, Z² = O, R¹ = CH(CO₂Et)₂ y R² = Et.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65