



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 870**

51 Int. Cl.:
C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03706522 .4**

96 Fecha de presentación : **17.02.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1476476**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2004**

54 Título: **Proceso para eliminar un grupo ditio en el extremo de una cadena de polímero.**

30 Prioridad: **19.02.2002 US 358073 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.05.2010

73 Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
26, quai Alphonse Le Gallo
92512 Boulogne Billancourt Cédex, FR

72 Inventor/es: **Adam, Hervé y**
Liu, Wan-Li

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 338 870 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para eliminar un grupo ditio en el extremo de una cadena de polímero.

5 Fundamentos de la invención

La invención se refiere a un proceso para eliminar un grupo ditio comprendido en el extremo de una cadena de polímero.

10 Los grupos ditio, unidos a un compuesto orgánico, generalmente confieren a dicho compuesto un mal olor. El olor se debe al menos en parte a los átomos de azufre. El polímero que contiene grupos ditio generalmente presenta dicho mal olor. A menudo también presentan un color amarillo. Tal olor y color pueden evitar su uso en diferentes campos. El olor también es un aspecto para las personas que manejan estos polímeros.

15 Por otro lado, los grupos ditio son grupos reactivos. Tal reactividad puede evitar el uso de polímeros que comprendan grupos dichos, porque pueden inducir a algunas reacciones secundarias.

Recientemente, se han desarrollado nuevos procesos de polimerización por radicales que implican el uso de agentes de transferencia que comprenden un grupo ditio. Estos procesos son especialmente aptos para fabricar copolímeros aleatorios, de bloques, de estrella, ramificados o dendríticos, y preferentemente copolímeros de di-bloque o de tri-bloque. Estos procesos son muy económicos, y se pueden usar para fabricar un número de polímeros o copolímeros diferentes, que presentan propiedades muy interesantes. Los copolímeros de bloques por ejemplo se pueden usar para numerosos fines. Así, el color, el olor, o la reactividad de los grupos ditio pueden ser un inconveniente para algunos usos.

25 Por lo tanto, existe una necesidad para procesos que permitan eliminar un grupo ditio de los polímeros, o al menos desactivarlo.

La solicitud de Documento de Patente de número 01 11494, presentada en Francia el 5 de Septiembre de 2001, describe como llevar a cabo la pirólisis de un polímero que comprende un grupo Xantato de extremo de cadena, para transformar dicho grupo Xantato en un grupo tiol. La pirólisis se lleva a cabo en diclorobenceno, por encima de su punto de ebullición. Sin embargo, someter a un polímero a tal temperatura puede ser problemático, y puede alterarlo. Por lo tanto es necesario otro proceso.

35 La solicitud de Documento de Patente de número 01 11496, presentada en Francia el 5 de Septiembre de 2001, describe como hacer reaccionar un grupo ditio comprendido en un polímero, con un compuesto orgánico que comprende un átomo de hidrógeno y una fuente de radical-libre.

Se sabe que hidrólizar un polímero que comprende un grupo ditio puede eliminar dicho grupo. La hidrólisis de copolímeros de bloques por ejemplo se describe en la solicitud publicada de Documento de Patente de los EE.UU. de número US-2001-0044498-A1. Sin embargo tal proceso no es apto para algunos polímeros, ya que se puede degradar al mismo polímero. Por ejemplo un proceso de hidrólisis puede hidrolizar a ésteres de unidades del ácido acrílico comprendidas en un polímero, tal como se describe en la solicitud arriba indicada. Por otra parte, mientras que la hidrólisis, llevada a cabo en agua, puede eliminar un grupo ditio, aún puede ser difícil o caro separar los subproductos del grupo ditio del polímero. Por lo tanto, el polímero recuperado puede comprender a dichos subproductos y aún presentar un mal olor y/o color.

Los solicitantes han encontrado un proceso alternativo a los procesos arriba indicados, en concreto un proceso alternativo de hidrólisis en agua, para eliminar un grupo ditio de un polímero. En concreto, las realizaciones del proceso evitan las reacciones indeseadas (hidrólisis) de las unidades comprendidas en el polímero tales como las unidades de los ésteres acrílicos y/o evita las dificultosas etapas de separación para separar el polímero de los subproductos de los grupos ditio, y que tiene como resultado polímeros inodoros y/o incoloros.

La invención también se refiere a un proceso para fabricar un polímero o un copolímero que comprende una etapa de polimerización por radicales activos con un agente de transferencia que comprende un grupo ditio, y una etapa de eliminar dicho grupo, desarrollándose estas dos etapas en un mismo medio de disolvente líquido. Por lo tanto, el proceso según la invención es muy simple. En concreto, las realizaciones de tal proceso permiten unir la eliminación del grupo ditio y la separación del polímero de los subproductos. En tales realizaciones, la invención proporciona un proceso muy simple y rentable para abordar los aspectos del color y/o del olor.

60

Breve resumen de la invención

Los solicitantes han encontrado un nuevo proceso para eliminar los grupos ditio en el extremo de una cadena de polímero. El proceso puede ser una etapa en un proceso para fabricar polímeros o copolímeros, que comprende, antes, una etapa de polimerización.

65

ES 2 338 870 T3

La invención se refiere a un proceso para eliminar un grupo ditio comprendido en el extremo de una cadena de polímero, que comprende la etapa de hacer reaccionar un polímero que comprende un grupo ditio en al menos un extremo de cadena, con un compuesto de amina, diferente a la trietanol amina, en un disolvente orgánico.

5 En un segundo aspecto, la invención se refiere a un proceso para fabricar un polímero o copolímero que comprende las etapas de:

a) polimerizar monómeros por una polimerización por radicales activos que implica un agente de transferencia que comprende un grupo ditio, obtener un polímero o un copolímero que comprende un grupo ditio en al
10 menos un extremo de cadena, llevándose a cabo la polimerización en un disolvente en donde los monómeros y el polímero o copolímero obtenidos son solubles, y

b) en el disolvente de la etapa a), hacer reaccionar al polímero o copolímero con un compuesto de amina, diferente a la trietanol amina, soluble en el disolvente.

15 Por grupo ditio, se entiende un grupo que comprende un grupo de fórmula $-S-(C=S)-$, tal como un grupo Xantato, un grupo ditioéster, un grupo ditiocarbamato, un grupo ditiocarbazato, o un grupo de tioéter-tiona.

20 Por disolvente orgánico, se entiende un disolvente que comprende al menos un átomo de carbono. Así, el disolvente orgánico es diferente del agua pura. Sin embargo el disolvente puede comprender un poco de agua, pero no más del 50% en peso. Es preferentemente un disolvente orgánico puro que no comprenda substancialmente agua.

El polímero es preferentemente un copolímero de bloques, por ejemplo copolímero di-bloque o un copolímero tri-bloque. En una realización preferente, el copolímero de bloques se obtiene por un proceso de polimerización activa que implica un agente de transferencia que comprende un grupo ditio tal como un grupo Xantato, un grupo ditioéster, un grupo ditiocarbamato, un grupo ditiocarbazato, o un grupo tioéter-tiona.

Descripción detallada de la invención

30 Definiciones

En la presente memoria descriptiva, el peso molecular de un polímero, un copolímero, un resto, un injerto, una cadena lateral, un núcleo, una rama, un bloque o una cadena principal se refiere al peso molecular medio de dicho polímero, copolímero, resto, injerto, cadena lateral, núcleo, rama, bloque o cadena principal. El peso molecular medio
35 del polímero o del copolímero se puede medir por cromatografía de permeación de gel (GPC, del inglés Gel Permeation Chromatography). En la presente memoria descriptiva, el peso molecular de un injerto, cadena lateral, núcleo, rama, bloque o cadena principal se refiere al peso molecular calculado a partir de las cantidades de monómeros, polímeros, iniciadores y/o agentes de transferencia usados para fabricar dicho injerto, cadena lateral, núcleo, rama, bloque o
40 cadena principal. La persona habituada en la técnica sabe como calcular estos pesos moleculares. Las relaciones en peso entre bloques se refieren a las relaciones entre las cantidades de los compuestos usados para fabricar dichos restos, considerando una polimerización completa.

Típicamente, el peso molecular M de un bloque, injerto, cadena lateral, rama, núcleo o cadena principal se calcula según la siguiente fórmula:

45

$$M = \sum_i M_i * \frac{n_i}{n_{precursor}}$$

50

en donde M_i es el peso molecular de un monómero i , n_i es el número de moles de un monómero i , y $n_{precursor}$ es el número de moles de un compuesto a la que se unirá la cadena macromolecular del bloque, injerto, cadena lateral, rama, núcleo o cadena principal. Dicho compuesto puede ser un agente de transferencia o un grupo de transferencia, un bloque previo, o un injerto o una cadena lateral reactiva. Si es un bloque previo, el número de moles se puede
55 considerar como el número de moles de un compuesto al que se ha unido la cadena macromolecular de dicho bloque previo, por ejemplo un agente de transferencia o un grupo de transferencia. También se puede obtener por un cálculo a partir de un valor medido del peso molecular de dicho bloque previo. Si dos bloques crecen simultáneamente a partir de un bloque previo, en ambos extremos, el peso molecular calculado según la fórmula de arriba se debería dividir por dos.

60

En la presente memoria descriptiva, se entiende como unidad que deriva de un monómero una unidad que se puede obtener directamente de dicho monómero por polimerización. Así, una unidad que deriva de un éster del ácido acrílico o del ácido metacrílico no abarca una unidad de fórmula $-CH-CH(COOH)-$, $-CH-C(CH_3)(COOH)-$, $-CH-CH(OH)-$,
65 $-CH-C(CH_3)(OH)-$, obtenida por ejemplo por polimerizar un éster del ácido acrílico o del ácido metacrílico, o un acetato de vinilo, y entonces hidrolizarlo. Una unidad que deriva del ácido acrílico o del ácido metacrílico abarca por ejemplo una unidad obtenida por polimerizar un monómero (por ejemplo un acrilato de alquilo o metacrílico) y entonces hacerlo reaccionar (por ejemplo por hidrólisis) para obtener unidades de fórmula $-CH-CH(COOH)-$ o $-CH-$

ES 2 338 870 T3

C(CH₃)(COOH)-. Una unidad que deriva del alcohol vínlico abarca por ejemplo una unidad obtenida por polimerizar un monómero (por ejemplo un vinil éster) y entonces hacerlo reaccionar (por ejemplo por hidrólisis) para obtener unidades de fórmula -CHCH(OH)- o -CH-C(CH₃)(OH)-.

5 El proceso implica hacer reaccionar un polímero con un compuesto de amina en un disolvente orgánico. El polímero comprende un grupo ditio en al menos un extremo de cadena.

10 Por polímero, se entiende un compuesto macromolecular que comprende unidades repetitivas. El polímero puede ser también un homopolímero, un copolímero aleatorio, un copolímero de bloques, un polímero en peine, un polímero en estrella, un polímero ramificado, o un polímero dendrítico. El grupo ditio es generalmente un grupo que ha estado implicado en el proceso de polimerización, tal como un grupo de transferencia, que estaba comprendido en un agente de transferencia. Así, la transferencia comprende un grupo ditio.

15 Los grupos ditio incluyen por ejemplo grupos de fórmula -S-(C=S)-R, en donde R se selecciona del grupo que consiste en:

20 - un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquini-
nilo, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, un grupo arilalquinilo, un
grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, una cadena polimérica,

- un grupo de fórmula -OR^a, en donde R^a se selecciona del grupo que consiste en:

25 - un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alquenilo, un grupo
alquinilo, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, un grupo arilal-
quinilo, un grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, una cadena polimérica,

- un grupo de fórmula -CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e), en donde:

30 - R^b y R^c, que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en un átomo de
hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo, un grupo homociclo de átomos
de carbono, un grupo heterociclo, un grupo -NO₂, un grupo -NCO, un grupo -CN, y grupos de
fórmula -R^f, -SO₃R^f, -OR^f, -SR^f, -NR^fR^g, -OOCR^f, -CONR^fR^g, o -SO₃R^f, en donde R^f y R^g, que
35 son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo
arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, o un grupo arilalquinilo, o

- R^b y R^c son grupos que forman juntos con un átomo de carbono al que están unidos, un grupo
C=O, un grupo C=S, un grupo homociclo de átomos de carbono, o un grupo heterociclo,

40 - R^d y R^e, que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo
alquinilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, o un grupo arilalquinilo, o

- R^d y R^e son grupos que forman juntos una cadena hidrocarbonada que comprende de 2 a 4 átomos
45 de carbono, comprendiendo dicha cadena, opcionalmente un -O-, -S-, o

- grupo NR^h- es un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo
arilalquilo, un grupo arilalquenilo, o un grupo arilalquinilo,

- un grupo de fórmula -NRⁱR^j, en donde:

50 - Rⁱ y R^j, que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo
alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo éster, un grupo arilo, un grupo arilal-
quilo, un grupo arilalquenilo, un grupo arilalquinilo, un grupo cíclico que comprende átomos de
55 carbono, o

- Rⁱ y R^j son grupos que forman juntos una cadena hidrocarbonada que comprende de 2 a 4 átomos
de carbono, comprendiendo dicha cadena, opcionalmente un -O-, -S-, o el grupo -NR^h,

60 en donde R^h es un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo
arilalquilo, un grupo arilalquenilo, o un grupo arilalquinilo, y

- un grupo de fórmula S-C(S)-NR⁴-NR²R³, o -S-C(S)-NR⁴-N=CR⁵R⁶, en donde R², R³, R⁴, R⁵, y R⁶, que
65 son idénticos o diferentes, son átomos de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, opcionalmente sustituido,
o que comprende opcionalmente heteroátomos.

Los grupos ditio preferentes incluyen grupos Xantato, grupos ditioéster, grupos ditiocarbamato, grupos tioéter-
tiona, grupos con un grupo -S-(C=S)-S-, y grupos ditiocarbazatos.

ES 2 338 870 T3

Los polímeros preferentes comprenden unidades que derivan de monómeros etilénicamente-insaturados, por ejemplo monómeros de dieno, o monómeros mono-etilénicamente-insaturados. Los polímeros preferentes comprenden unidades que derivan de monómeros mono-alfa-etilénicamente-insaturados.

5

Ejemplos de monómeros etilénicamente-insaturados incluyen los monómeros de fórmula $CXX'(=CV-CV')_b=CRR'_2$, en donde:

10

- V, y V', que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno,

15

- X, y X', que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo R'', -OR'', -OCOR'', -NHCOH, -OH, -NH₂, -NHR'', -N(R'')₂, H₂N⁺O⁻, (R'')₂N⁺O⁻, -NHCOR'', -CO₂H, -CO₂R'', -CN, -CONH₂, -CONHR'' o CON(R'')₂, en donde R'', que es idéntico o diferente se elige de los grupos alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, alqueno u organosililo, opcionalmente perfluorados y opcionalmente sustituidos con uno o más grupos carboxilo, epoxídico, hidroxilo, alcoxilo, amino, átomo de halógeno o sulfónico,

20

- R y R', que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, siendo preferentemente al menos uno del grupo R y R' un átomo de hidrógeno, y

- b es igual a 0 ó 1.

25

Los monómeros etilénicamente-insaturados preferentes son los polímeros (mono-)alfa-etilénicamente-insaturados, que incluyen:

30

- estireno,

- acrilonitrilo,

- metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, n-butilacrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-propilmetacrilato, n-butilmetacrilato, 2-etil-hexilacrilato y

35

- 2-hidroxietilacrilato,

- alcohol vinílico,

40

- acetato de vinilo,

- vinil pirrolidona,

- (met)acrilato - óxido de polietileno, (es decir ácido met(acrílico) polietoxilado),

45

- monómeros etilénicamente-insaturados que comprenden un grupo fosfato o fosfonato,

- ácidos monocarboxílicos etilénicamente-insaturados, tales como ácido acrílico, o ácido metacrílico,

50

- amidas de monómeros alfa etilénicamente insaturados que comprenden un grupo carboxílico, tal como acrilamida, o metacrilamida,

55

- compuestos etilénicamente insaturados que comprenden un grupo de ácido sulfónico, sales de compuestos etilénicamente insaturados que comprenden un grupo de ácido sulfónico, tal como ácido vinil sulfónico, sales del ácido vinil sulfónico, ácido vinilbenceno sulfónico, sales del ácido vinilbenceno sulfónico, ácido alfa-acrilamidometilpropanosulfónico, sales del ácido alfa-acrilamidometilpropanosulfónico, 2-sulfoetil metacrilato, sales del 2-sulfoetil metacrilato, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), sales del ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, o estirenosulfonato (SS),

60

- dimetilaminoetil (met)acrilato, dimetilaminopropil (met)acrilato, ditertiobutilaminoetil (met)acrilato, dimetilaminometil (met)acrilamida, dimetilaminopropil (met)acrilamida,

- etilenimina, vinilamina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina,

65

- cloruro de trimetilamonio etil (met)acrilato, metil sulfato de trimetilamonio etil (met)acrilato, cloruro de dimetilamonio etil (met)acrilato de bencilo, cloruro de 4-benzoilbencil dimetilamonio etil acrilato, cloruro de trimetil amonio etil (met)acrilamido, cloruro de trimetil amonio propil (met)acrilamido, cloruro del vinilbencil trimetil amonio,

ES 2 338 870 T3

- cloruro de dialildimetil amonio, y/o
- los monómeros mencionados más abajo, designados como hidrófilos, hidrofóbos, catiónicos, aniónicos, y/o neutros, excepto dialquilsiloxano tal como dimetil siloxano.

5

El polímero puede ser un homopolímero que comprende unidades que derivan de los monómeros arriba indicados, un copolímero aleatorio que comprende unidades que derivan de al menos dos de los monómeros arriba indicados, un (co)polímero estrella, ramificado, o dendrítico, o un copolímero de bloques como el descrito más abajo.

10

Según una realización particular, el polímero es un copolímero de bloques que comprende al menos dos bloques, bloque A y bloque B. Es por ejemplo un copolímero di-bloque (bloque A) - (bloque B), un copolímero tri-bloque (bloque A) - (bloque B) - (bloque A), o un copolímero tri-bloque (bloque B) - (bloque A) - (bloque B). El copolímero de bloques es preferentemente un copolímero lineal de bloques. Por lineal se entiende que la disposición de los bloques es lineal. Sin embargo, un bloque puede ser un bloque con una estructura de polímero de peine, es decir que comprende unidades repetitivas que comprenden un resto polimérico (macromonómeros).

15

Preferentemente, al menos un bloque de al menos un bloque comprende unidades que derivan de los monómeros arriba indicados, siendo dicho bloque en sí un homopolímero o un copolímero aleatorio.

20

En una realización particular, los copolímeros de bloques son copolímeros tri-bloque, que comprenden dos bloques laterales y un bloque central, en donde el bloque central es un bloque de poliorganosiloxano, y los bloques laterales son bloques que comprenden unidades que derivan de los monómeros arriba indicados (monómeros etilénicamente-insaturados, preferentemente monómeros alfa-etilénicamente-insaturados, más preferentemente monómeros mono-alfa-etilénicamente insaturados). Tales copolímeros de bloques, y los procesos para su fabricación, se describen por ejemplo en la solicitud del Documento de Patente Internacional de número PCT/FR01/02433, presentada el 25 de Julio de 2001, que se incluye por referencia.

25

En otra realización particular, los copolímeros de bloques son copolímero di-bloque (bloque A) - (bloque B), un copolímero tri-bloque (bloque A) - (bloque B) - (bloque A), o un copolímero tri-bloque (bloque B) - (bloque A) - (bloque B), en donde ambos bloque A y bloque B comprenden unidades que derivan de los monómeros arriba indicados, siendo dichos bloques en si mismos un homopolímero o un copolímero aleatorio. Es más preferente que al menos un bloque seleccionado del bloque A y del bloque B, y más preferentemente ambos, comprendan unidades que derivan de los monómeros mono-alfa-insaturados.

30

El bloque A y el bloque B son diferentes y presentan por ejemplo propiedades diferentes en lo que concierne a una naturaleza hidrófila o hidrófoba, o a una naturaleza neutra o poli-iónica.

35

Por ejemplo el bloque A es un bloque neutro hidrófilo, polianiónico, o policationico y el bloque B es un bloque neutro hidrófobo, o el bloque A es bloque polianiónico o policationico hidrófilo, y el bloque B es un bloque hidrófilo neutro.

40

Las propiedades hidrófilas o hidrófobas de un bloque se refieren a la propiedad que dicho bloque tendría sin el otro bloque(s), es decir, la propiedad de un polímero que consiste en las mismas unidades repetitivas que dicho bloque, con el mismo peso molecular. Por bloque, polímero o copolímero hidrófobo, se entiende que el bloque, polímero o copolímero no forma fases microscópicamente separadas en agua a una concentración de 0,01% y 10% en peso, a una temperatura de 20°C a 30°C. Por bloque, polímero o copolímero hidrófobo se entiende que el bloque, polímero o copolímero forma fases microscópicamente separadas en las mismas condiciones.

45

Los bloques hidrófobos incluyen bloques que comprenden unidades repetitivas que derivan de los monómeros seleccionados del grupo que consiste en:

50

- dialquilsiloxano, tal como dimetil siloxano,
- alquilésteres de un ácido monocarboxílico alfa-etilénicamente-insaturado, preferentemente mono-alfa-etilénicamente insaturado, tales como metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, n-butilacrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-propilmetacrilato, n-butilmetacrilato, y 2-etil-hexil acrilato, 2-etil-hexilmetacrilato, isooctil acrilato, isooctil metacrilato, lauril acrilato, lauril metacrilato,
- vinil versatato,
- acrilonitrilo,
- vinil nitrilos, que comprenden de 3 a 12 átomos de carbono,
- vinilamina amidas, y
- compuestos vinilaromáticos tales como estireno.

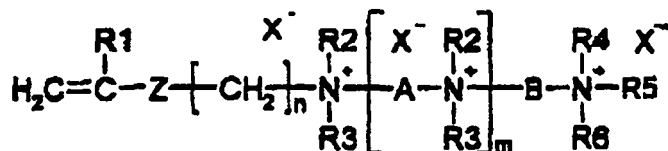
60

65

ES 2 338 870 T3

Los bloques hidrófilos incluyen bloques que comprenden unidades repetitivas que derivan de monómeros seleccionados del grupo que consiste en:

- alcohol vinílico,
- vinil pirrolidona,
- acrilamida, metacrilamida,
- (met)acrilato - óxido de polietileno, (es decir ácido met(acrílico) polietoxilado),
- hidroxialquilésteres de ácidos monocarboxílicos alfa-etilénicamente-insaturados, preferentemente mono-alfa etilénicamente-insaturados, tal como 2-hidroxietilacrilato, y
- hidroxialquilamidas de ácidos monocarboxílicos alfa-etilénicamente-insaturados, preferentemente mono-alfa-etilénicamente-insaturados,
- dimetilaminoetil (met)acrilato, dimetilaminopropil (met)acrilato, ditertiobutilaminoetil (met)acrilato, dimetilaminometil (met)acrilamida, dimetilaminopropil (met)acrilamida;
- etilenimina, vinilamina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina;
- cloruro de trimetilamonio etil (met)acrilato, sulfato de trimetilamonio etil (met)acrilato metil sulfato, cloruro de dimetilamonio etil (met)acrilato de bencilo, cloruro del 4-benzoilbencil dimetilamonio etil acrilato, trimetil amonio etil (met)acrilamido (también llamado cloruro de 2-(acriloxi)etiltrimetilamonio, TMAEAMS), metil sulfato de trimetilamonio etil (met)acrilato (también llamado 2-(acriloxi) etiltrimetilamonio, TMAEAMS), cloruro de trimetil amonio propil (met)acrilamido, cloruro de vinilbencil trimetil amonio,
- cloruro de dialildimetil amonio,
- monómeros con la siguiente fórmula:



en donde

- R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;
- R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆, que son idénticos o diferentes, son grupos alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo de C₁-C₆ lineal o ramificado, preferentemente C₁-C₄;
- m es un número entero de 1 a 10, por ejemplo 1;
- n es un número entero de 1 a 6, preferentemente 2 a 4;
- Z representa un grupo -C(O)O- o -C(O)NH- o un átomo de oxígeno;
- A representa un grupo (CH₂)_p, siendo p un número entero de 1 a 6, preferentemente de 2 a 4;
- B representa una cadena de polimetileno C₂-C₁₂ lineal o ramificada, ventajosamente C₃-C₆, interrumpida opcionalmente por uno o más heteroátomos o heterogrupos, particularmente O ó NH, y opcionalmente sustituida por uno o más grupos hidroxilo o amino, preferentemente grupos hidroxilo;
- X, que son idénticos o diferentes, representa contraiones,
- monómeros alfa-etilénicamente-insaturados, preferentemente mono-alfa-etilénicamente-insaturados, que comprenden un grupo fosfato o fosfonato,
- ácidos monocarboxílicos alfa-etilénicamente-insaturados, preferentemente mono-alfa-etilénicamente-insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico,

ES 2 338 870 T3

- monoalquilésteres de ácidos dicarboxílicos alfa-etilénicamente-insaturados, preferentemente mono-alfa-etilénicamente-insaturados,
- monoalquilamidas de ácidos dicarboxílicos alfa-etilénicamente-insaturados, preferentemente mono-alfa-etilénicamente-insaturados,
- compuestos alfa-etilénicamente insaturados, preferentemente mono-alfa-etilénicamente insaturados que comprenden un grupo de ácido sulfónico, y sales de compuestos alfa-etilénicamente insaturados, preferentemente mono-alfa-etilénicamente insaturados que comprenden un grupo de ácido sulfónico, tal como ácido vinil sulfónico, sales del ácido vinil sulfónico, ácido vinilbenceno sulfónico, sales del ácido vinilbenceno sulfónico, ácido alfa-acrilamidometilpropanosulfónico, sales del ácido alfa-acrilamidometilpropanosulfónico, 2-sulfoetil metacrilato, sales del 2-sulfoetil metacrilato, ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), sales del ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y estirenosulfonato (SS).

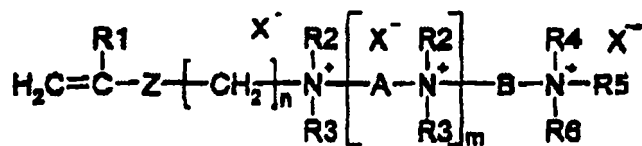
Con respecto a una naturaleza neutra o poli-iónica de un bloque, esta puede depender de las condiciones del pH. Por poli-iónica se entiende que el bloque comprende unidades repetitivas iónicas (aniónicas o catiónicas), o que el bloque comprende unidades repetitivas que pueden ser neutras o iónicas (aniónicas o catiónicas) dependiendo del pH (las unidades son potencialmente iónicas). Una unidad que puede ser neutra o iónica (aniónica o catiónica), dependiendo del pH, se refiere de aquí en adelante como una unidad iónica (aniónica o catiónica), o como una unidad que deriva de un monómero iónico (aniónico o catiónico), que está en una forma neutra o en una forma iónica (aniónica o catiónica).

Ejemplos de bloques policatiónicos son bloques que comprenden unidades que derivan de los monómeros seleccionados del grupo que consiste en:

- aminoalquil (met)acrilatos, aminoalquil (met)acrilamidas,
- monómeros, que incluyen particularmente (met)acrilatos, y derivados de (met)acrilamidas, que comprenden al menos una función amina secundaria, terciaria o cuaternaria, o un grupo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno, una vinilamina o una etilenimina;
- sales de dialildialquil amonio;
- sus mezclas, sus sales, y macromonómeros derivados de los mismos.

Ejemplos de monómeros catiónicos incluyen:

- dimetilaminoetil (met)acrilato, dimetilaminopropil (met)acrilato, ditertiobutilaminoetil (met)acrilato, dimetilaminometil (met)acrilamida, dimetilaminopropil (met)acrilamida;
- etilenimina, vinilamina, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina;
- cloruro de trimetilamonio etil (met)acrilato, metil sulfato de trimetilamonio etil (met)acrilato, cloruro de dimetilamonio etil (met)acrilato de bencilo, cloruro de 4-benzoilbencil dimetilamonio etil acrilato, trimetil amonio etil (met)acrilamido (también llamado cloruro de 2-(acriloxi)etiltrimetilamonio, TMAEAMS), metil sulfato de trimetilamonio etil (met)acrilato (también llamado 2-(acriloxi)etiltrimetilamonio, TMAEAMS), cloruro de trimetil amonio propil (met)acrilamido, cloruro de vinilbencil trimetil amonio,
- cloruro de dialildimetil amonio,
- monómeros con la siguiente fórmula:



en donde

- R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo o etilo;

ES 2 338 870 T3

- R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆, que son idénticos o diferentes, son grupos alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo de C₁-C₆ lineal o ramificado, preferentemente C₁-C₄;
- m es un número entero de 1 a 10, por ejemplo 1;
- n es un número entero de 1 a 6, preferentemente 2 a 4;
- Z representa un grupo -C(O)O- o -C(O)NH- o un átomo de oxígeno;
- A representa un grupo (CH₂)_p, siendo p un número entero de 1 a 6, preferentemente de 2 a 4;
- B representa una cadena de polimetileno C₂-C₁₂ lineal o ramificada, ventajosamente C₃-C₆, interrumpida opcionalmente por uno o más heteroátomos o heterogrupos, particularmente O ó NH, y opcionalmente sustituida por uno o más grupos hidroxilo o amino, preferentemente grupos hidroxilo;
- X, que son idénticos o diferentes, representa contraiones, y
- sus mezclas, y macromonómeros que derivan de los mismos.

Ejemplos de bloques polianiónicos incluyen bloques que comprenden unidades que derivan de monómeros seleccionados del grupo que consiste en:

- monómeros alfa-etilénicamente-insaturados que comprenden un grupo fosfato o fosfonato,
- ácidos monocarboxílicos alfa-etilénicamente-insaturados,
- monoalquilésteres de ácidos dicarboxílicos alfa-etilénicamente-insaturados,
- monoalquilamidas de ácidos dicarboxílicos alfa-etilénicamente-insaturados,
- compuestos alfa-etilénicamente-insaturados que comprenden un grupo ácido sulfónico, y sales de compuestos alfa-etilénicamente-insaturados que comprenden un grupo ácido sulfónico.

Bloques aniónicos preferentes incluyen bloques que comprenden unidades que derivan de al menos un monómero aniónico seleccionado del grupo que consiste en:

- ácido acrílico, ácido metacrílico,
- ácido vinil sulfónico, sales del ácido vinil sulfónico,
- ácido vinilbenceno sulfónico, sales del ácido vinilbenceno sulfónico,
- ácido alfa-acrilamidometilpropanosulfónico, sales del ácido alfa-acrilamidometilpropanosulfónico,
- 2-sulfoetil metacrilato, sales del 2-sulfoetil metacrilato,
- ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), sales del ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y
- estirenosulfonato (SS).

Ejemplos de bloques neutros incluyen bloques que comprenden unidades que derivan de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en:

- acrilamida, metacrilamida,
- amidas de ácidos monocarboxílicos alfa-etilénicamente-insaturados, preferentemente mono-alfa-etilénicamente-insaturados,
- ésteres de un ácido monocarboxílico alfa-etilénicamente-insaturado, preferentemente mono-alfa-etilénicamente insaturado, por ejemplo alquil ésteres tales como metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, n-butilacrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-propilmetacrilato, n-butilmetacrilato, 2-etil-hexil acrilato, o hidroxialquil ésteres tales como 2-hidroxietilacrilato,
- (met)acrilatos de óxido de polietileno y/o polipropileno (es decir, ácido (met)acrílico polietoxilado y/o polipropoxilado),

ES 2 338 870 T3

- alcohol vinílico,
- vinil pirrolidona,
- 5 - acetato de vinilo, vinil Versatato,
- vinil nitrilos, preferentemente que comprenden de 3 a 12 átomos de carbono,
- acrilonitrilo,
- 10 - vinilamina amidas,
- compuestos vinil aromáticos tales como estireno, y
- 15 - sus mezclas.

Polímeros que comprenden un grupo ditio en al menos un extremo de cadena, se obtienen generalmente por un proceso de polimerización de radical-libre activo o controlado. Tal proceso comprende la etapa de:

- 20 a) polimerizar los monómeros por una polimerización de radicales activos que implica un agente de transferencia que comprende un grupo ditio, para obtener un polímero o un copolímero que comprende un grupo ditio en al menos un extremo de cadena.

25 El polímero que comprende un grupo ditio en al menos un extremo de cadena, entonces se hace reaccionar (etapa b)) con un compuesto de amina, diferente de la trietanol amina, en un disolvente orgánico, según la invención.

30 Ejemplos de monómeros son los monómeros etilénicamente-insaturados, preferentemente monómeros mono-alfa-etilénicamente-insaturados, anteriormente mencionados. Según este proceso los copolímeros de bloques se pueden obtener por un proceso que comprende las etapas de:

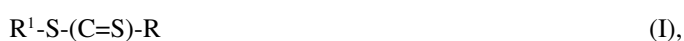
- 1a) como una primera etapa, la reacción (polimerización) para obtener un primer bloque:
- 35 - al menos un monómero etilénicamente-insaturado, preferentemente un monómero mono-alfa etilénicamente-insaturado,
 - al menos una fuente de radicales libres, y
 - 40 - el agente de transferencia
- 2a) como una o más etapa(s) adicional(es), repetir la etapa 1a) al menos una vez, para obtener un copolímero de bloques que comprende el primer bloque y uno o más bloque(s) adicional(es), con:
- 45 - usar monómeros diferentes de la realización precedente, y
 - en lugar hacer reaccionar al agente de transferencia, hacer reaccionar al polímero o copolímero de bloques resultante de la etapa precedente, y
 - 50 - opcionalmente no usar la fuente adicional de radicales libres, o usar una fuente diferente de radicales libres.

Este proceso es especialmente adecuado para fabricar copolímeros de bloques, en donde los bloques comprenden unidades que derivan de monómeros mono-alfa-etilénicamente-insaturados.

55 La polimerización se puede llevar a cabo según un proceso de polimerización de látex, que implica una emulsión de monómeros hidrófobos en agua. También se puede llevar a cabo según un proceso en bruto, o neto, sin ningún disolvente o separación de fases. Según un proceso ventajoso, la polimerización se lleva a cabo en disolución, en un disolvente de polimerización en donde los monómeros y el polímero obtenidos son solubles. El disolvente de polimerización y el disolvente orgánico en donde se desarrolla la reacción con el compuesto de amina son preferentemente el mismo. Según este proceso preferente, el compuesto de amina se añade al polímero en el disolvente después de que la polimerización se haya completado (etapa b)).

65 Los agentes de transferencia que se pueden usar incluyen compuestos que comprenden un grupo Xantato, un grupo ditioéster, un grupo ditiocarbamato, un grupo tioéster-tiona, o un grupo trithiocarbonato.

El agente de transferencia es preferentemente de la siguiente fórmula (I):



ES 2 338 870 T3

en donde:

- R^1 es

- 5 - un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino, opcionalmente sustituido,
- un anillo carbonoso, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o aromático, o
- 10 - un heterociclo, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o una cadena de polímero, y

- R se selecciona del grupo que consiste en:

- 15 - un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueno, un grupo arilalquino, un grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, una cadena polimérica,

- un grupo de fórmula $-OR^a$, en donde R^a se selecciona del grupo que consiste en:

- 20 - un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueno, un grupo arilalquino, un grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, una cadena polimérica,

- un grupo de fórmula $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$, en donde:

- 25 - R^b y R^c , que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo, un grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, un grupo $-NO_2$, un grupo $-NCO$, un grupo $-CN$, y grupos de fórmula $-R^f$, $-SO_3R^f$, $-OR^f$, $-SR^f$, $-NR^fR^g$, $-OOCR^f$, $-CONR^fR^g$, o $-SO_3R^f$, en donde R^f y R^g , que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueno, o un grupo arilalquino, o

- 30 - R^b y R^c son grupos que forman juntos con un átomo de carbono al que están unidos, un grupo $C=O$, un grupo $C=S$, un grupo homociclo de átomos de carbono, o un grupo heterociclo,

- 35 - R^d y R^e , que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueno, o un grupo arilalquino, o

- 40 - R^d y R^e son grupos que forman juntos una cadena hidrocarbonada que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, comprendiendo dicha cadena, opcionalmente un $-O-$, $-S-$, o

- 45 - el grupo NR^h- , en donde R^h es un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueno, o un grupo arilalquino,

- un grupo de fórmula $-NR^iR^j$, en donde:

- 50 - R^i y R^j , que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo acilo, un grupo éster, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueno, un grupo arilalquino, un grupo cíclico que comprende átomos de carbono, o

- R^i y R^j son grupos que forman juntos una cadena hidrocarbonada que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, comprendiendo dicha cadena, opcionalmente un $-O-$, $-S-$, o

- 55 - grupo NR^h- , en donde R^h es un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alquino, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueno, o un grupo arilalquino

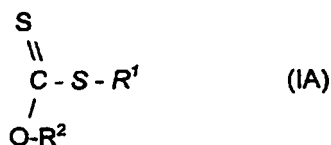
- 60 - un grupo de fórmula $S-C(S)-NR^4-NR^2R^3$, o $-S-C(S)-NR^4-N=CR^5R^6$, en donde R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , y R^6 , que son idénticos o diferentes, son átomos de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, opcionalmente sustituido, que comprende opcionalmente heteroátomos.

65

ES 2 338 870 T3

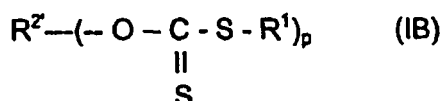
El agente de transferencia se selecciona por ejemplo del grupo que consiste en agentes de transferencia de las siguientes fórmulas (IA), (IB), (IC):

5



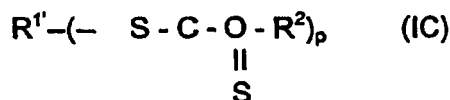
10

15



20

25



30

en donde:

35

- R² y R^{2'}, que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, un grupo arilalquinilo, un grupo homociclo de átomos de carbono, o un grupo heterociclo,

40

- R¹ y R^{1'}, que son idénticos o diferentes son:

- un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino, opcionalmente sustituido,

- un anillo carbonoso, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o aromático, o

45

- un heterociclo, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o una cadena de polímero, y

- p está entre 2 y 10.

50

Las fuentes de radicales que son conocidas por alguien experto en la técnica, son e incluyen por ejemplo azo-bis-isobutilnitrilo (AIBN).

55

El proceso según la invención es especialmente útil para polímeros que comprenden unidades que son sensibles a las condiciones de la hidrólisis, tales como unidades que derivan del acetato de vinilo, y de los ésteres del ácido (met)acrílico, por ejemplo metilacrilato, etilacrilato, n-propilacrilato, n-butilacrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-propilmetacrilato, n-butilmetacrilato, 2-etil-hexil acrilato y 2-hidroxiethylacrilato. Estas unidades pueden ser unidades de un homopolímero, un copolímero aleatorio o de un bloque de un copolímero de bloques. Pueden estar comprendidos por ejemplo en el bloque B de los copolímeros de di-bloque o de tri-bloque arriba indicados. Así, el bloque B comprende preferentemente unidades que derivan de los ésteres del ácido (met)acrílico (ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico). El proceso según la invención evita la hidrólisis de estas unidades cuando no se destina a alterarlas, mientras que permite la eliminación del grupo ditió.

60

65

El polímero comprende unidades repetitivas que comprenden un protón lábil, estando el protón unido a dicha unidad en el disolvente, y estando separado cuando se añade un compuesto básico al disolvente, comprendiendo dicho proceso de introducir un compuesto básico en el disolvente. El protón lábil por ejemplo está comprendido en un grupo ácido débil, tal como un grupo carboxílico -COOH, o en un grupo sulfónico -SO₃H. Las unidades que comprenden un protón lábil incluyen unidades que derivan del ácido acrílico o del ácido metacrílico.

ES 2 338 870 T3

La cantidad de compuesto básico, en equivalente molar de base, es preferentemente mayor que o igual a la cantidad de protones lábiles comprendidos en el polímero. Los compuestos básicos aptos incluyen cualquier compuesto de base fuerte, que sean preferentemente solubles en el disolvente orgánico, por ejemplo sales de hidróxido.

5 En una realización preferente, el compuesto de amina es un compuesto básico. En esta realización, no se añade el compuesto básico adicional, con excepción del compuesto de amina. Ejemplos de compuestos de amina básicos incluyen amoníaco, y sales de un amonio cuaternario y de un anión básico, tales como hidróxido de amonio. Según esta realización, la cantidad de compuesto de amina es mayor que o igual a, en equivalente molar de amina, a la cantidad de grupos ditio, y mayor que o igual a, en equivalente molar de base, la cantidad de protones lábiles en el
10 polímero.

Es preferente que el polímero no sea soluble en el disolvente cuando se separan los protones, por ejemplo en presencia de un compuesto de amina tal como un compuesto de amina básico. En estas condiciones el polímero puede precipitar, y facilita separar el polímero y los subproductos indeseados de la reacción de los grupos ditio que son
15 solubles en el disolvente. Estos subproductos permanecen en el disolvente. El polímero se puede entonces recuperar en una forma sólida, libre del subproducto coloreado y/o oloroso. El proceso según la realización preferente es así particularmente simple y útil.

Las unidades que comprenden un protón lábil, estando el protón unido a dicha unidad en el disolvente, y estado
20 separado en presencia del compuesto de amina, pueden ser unidades de un homopolímero, un copolímero aleatorio o de un bloque de un copolímero de bloques. Pueden estar comprendidas por ejemplo en el bloque A de los copolímeros de di-bloque o de tri-bloque arriba indicados. El bloque A comprende así ventajosamente las unidades que derivan del ácido met(acrílico).

25 Además se menciona que se pueden combinar la realización en donde el polímero comprende unidades sensibles a la hidrólisis y la realización en donde el polímero comprende unidades que comprenden un protón lábil. El polímero puede ser por ejemplo un copolímero aleatorio que comprende ambos tipos de unidad, o un copolímero de bloques en donde los diferentes bloques comprenden diferentes tipos de unidad. El polímero es así preferentemente un copolímero de bloques en donde el bloque A comprende las unidades que derivan del ácido acrílico o del ácido metacrílico, y el
30 bloque B comprende las unidades que derivan de los monómeros del (met)acrilato, tales como acrilato de butilo o metacrilato de metilo.

El compuesto de amina es diferente de la trietanol amina. Es ventajosamente soluble en el disolvente orgánico, así como en el polímero. Los compuestos de amina preferentes incluyen amoníaco y compuestos de amina inorgánicos,
35 tales como sales de amonio.

La cantidad de amina que se usa, en equivalente molar de amina, es preferentemente mayor que la cantidad de grupos ditio del polímero.

40 Según una realización preferente, especialmente útil para polímeros que comprenden protones lábiles, el compuesto de amina es un compuesto básico, tal como amoníaco, o hidróxido de amonio. Según esta realización, la cantidad de compuesto de amina es mayor que o igual a, en equivalente molar de amina, a la cantidad de grupos ditio, y mayor que o igual a, en equivalente molar de base, la cantidad de protones lábiles en el polímero. El polímero puede precipitar en presencia de tal compuesto de amina. Así, según esta realización, como los subproductos de la reacción ditio son solu-
45 bles en el disolvente, los subproductos indeseados permanecen en el disolvente, mientras que el polímero precipitado está substancialmente libre de dichos subproductos.

El disolvente es un disolvente orgánico que comprende al menos un átomo de carbono. El polímero es preferente-
50 mente soluble en el disolvente, desarrollándose la reacción en las condiciones de la disolución. También es preferente que el compuesto de amina sea soluble en el disolvente. Así se prefieren los disolventes polares.

Ejemplos de disolvente orgánico polar adecuado incluyen etanol y tetrahidrofurano (THF). El disolvente preferente-
55 mente consiste esencialmente en tetrahidrofurano o etanol substancialmente puro. Los subproductos de la reacción son generalmente solubles en estos disolventes y permanecen disueltos en ellos. Así, según la realización en donde el polímero precipita, los subproductos indeseados permanecen en el disolvente, mientras que el polímero precipitado está substancialmente libre de dichos subproductos coloreados y olorosos.

La reacción del polímero y de los compuestos de amina, en el disolvente, se lleva a cabo preferentemente en
60 condiciones de temperatura suave, sin agua, preferentemente entre 21°C y 80°C. Tales temperaturas evitan cualquier alteración del polímero, por ejemplo por la reacción de hidrólisis.

A continuación, se presentan ejemplos de la invención.

65

ES 2 338 870 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

5 *Síntesis de un copolímero di-bloque $p(BA)_{1000}$ - b - $p(AA)_{4000}$ - (ácido poliacrílico de bloques de polibutilacrilato)*

Etapa 1

Síntesis de un Monobloque $P(BA)_{1000}$ - X

10

Ingredientes:

15	Etanol	23,00 g
	Acrilato de Butilo	8,00 g
	Xantato A (O-etilditiocarbamato)	1,664 g
20	AIBN (Azo-bis-isobutilnitrilo)	0,263 g

Procedimiento:

25 Los ingredientes anteriormente mencionados se cargan en un matraz de polimerización de 250 ml con un agitador de barra magnética. Después de sellar la tapa con una junta de caucho, se hace burbujear nitrógeno seco a través del contenido durante 20 minutos, entonces se calienta a 60°C y se mantiene en esta temperatura durante 20 horas. Se extrae una pequeña cantidad de muestra para comprobar la conversión. El contenido en sólidos es 30,2%.

30

Etapa 2

Síntesis de un copolímero di-bloque $p(BA)_{1000}$ - b - $p(AA)_{4000}$ - X

Ingredientes:

35	Etanol	75,00 g
	Acido Acrílico	32,00 g
40	AIBN (Azo-bis-isobutilnitrilo)	0,263 g

Procedimiento:

45 Los ingredientes anteriormente mencionados se cargan en un matraz seco y se hace burbujear nitrógeno seco a través del contenido durante 20 minutos. Entonces, se transfieren al matraz de polimerización de la etapa 1 por una aguja doble-inclinada. Después de que se completa la introducción de la alimentación, se mantiene la mezcla de reacción a 60°C durante otras 20 horas. La conversión se comprueba por el contenido en sólidos. El contenido en sólidos es 30%.

50

Etapa 3

Eliminación del grupo Xantato X para obtener un di-bloque $p(BA)_{1000}$ - b - $P(AA)_{4000}$

55

Ingredientes:

	Disolución del copolímero de di-bloque obtenido en la	40 g
60	etapa 2	
	Hidróxido de Amonio (28%)	57,25 g

Procedimientos:

65

Se colocan 40 gramos de la solución del copolímero di-bloque (30% de contenido en sólidos) en un matraz de fondo redondeado de 250 ml con un agitador mecánico y un embudo de decantación. Se añaden de forma gradual

ES 2 338 870 T3

57,25 gramos de hidróxido de amonio (28%) desde el embudo de decantación al matraz agitado. El polímero comienza a precipitar de la disolución. Después de agitar durante 4 horas, se elimina el sobrenadante y el polímero precipitado se lava dos veces con una pequeña cantidad del etanol. El polímero aislado se seca a vacío durante la noche a 60°C. Un análisis ¹³C-NMR antes y después de la etapa 3 muestra una descomposición del grupo ditio y nada de hidrólisis del segmento del acrilato de butilo del copolímero di-bloque. Es blanco, y no huele mal.

Ejemplo 2

10 *Síntesis de un copolímero aleatorio p[(BA)₁₀₀₀-(AA)₄₀₀₀]*

Etapa 1

15 *Síntesis de un copolímero aleatorio p[(BA)₁₀₀₀-(AA)₄₀₀₀]-X*

Ingredientes:

20	Etanol	98,00 g
	Acrilato de Butilo	8,00 g
	Acido Acrílico	32,00 g
25	Xantato A (O-etilditiocarbamato)	1,664 g
	AIBN (Azo-bis-isobutilnitrilo)	0,526 g

Procedimiento:

30 Los ingredientes anteriormente mencionados se cargan en un matraz de polimerización de 250 ml con un agitador de barra magnética. Después de sellar la tapa con una junta de caucho, se hace burbujear nitrógeno seco a través del contenido durante 20 minutos, entonces se calienta a 60°C y se mantiene en esta temperatura durante 20 horas. Se extrae una pequeña cantidad de muestra para comprobar la conversión. El contenido en sólidos es 30%.

Etapa 2

40 *Eliminación del grupo Xantato X para obtener un aleatorio p[(BA)₁₀₀₀-(AA)₄₀₀₀]*

Ingredientes:

45	Disolución del copolímero aleatorio obtenido en la 40 g	
	etapa 1	
	Hidróxido de Amonio (28%)	57,25 g

Procedimiento:

50 Se colocan 40 gramos de la solución del copolímero aleatorio (30% de contenido en sólidos) en un matraz de fondo redondeado de 250 ml con un agitador mecánico y un embudo de decantación. Se añaden de forma gradual 57,25 gramos de hidróxido de amonio (28%) desde el embudo de decantación al matraz agitado. El polímero comienza a precipitar de la disolución. Después de agitar durante 4 horas, se elimina el sobrenadante y el polímero precipitado se lava dos veces con una pequeña cantidad del etanol. El polímero aislado se seca a vacío durante la noche a 60°C. Un análisis ¹³C-NMR antes y después de la etapa 3 muestra una descomposición del grupo ditio y nada de hidrólisis de las unidades de acrilato de butilo del copolímero aleatorio.

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para eliminar un grupo ditio que tiene un grupo de fórmula $-S-(C=S)-$, comprendido en el extremo de una cadena de polímero, que comprende la etapa de hacer reaccionar un polímero que comprende un grupo ditio en al menos un extremo de cadena, con un compuesto de amina, diferente de la trietanol amina, en un disolvente orgánico, en donde el polímero comprende unidades repetidas que comprenden un protón lábil, estando el protón unido a dicha unidad en el disolvente y estando no unido cuando el compuesto de amina se añade al disolvente, comprendiendo dicho proceso de introducir el compuesto de amina en el disolvente.
- 10 2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el compuesto de amina es un compuesto de amina inorgánico.
3. Un proceso según la reivindicación 2, en donde el compuesto de amina es amoníaco, o una sal de amonio.
- 15 4. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el disolvente es un disolvente polar, siendo el polímero soluble en el disolvente, y siendo el compuesto de amina soluble en el disolvente.
5. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el compuesto de amina es hidróxido de amonio.
- 20 6. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el polímero no es soluble en el disolvente cuando el protón está separado.
7. Un proceso según la reivindicación 6, en donde el polímero precipita en presencia del compuesto de amina.
- 25 8. Un proceso según la reivindicación 7, en donde los subproductos de la reacción ditio que comprenden al grupo ditio son solubles en el disolvente, no precipitan con el polímero, y permanecen en el disolvente.
9. Un proceso según la reivindicación 8, que además comprende las etapas de separar el polímero precipitado del disolvente y de recuperar el polímero en una forma sólida.
- 30 10. Un proceso según la reivindicación 1, en donde las unidades repetitivas que comprenden un protón lábil son unidades de ácido (met)acrílico.
11. Un proceso según la reivindicación 1, en donde la cantidad de amina, en equivalente molar de amina, es mayor que o igual a la cantidad de grupos ditio, y la cantidad de compuesto básico, en equivalente molar de base, es mayor que o igual a la cantidad de protones lábiles en el polímero.
- 35 12. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el polímero es un copolímero de bloques que comprende al menos dos bloques, bloque A y bloque B, en donde el bloque A comprende las unidades que derivan del ácido (met)acrílico.
- 40 13. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el polímero es un copolímero de bloques que comprende al menos dos bloques, bloque A y bloque B, en donde el bloque B comprende unidades que derivan de los ésteres del ácido (met)acrílico.
- 45 14. Un proceso según la reivindicación 7, en donde el polímero es un copolímero di-bloque (bloque A) - (bloque B), un copolímero tri-bloque (bloque A) - (bloque B) - (bloque A), o copolímero un tri-bloque (bloque B) - (bloque A) - (bloque B), en donde el bloque A comprende unidades que derivan del ácido (met)acrílico, y el bloque B comprende unidades que derivan de los ésteres del ácido (met)acrílico.
- 50 15. Un proceso según la reivindicación 14, en donde la reacción se lleva a cabo en un disolvente polar, siendo el polímero soluble en el disolvente, siendo el compuesto de amina amoníaco o una sal de amonio soluble en el disolvente.
- 55 16. Un proceso según la reivindicación 15, en donde el disolvente comprende etanol o tetrahidrofurano.
17. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el grupo ditio es un grupo de fórmula $-S-(C=S)-R$, en donde R se selecciona del grupo que consiste en:
- 60 - un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquini-
nilo, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, un grupo arilalquinilo, un
grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, una cadena polimérica,
- un grupo de fórmula $-OR^a$, en donde R^a se selecciona del grupo que consiste en:
- 65 - un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alquenilo, un grupo
alquini-
nilo, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, un grupo arilal-
quinilo, un grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, una cadena polimérica,

ES 2 338 870 T3

- un grupo de fórmula $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$, en donde:

- R^b y R^c , que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo, un grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, un grupo $-NO_2$, un grupo $-NCO$, un grupo $-CN$, y grupos de fórmula $-R^f$, $-SO_3R^f$, $-OR^f$, $-SR^f$,

- NR^fR^g , $-OOCR^f$, $-CONR^fR^g$, o $-SO_3R^f$, en donde R^f y R^g , que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, o un grupo arilalquinilo, o

- R^b y R^c son grupos que forman juntos con un átomo de carbono al que están unidos, un grupo $C=O$, un grupo $C=S$, un grupo homociclo de átomos de carbono, o un grupo heterociclo,

- R^d y R^e , que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, o un grupo arilalquinilo, o

- R^d y R^e son grupos que forman juntos una cadena hidrocarbonada que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, comprendiendo dicha cadena, opcionalmente $-O-$, $-S-$, o

- grupo NR^h- , en donde R^h es un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, o un grupo arilalquinilo,

- un grupo de fórmula $-NR^iR^j$, en donde:

- R^i y R^j , que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo éster, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, un grupo arilalquinilo, un grupo cíclico que comprende átomos de carbono, o

- R^i y R^j son grupos que forman juntos una cadena hidrocarbonada que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, comprendiendo dicha cadena, opcionalmente un $-O-$, $-S-$, o un grupo $-NR^h$, en donde R^h es un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, o un grupo arilalquinilo, y

- un grupo de fórmula $-S-C(S)-NR^4-NR^2R^3$, o $-S-C(S)-NR^4-N=CR^5R^6$, en donde R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , y R^6 , que son idénticos o diferentes, son átomos de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, opcionalmente sustituido, o que comprende opcionalmente heteroátomos.

18. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el grupo ditio se selecciona del grupo que consiste en grupos Xantato, grupos ditioéster, grupos ditiocarbamato, grupos tioéter-tiona, grupos que tienen grupos $-S-(C=S)-S-$, y grupos ditiocarbazatos.

19. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el polímero se obtiene por un proceso que comprende las etapas de:

a) polimerizar monómeros mediante una polimerización de radicales activos que implica a un agente de transferencia que comprende un grupo ditio, para obtener un polímero o un copolímero que comprende un grupo ditio en al menos un extremo de cadena, y

b) hacer reaccionar al polímero que comprende un grupo ditio en al menos un extremo de cadena, con un compuesto de amina, diferente a la trietanol amina, en un disolvente orgánico.

20. Un proceso según la reivindicación 19, en donde la polimerización se lleva a cabo en un disolvente de polimerización en donde son solubles los monómeros y el polímero.

21. Un proceso según la reivindicación 19, en donde el disolvente orgánico y el disolvente de la polimerización son el mismo.

22. Un proceso según la reivindicación 19, en donde el agente de transferencia se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden un grupo Xantato, un grupo ditioéster, un grupo ditiocarbamato, un grupo tioéter-tiona, un grupo que tiene un grupo $-S-(C=S)-S-$, o un grupo ditiocarbazato.

23. Un proceso según la reivindicación 19, en donde el agente de transferencia es de fórmula (I)



ES 2 338 870 T3

en donde:

- R¹ es

- un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino, opcionalmente sustituido,
- un anillo carbonoso, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o aromático, o
- un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido, o una cadena de polímero, y

- R se selecciona del grupo que consiste en:

- un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueniilo, un grupo arilalquinilo, un grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, una cadena polimérica.

- un grupo de fórmula -OR^a, en donde R^a se selecciona del grupo que consiste en:

- un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueniilo, un grupo arilalquinilo, un grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, una cadena polimérica,

- un grupo de fórmula -CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e), en donde:

- R^b y R^c, que son idénticos o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo perfluoroalquilo, un grupo homociclo de átomos de carbono, un grupo heterociclo, un grupo -NO₂, un grupo -NCO, un grupo -CN, y grupos de fórmula -R^f, -SO₃R^f, -OR^f, -SR^f,

- NR^fR^g, -OOCR^f, -CONR^fR^g, o -SO₃R^f, en donde R^f y R^g, que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueniilo, o un grupo arilalquinilo, o

- R^b y R^c son grupos que forman juntos con un átomo de carbono al que están unidos, un grupo C=O, un grupo C=S, un grupo homociclo de átomos de carbono, o un grupo heterociclo,

- R^d y R^e, que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueniilo, o un grupo arilalquinilo, o

- R^d y R^e son grupos que forman juntos una cadena hidrocarbonada que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, comprendiendo dicha cadena, opcionalmente -O-, -S-, o

- grupo NR^h-, en donde R^h es un grupo alquilo, un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueniilo, o un grupo arilalquinilo, y

- un grupo de fórmula -NRⁱR^j, en donde:

- Rⁱ y R^j, que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo éster, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueniilo, un grupo arilalquinilo, un grupo cíclico que comprende átomos de carbono, o

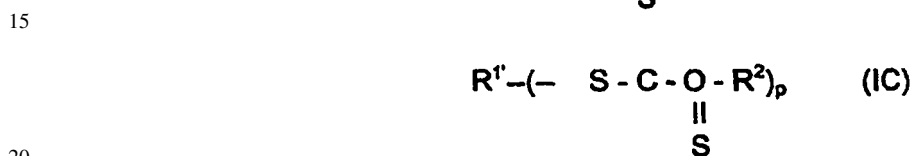
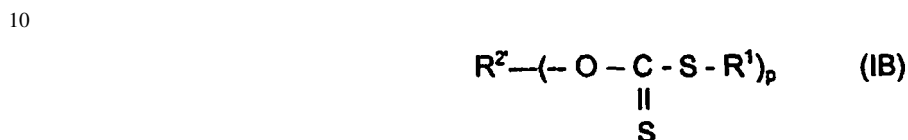
- Rⁱ y R^j son grupos que forman juntos una cadena hidrocarbonada que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, comprendiendo dicha cadena, opcionalmente -O-, -S-, o

- grupo NR^h-, en donde R^h es un grupo alquilo, un grupo alqueniilo, un grupo alquinilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalqueniilo, o un grupo arilalquinilo, y

- un grupo de fórmula S-C(S)-NR⁴-NR²R³, o -S-C(S)-NR⁴-N=CR⁵R⁶, en donde R², R³, R⁴, R⁵, y R⁶, que son idénticos o diferentes, son átomos de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo, opcionalmente sustituido, que opcionalmente comprende heteroátomos.

ES 2 338 870 T3

24. Un proceso según la reivindicación 23, en donde el agente de transferencia se selecciona del grupo que consiste en agentes de transferencia de las siguientes fórmulas (IA), (IB), (IC)



en donde:

- 25
- R² y R^{2'}, que son idénticos o diferentes, son un grupo alquilo, un grupo halogenoalquilo, un grupo perfluoroalquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo acilo, un grupo arilo, un grupo arilalquilo, un grupo arilalquenilo, un grupo arilalquinilo, un grupo homociclo de átomos de carbono, o un grupo heterociclo,
- 30
- R¹ y R^{1'}, que son idénticos o diferentes son:
 - un grupo alquilo, acilo, arilo, alqueno o alquino, opcionalmente sustituido,
 - un anillo carbonoso, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o aromático, o
- 35
- un heterociclo saturado o insaturado, opcionalmente sustituido o una cadena de polímero, y
 - p está entre 2 y 10.

40 25. Un proceso según la reivindicación 19, en donde el polímero es un copolímero de bloques, que comprende al menos dos bloques, comprendiendo la etapa a) las etapas de:

1a) como una primera etapa, la reacción para obtener un primer bloque:

- 45
- al menos un monómero etilénicamente-insaturado,
 - al menos una fuente de radicales libres, y
 - el agente de transferencia, y

50 2a) como una o más etapa(s) adicional(es), repetir la etapa 1a) al menos una vez, para obtener un copolímero de bloques que comprende al primer bloque y uno o más bloque(s) adicional(es), con:

- 55
- usar monómeros diferentes de la realización precedente, y
 - en lugar hacer reaccionar al agente de transferencia, hacer reaccionar al polímero o copolímero de bloques resultante de la realización precedente, y
 - opcionalmente no usar la fuente adicional de radicales libres, o usar una fuente diferente de radicales libres.
- 60

26. Un proceso según la reivindicación 25, en donde el copolímero de bloques es un copolímero di-bloque (bloque A) - (bloque B), un copolímero un tri-bloque (bloque A) - (bloque B) - (bloque A), o un copolímero tri-bloque (bloque B) - (bloque A) - (bloque B), en donde al menos un bloque seleccionado del bloque A y del bloque B comprende unidades que derivan de monómeros mono-alfa-etilénicamente-insaturados.

27. Un proceso según la reivindicación 26, en donde el bloque A y el bloque B comprenden unidades que derivan de monómeros mono-alfa-etilénicamente-insaturados.