

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 912 891**

51 Int. Cl.:

**C08F 12/08** (2006.01)

**C08F 2/06** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2019 PCT/IB2019/053763**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2019 WO19215626**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2019 E 19727912 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2022 EP 3790910**

54 Título: **Proceso de polimerización para la síntesis de polímeros aromáticos vinílicos con una estructura controlada**

30 Prioridad:

**09.05.2018 IT 201800005186**

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

**30.05.2022**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)  
Piazza Boldrini 1  
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**GHELFI, FRANCO;  
FERRANDO, ANGELO;  
LONGO, ALDO y  
BUFFAGNI, MIRKO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 912 891 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 de polimerización para la síntesis de polímeros aromáticos vinílicos con una estructura controlada

5 La presente invención se relaciona con un proceso para la síntesis de polímeros aromáticos vinílicos, en que se puede controlar la secuencia de monómeros en la cadena y la estructura lineal, soluble ramificada o insoluble reticulada, con funciones de polaridad reactiva o diferente.

10 De este modo, los polímeros producidos se pueden usar como tal o se pueden usar para producir polímeros en bloque, sin el uso de iniciadores polifuncionales, que puedan generar tres o más cadenas de polímero, sin el uso de monómeros o inímeros polivinílicos usados para obtener estructuras de polímeros ramificados, a costes controlados gracias al uso de bajas concentraciones de catalizadores complejos y a los bajos costes de componentes.

15 El proceso usa una reacción de Polimerización Radical de Transferencia de Átomos (ATRP [por sus siglas en inglés]) de monómeros aromáticos vinílicos con un Activador ReGenerado por Transferencia de Electrones (ARGET [por sus siglas en inglés]), señalada en este documento como ARGET-ATRP.

20 Dicho proceso se puede aplicar a la síntesis de polímeros aromáticos ramificados, en bloque y funcionalizados para usarse como tales. Tal proceso se puede aplicar además para elaborar composiciones poliméricas compatibles que contengan polímeros aromáticos vinílicos y otros polímeros incompatibles, para la preparación de composiciones aromáticas vinílicas con funciones reactivas, adhesivas, retardantes a las llamas, antiestáticas o bactericidas.

25 Un polímero con una estructura reticulada significa un polímero insoluble, a la mayor intumescencia con el monómero o con un disolvente adecuado incluso si los enlaces químicos covalentes no se identifican entre las cadenas. De la misma manera, los polímeros con una estructura ramificada son polímeros solubles que muestran polidispersión provista por la proporción entre la masa molecular promedio en peso ( $M_w$  [por sus siglas en inglés]) y la masa molecular promedio en número ( $M_n$  [por sus siglas en inglés]) señalada con  $M_w/M_n$  mayor que 2 y  $M_w$  determinada con detección viscométrica o Dispersión de Luz Multiángulo (MALLS [por sus siglas en inglés]) mayor que 20% con respecto a la  $M_w$  determinada con detección de índice de refracción, incluso si no se identifican enlaces químicos en los puntos de ramificación entre las cadenas. Los polímeros con una cadena lineal son polímeros en que se determina la  $M_w$  con detección viscométrica o con Dispersión de Luz Multiángulo (MALLS) es aproximadamente igual a un máximo de 20 % mayor que la  $M_w$  determinada con detección de índice de refracción.

35 En la presente solicitud, el término (met)acrílico significa un compuesto acrílico o metacrílico; el término (bi)carbonato significa un compuesto carbonato o bicarbonato.

En la presente solicitud, todas las condiciones operativas incluidas en el texto se deben considerar como condiciones preferidas, incluso si no se establece específicamente.

40 Para los fines de este texto, el término "comprende" o "incluye" también comprende el término "consiste en" o "consiste esencialmente en".

Para los fines de este texto, las definiciones de los intervalos siempre comprenden los extremos, a menos que se especifique de otra manera.

45 Antecedentes de la invención

El documento US 7,893,174 describe una Polimerización Radical de Transferencia de Átomos (ATRP) con Activador ReGenerado por Transferencia de Electrones (ARGET).

50 En particular, describe un proceso de polimerización en que los monómeros copolimerizables se pueden polimerizar en presencia de un agente reductor y un medio de polimerización que inicialmente comprende un catalizador con al menos un metal de transición y un iniciador radical, en que la proporción molar entre el metal de transición y el iniciador radical es menor que 0,05, hasta 0,01.

55 El catalizador comprende además un ligando amina multidentada así como un metal de transición. El reductor debe ser adecuado para reducir el metal del catalizador con el fin de hacerlo activo en la extracción reversible de un halógeno del iniciador o de la cadena de radical en la forma latente y formando un radical capaz de propagarse al agregar un monómero. El agente reductor puede ser inorgánico u orgánico, por ejemplo, ácido ascórbico, compuestos estañosos, azúcares reductores, mercaptanos, alcoholes. La reacción de ARGET-ATRP se puede llevar a cabo en presencia de disolvente y una base. Un exceso de ligando amina multidentada con respecto al metal del catalizador aumenta la velocidad de la reacción. En ausencia del agente reductor, para obtener iniciadores lineales poliméricos mono y dihalogenados y para producir iniciadores de polímeros ramificados tri y polihalogenados, se pueden usar comonómeros e inímeros multivinílicos. En los ejemplos con monómeros aromáticos vinílicos tipo estireno, la reacción se lleva a cabo a temperaturas de 110 °C.

5 El documento US 8,933,183 describe un proceso ARGET-ATRP aplicado a monómeros derivados de ácido (met)acrílico que usa un catalizador complejo basado en cobre. Dicho catalizador contiene 5 ppm a 30 ppm en peso de átomos de cobre, y una cantidad molar menor o igual que 7 % de mmol de una amina multidentada como el ligando, en donde dicha amina está presente en cantidades molares menor o igual que 150 % en moles con respecto al contenido total de los átomos de cobre.

10 El sistema reactante contiene además al menos un agente reductor y al menos una base. Los agentes reductores incluyen alcoholes, aldehídos, fenoles y ácidos orgánicos tales como ácido ascórbico y ésteres de ácido ascórbico. La base es un compuesto orgánico mono o poliamina o un compuesto inorgánico de litio, sodio y calcio, incluyendo metóxido de sodio, etóxido de potasio, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, fosfatos, acetatos, oxalatos, ascorbatos. Si el ácido ascórbico está siendo usado como un agente reductor, el proceso ARGET-ATRP para la polimerización controlada de monómeros (met)acrílicos se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado para solubilizar ácido ascórbico, tal como mezclas orgánicas o acuosas que incluyen metanol, etanol, propanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona.

15 El polímero resultante (met)acrílico tiene una distribución de pesos moleculares que está en el intervalo de 1,1 a 1,8.

20 El proceso de síntesis ATRP es adecuado para la producción de polímeros con una estructura controlada, lineal, ramificada, con funciones reactivas. El control de la reacción de polimerización se regula por el equilibrio entre las formas no activas (latentes) y activas (vivas) de la cadena de polímero, que depende a su vez del equilibrio oxido-reductor del sistema catalítico usado con un ligando amina multidentada. Dicho ligando se selecciona con base en el monómero y en el halógeno presente en el sistema de reacción como se describe en Wei Tang et al.: "Understanding Atom Transfer Radical polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structure on the Equilibrium Constants", Journal of The American Chemical Society, vol. 130, no. 32 (2008 130(32), 1 August 2008, páginas 10702-10713. El iniciador se selecciona de forma que es más reactivo que la cadena de polímero en la forma no activa así que se promueve el inicio de las cadenas de polímero con respecto a su propagación. En la síntesis llevada a cabo con el proceso de ATRP, los monómeros aromáticos vinílicos son menos reactivos que los monómeros (met)acrílicos y requieren mayores temperaturas o ligandos más efectivos en el cambio del equilibrio de la reacción de la forma latente a la activa. Con los monómeros aromáticos vinílicos, en que cerca del 80 % de la terminación de las cadenas de radicales tiene lugar mediante acoplamiento, el uso de iniciadores difuncionales, es decir, con dos halógenos por molécula, permite el control de la reacción a mantenerse también en el caso de terminación mediante acoplamiento de dos cadenas de radicales en la forma activa, a medida que la cadena producida mantiene dos terminales halogenadas a pesar de tener una longitud provista por la suma de las dos cadenas reactivas. La estructura lineal o ramificada no se puede modificar al cambiar la temperatura o concentración de los reactantes, sino solo mediante la inserción, o no, de iniciadores polifuncionales con al menos tres funciones, o de monómeros polivinílicos con al menos dos grupos vinílicos por molécula, o de monómeros vinílicos con grupos halógeno que pueden actuar como monómeros en la propagación de la cadena de polímeros y como iniciadores de nuevas cadenas (también conocidos como inímeros).

35 El ARGET-ATRP conocido por hacer ahora el proceso de ATRP más barato, al reducir hasta cerca de veinte veces la cantidad del catalizador que contiene metal de transición o ligando amina multidentada, necesario para llevar a cabo la reacción sin modificar la variedad de estructuras poliméricas que se pueden obtener con respecto al proceso de ATRP.

#### Compendio

45 El Solicitante ha determinado un proceso para la síntesis de polímeros aromáticos vinílicos en que la secuencia de monómeros en cadena y la estructura lineal, ramificada soluble o reticulada con funciones reactivas o polaridades diferentes, se puede controlar, cuyo proceso usa una reacción de Polimerización Radical de Transferencia de Átomos (ATRP) de monómeros aromáticos con Activador ReGenerado por Transferencia de Electrones (ARGET), en el presente texto señalada como ARGET- ATRP.

50 La estructura (lineal, ramificada o reticulada) de los polímeros producidos se puede obtener sin agregar sustancias ramificantes o reticulantes, iniciadores polifuncionales con al menos tres funciones, monómeros o inímeros polivinílicos que puedan proveer de estructuras poliméricas ramificadas, al simplemente regular la temperatura de reacción y/o las cantidades relativas de los componentes de la mezcla de reacción, en particular el par de reactantes y el disolvente.

55 De esta manera, con todos los mismos componentes del sistema reactante, a 100 °C es posible obtener un polímero lineal y a 70 °C un polímero reticulado.

60 Por lo tanto, la materia de la presente invención es un proceso de polimerización para la síntesis de polímeros aromáticos vinílicos, en que se controla la secuencia de monómeros en la cadena y la estructura lineal, soluble ramificada o reticulada insoluble, con funciones reactivas o de diferente polaridad; dicho proceso comprende la etapa de polimerizar monómeros aromáticos vinílicos mediante una reacción de Polimerización Radical de Transferencia de Átomos (ATRP) con Activador ReGenerado por Transferencia de Electrones (ARGET), la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 25 °C y 110 °C en una atmósfera de gas inerte en presencia de un catalizador complejo que contiene un haluro cúprico y un ligando amina multidentada, alimentando a la reacción un iniciador orgánico que tiene dos halógenos geminales, un (bi)carbonato de metal alcalino, un par de disolventes de un alcohol alifático y un éster acético del mismo alcohol alifático

y posiblemente ácido ascórbico, siempre que no se use un iniciador con tres o más halógenos activos, o monómeros o inímeros polivinílicos.

La ventaja del proceso de acuerdo con la presente solicitud de patente consiste en la posibilidad de producir polímeros aromáticos vinílicos en que se controla la secuencia de monómeros en cadena y la estructura lineal, soluble ramificada o insoluble ramificada, con funciones reactivas o diferentes polaridades, que se puede usar para producir polímeros en bloque, sin el uso de iniciadores polifuncionales con 3 o más funciones, de monómeros e inímeros polivinílicos usados para obtener estructuras de polímero ramificado, a costes controlados debido a la baja concentración de catalizadores complejos y el bajo costo de los otros componentes necesarios.

Los procesos permiten que se controle la estructura del polímero aromático vinílico de una manera versátil al cambiar la temperatura y la composición de la mezcla de reacción, sin introducir reactantes costosos.

Descripción detallada de la invención

El proceso de acuerdo con la presente solicitud de patente se describe ahora a detalle.

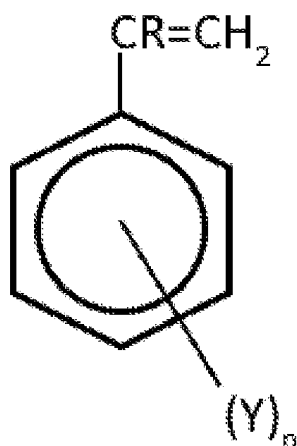
Los monómeros aromáticos vinílicos se someten a una reacción de Polimerización Radical de Transferencia de Átomos (ATRP) con un Activador ReGenerado por Transferencia de Electrones (ARGET). La reacción se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte a una temperatura comprendida entre 25 °C y 110 °C. Un iniciador orgánico se alimenta a la reacción teniendo dos halógenos geminales, un (bi)carbonato de metal alcalino, un par de disolventes de un alcohol alifático y un éster acético del mismo alcohol alifático y posiblemente ácido ascórbico, siempre que los iniciadores con tres o más halógenos activos no se usen, o monómeros o inímeros polivinílicos.

A través de tales procesos se producen polímeros aromáticos vinílicos en que la secuencia de monómeros en cadena y la estructura lineal, ramificada soluble o reticulada, con funciones reactivas o diferente polaridad, se obtiene al controlar la temperatura y la concentración de los compuestos que forman la mezcla de reacción.

La síntesis de polímeros aromáticos vinílicos con una estructura lineal a través del ARGET-ATRP de acuerdo con el proceso de la presente invención si la mezcla de reacción contiene al menos un monómero aromático vinílico, al menos un iniciador orgánico con dos halógenos geminales, al menos un catalizador que contiene un haluro cúprico y un ligando amina multidentada, (bi-)carbonato de metal alcalino y un par de disolventes de un alcohol alifático y un éster acético del mismo alcohol alifático. La reacción se puede llevar a cabo en una atmósfera de gas inerte a una temperatura preferentemente comprendida entre 70 °C y 110 °C, más preferentemente comprendida entre 80 °C y 110 °C, incluso más preferentemente comprendida entre 90 °C y 110 °C, incluso más preferentemente entre 90 °C y 100 °C.

Si, en la mezcla de reacción, así como los componentes listados para la síntesis de polímeros aromáticos vinílicos con una estructura lineal, está presente ácido ascórbico a temperaturas menores o iguales a 100 °C se pueden obtener estructuras de polímero ramificado (solubles) y a temperaturas comprendidas entre 60 °C y 70 °C, si el par de disolventes comprende acetato de etilo y etanol, se pueden obtener estructuras de polímero reticulado (insolubles). Con iniciadores orgánicos con solo un halógeno, en vez de dos halógenos geminales, a pesar de la presencia de todos los demás componentes de la mezcla de reacción listados para la formación del polímero ramificado o reticulado, a temperaturas comprendidas entre 25 °C y 110 °C, solo se obtienen polímeros con estructura lineal. Si no está presente el (bi)carbonato de metal alcalino, la polimerización no tiene lugar incluso en presencia de todos los demás componentes de la mezcla de reacción listados para la formación del polímero lineal, ramificado o reticulado, a temperaturas comprendidas entre 25 °C y 110 °C.

Los monómeros aromáticos vinílicos que se pueden usar en el proceso de acuerdo con la presente solicitud de patente tienen la fórmula general (I):



(I)

donde R es un hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un entero de 1 a 3, Y es un halógeno seleccionado de cloruro o bromuro, o Y es un grupo alquilo o un grupo alcoxi que tiene 1 a 3 átomos de carbono.

5 Los monómeros aromáticos vinílicos preferidos que tienen la fórmula (I) se seleccionan de estireno,  $\alpha$ -metil-estireno, isómeros de vinil- tolueno, isómeros de etilestireno, isómeros de propilestireno, isómeros de cloroestireno, isómeros de bromoestireno, isómeros de metoxiestireno, isómeros de acetoxiestireno y mezclas de los mismos. Más preferentemente tales monómeros aromáticos vinílicos se pueden seleccionar de estireno y mezclas de estireno  $\alpha$ -metil-estireno.

10 Los iniciadores con dos halógenos geminales que se pueden usar en el proceso descrito y reclamado en la presente solicitud de patente tienen la fórmula  $X_2-C-(R1)R2$  donde X es un halógeno seleccionado entre F, Cl, Br o I; R1 es H en el caso en que R2 sea un grupo aromático, preferentemente seleccionado de fenil o fenil sustituido, o R1 es un grupo alquilo alifático con uno a 20 átomos de carbono, preferentemente 2 a 15 átomos de carbono, más preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, con una estructura lineal o ramificada si R2 es un éster de alquilo que comprende un grupo carboxilo con un alquilo lineal o ramificado que contiene 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente 1 a 10 átomos de carbono.

15 X se selecciona preferentemente de cloruro y bromuro, incluso más preferentemente es cloruro que es más adecuado cuando se usan disolventes próticos que tienen un átomo de hidrógeno lábil que se puede producir como un ion H<sup>+</sup>; disolventes próticos que se pueden usar que se pueden seleccionar de alcoholes, dioles, polioles, fluoroalcoholes o ácidos carboxílicos; metanol y etanol son más preferidos.

20 Los disolventes próticos se describen en Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(15), 2175-2184.

25 Los iniciadores con dos halógenos geminales (dihalogenados) (en el mismo átomo de carbono) garantizan un mayor carácter viviente, ya que permiten que se mantengan las funciones del halógeno como terminales de cadena también en el caso en que las cadenas de radicales terminen prevalentemente mediante acoplamiento en la fase en que están activas, tal como en el caso de los polímeros aromáticos vinílicos. Para que sea efectivo, los iniciadores dihalogenados deben tener ambos halógenos con reactividad mayor o igual que los mismos halógenos terminales de las cadenas aromáticas vinílicas que se propagan en la forma inactiva. Si uno de los dos halógenos del iniciador fueran más estables en la forma inicial con respecto a la cadena aromática vinílica con el halógeno terminal, la cadena de polímero continuará creciendo y no se iniciará una nueva cadena. Los iniciadores no geminales, simétricos difuncionales tienen la misma reactividad y por lo tanto si un halógeno es activo, entonces el otro también es activo. En los iniciadores difuncionales geminales usados en el proceso descrito y reclamado, el segundo halógeno mantiene reactividad mayor o igual que el primer halógeno que reaccionó y que se convirtió en el extremo de la cadena aromática vinílica originado de esta, de ahí que la función dual y el crecimiento de dos cadenas aromáticas vinílicas por molécula iniciadora se garantiza en el caso ideal de una reacción perfectamente controlada, sin las reacciones de terminación por desproporción y transferencia que implican la eliminación de halógenos del extremo de la cadena. Los iniciadores preferidos con dos halógenos geminales se seleccionan de haluros de benzal, 2-bromo-iso-butirato de etilo, benceno (di-clorometilo), CuCl<sub>2</sub>, 2,2-diclorobutanoato de metilo, 2-cloroisobutanoato de etilo, 2,2-di-cloro-propanoato de etilo, 2,2-di-cloro-butirato de metilo. Los iniciadores preferidos son 2,2-di-cloro-propanoato de etilo y cloruro de benzal.

40 El disolvente que se puede usar en el proceso descrito y reclamado en la presente solicitud de patente es una mezcla que contiene un éster acético de un alcohol alifático y el alcohol alifático mismo.

45 Si el alcohol está presente en cantidades mayores que la cantidad del monómero inicial y, sin embargo, con el fin de elaborar el polímero aromático vinílico insoluble, se obtiene la polimerización por dispersión.

50 Los alcoholes alifáticos que se pueden usar en el proceso descrito y reclamado se pueden seleccionar de metanol, etanol, propanol, iso-propanol, ter-butanol. El metanol, etanol, propanol e iso-propanol también son sustancias reductoras hacia la forma oxidada del catalizador. Los ésteres acéticos de alcoholes alifáticos que se pueden usar en el proceso descrito y reclamado se pueden seleccionar de acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de propilo, acetato de iso-propilo, acetato de terc-butilo.

55 Las mezclas preferidas de disolventes entre el éster acético de un alcohol alifático y el alcohol alifático mismo se seleccionan de acetato de etilo y alcohol etílico, acetato de metilo y metanol, acetato de isopropilo e iso-propanol, acetato de terc-butilo y terc-butanol. La mezcla de disolvente más preferida, también debido a su alta compatibilidad ambiental, puede ser la mezcla que contiene acetato de etilo y alcohol etílico.

60 En el intervalo de temperatura entre 60 °C y 70 °C, con el mismo volumen de monómero y sistema de disolventes, las proporciones entre el acetato de etilo y el etanol mayores o iguales que 7/1, no se observó reticulado, mientras que para las proporciones menores o iguales que 3/1 el reticulado se presenta por adelantado a medida que la cantidad de etanol aumenta.

Por lo tanto, en el intervalo de temperatura entre 60 °C y 70 °C se observó que cuando se usaba acetato de etilo/etanol como el par de disolventes en una proporción comprendida entre 1/1 y 7/1, preferentemente entre 1/1 y 3/1, se forma el polímero insoluble reticulado.

5 Cuando se usan pares de disolventes diferentes del acetato de etilo/etanol, en el mismo intervalo de temperatura, se forma un polímero ramificado pero no insoluble.

Se observó además que a medida que la polaridad del disolvente y de la mezcla de reacción aumenta, la velocidad de reacción aumenta.

10 El catalizador complejo que se usa en el proceso descrito y reclamado contiene un haluro cúprico y un ligando amina multidentada. El halógeno del haluro cúprico es preferentemente el mismo que el halógeno presente en el iniciador. El ligando amina multidentada puede estar presente en cantidades equimolares o en exceso de ligando hasta a 200 % en moles de haluro cúprico que corresponden a átomos-gramo de cobre.

15 El proceso ARGET-ATRP tiene la ventaja de requerir concentraciones molares mucho menores del catalizador formado de la sal de cobre inicial y del ligando con respecto al iniciador presente inicialmente en la mezcla de reacción.

20 En el proceso de acuerdo con la presente solicitud de patente, las concentraciones molares de dihaluro de cobre se usan preferentemente, comprendidas entre 1/5 y 1/20, preferentemente comprendidas entre 1/10 y 1/20, más preferentemente comprendidas entre 1/15 y 1/20, con respecto a la concentración molar de las moléculas del iniciador. Las concentraciones de átomos de cobre expresadas en gramos-átomos por litro de la mezcla de reacción menor que 1/20 con respecto a la concentración molar de moléculas del iniciador no garantizan el control óptimo de la reacción, en particular para cantidades de iniciador menores que 1 % en moles con respecto al monómero aromático vinílico en la mezcla de reacción inicial. La variación de la concentración del catalizador con respecto a aquella del iniciador orgánico con dos halógenos geminales, del sistema de disolvente del monómero aromático vinílico, del carbonato y del compuesto reductor no modifica la estructura del polímero que se obtiene bajo las mismas condiciones de reacción. Si se obtiene el polímero insoluble con 1/5 de catalizador con respecto al iniciador, también se obtiene con 1/20 bajo todas las mismas condiciones de reacción en términos de concentraciones de diferentes componentes, temperatura y tiempo de reacción.

30 El halógeno que se usa en el haluro de cobre es preferentemente el mismo que el del iniciador, preferentemente se selecciona de cloruro o bromuro; el cloruro es el más preferido. El ligando amina multidentada, con base en su estructura, permite que sea regulada la eficacia del catalizador en el equilibrio entre la forma no activa de la cadena de polímero aromático vinílico, que termina con un átomo de halógeno, y la forma radical activa, como se describe en Journal of the American Chemical Society (2008 130(32) 10702-10713). Un ligando más activo aumenta la concentración de radicales libres y permite que se obtenga una mayor velocidad de reacción, pero reduce el control de la estructura a medida que una alta concentración de radicales reactivos promueve la propagación de las cadenas y su terminación y transferencia en monómero. La actividad del ligando en la extracción de un halógeno del iniciador o de la cadena latente aumenta cuando pasa de la amina 2,2'-bipiridina multidentada (bpi), a PentaMetilDiEtilenoTriAmina (PMDETA), a Tris [(2-Piridil)metil]-Amina (TPMA), a 5,5,7,12,12,14-hexaMetil-1,4,8,11-tetra-azaCiclo-tetradecano (Me6Ciclam) y, con el mismo iniciador y monómero, el bromuro es más fácilmente extraíble del cloruro. Un exceso de moléculas o de moles de ligando amina multidentada con respecto a las moléculas o de las moles de cobre permite que aumente la velocidad de reacción, pero como el componente es más costoso, en el proceso de acuerdo con la presente invención una proporción molar se usa en moléculas de ligando amina multidentada con respecto a los átomos de cobre o de las moles de haluro de cobre entre 1/1 y 2/1 y preferentemente de 1,5/1 y más preferentemente de 1/1.

Las aminas multidentadas seleccionadas de 2,2'-bipiridina (bpi), PentaMetilDiEtilenoTriAmina (PMDETA), Tris [(2-Piridil)metil]-Amina (TPMA) y 5,5,7,12,12,14-hexaMetil-1,4,8,11-tetra-azaCiclo-tetradecano (Me6Ciclam) son preferidos.

50 En el proceso descrito y reclamado se debe usar un (bi)carbonato de metal alcalino sin el que la reacción de polimerización de monómeros aromáticos vinílicos no tiene lugar. Este compuesto se usa habitualmente anhidro y se dispersa en forma de polvo con dimensiones menores o iguales a 500 micras en la mezcla de reacción. Los (bi)carbonatos de metales alcalinos seleccionados de Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra son preferidos; aquellos de sodio y potasio son más preferidos; el más preferido es sodio por estar ampliamente extendido y fácil de encontrar.

55 Los compuestos reductores pueden agregarse posiblemente a la mezcla de reacción al principio o durante la reacción de polimerización, seleccionado del ácido ascórbico o una sal de metal alcalino de ácido ascórbico, compuestos de estaño orgánico tal como 2- etilhexanoato de estaño, ácidos orgánicos seleccionados de ácido cítrico, ácido oxálico, sales y ésteres de ácido ascórbico, sustancias orgánicas seleccionadas de aldehídos o fenoles, tales como terc-butilcatecol (usado como un antioxidante en el almacenamiento de monómeros aromáticos vinílicos), 2-etilhexanoato de estaño (II) y tocoferol. Agentes reductores adicionales usados en el proceso descrito y reclamado pueden ser alcohol presente en gran exceso con respecto a átomos de cobre (II) en el par de disolventes éster acético de alcohol alifático y alcohol alifático, y el ligando amina multidentada.

65 Los compuestos reductores pueden estar presentes en menores cantidades molares que la sal de (bi)carbonato, preferentemente menor o igual que 1 mol de agente reductor por 2 moles de (bi)carbonato. De manera sorprendente, con

el uso de ácido ascórbico en cantidades controladas y condiciones de reacción en el proceso ARGET-ATRP de acuerdo con la presente invención, los polímeros aromáticos vinílicos se pueden obtener con una estructura ramificada soluble, lineal y, si el par de disolventes contiene etanol, insoluble reticulado, sin usar iniciadores tri o polifuncionales o monómeros divinílicos.

5

En ausencia de (bi)carbonato de metal alcalino anhidro, también en la presencia de agentes reductores tales como ácido ascórbico disuelto en la mezcla de reacción a través de alcohol, la reacción no tiene lugar.

10

La reacción de polimerización controlada puede llevarse a cabo también con otros agentes reductores, pero solo en presencia de ácido ascórbico se observa la formación del polímero soluble ramificado y en el intervalo de temperatura entre 60 °C y 70 °C se forma el polímero insoluble si el par de disolventes está comprendido de acetato de etilo y etanol.

15

En el proceso ARGET-ATRP de la presente invención, la base inorgánica que comprende (bi)carbonato de metal alcalino es esencial para que tenga lugar la reacción. También en presencia de otros agentes reductores, así como el alcohol del sistema de disolvente, sin el (bi)carbonato de metal alcalino la polimerización del monómero aromático vinílico no tiene lugar. La función de la base de (bi)carbonato inorgánico es neutralizar cualquier ácido presente en la mezcla de reacción y desplazar el equilibrio en favor de la formación de cadenas de radicales activos de forma muy efectiva. Por lo tanto, el (bi)carbonato se dosifica en la mínima cantidad necesaria para obtener una velocidad de reacción lo suficientemente alta, pero no para hacer descontrolada la reacción. El (bi)carbonato no es soluble en la mezcla de reacción y es activo en la superficie, por lo tanto, es preferible usar (bi)carbonato de sodio o de potasio con un diámetro menor o igual que 500 nm y preferentemente menor o igual que 200 nm. Debido a su bajo costo y amplia disponibilidad, la sal básica preferida es carbonato de sodio.

20

25

En la mezcla de reacción inicial del proceso ARGET-ATRP, el cobre se alimenta en la forma oxidada (II) y, por lo tanto, es necesaria la presencia de al menos un agente reductor para reducir el cobre a la forma reducida (I) y formar los radicales de iniciación o de propagación de las cadenas de radicales.

30

Si el agente reductor está presente en la mezcla de reacción en cantidades molares menores con respecto a los átomos de cobre (II) el proceso se llama AGET-ATRP y si el agente reductor está presente en cantidades molares mayores o iguales a los átomos de cobre (II), el proceso se llama ARGET-ATRP. En el proceso ARGET-ATRP de acuerdo con la presente solicitud de patente, un agente reductor puede ser el alcohol presente en gran exceso con respecto a los átomos de cobre (II) en el par de disolventes de éster acético de alcohol alifático y alcohol alifático. El ligando de amina multidentada puede ser también un agente reductor, pero dado su alto costo vale la pena usarlo en concentraciones mínimas, en una proporción 1 a 1 molar con los átomos de cobre.

35

La reacción de polimerización se puede realizar a una temperatura comprendida entre 25 °C y 110 °C. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo a presión atmosférica o superatmosférica de hasta 2000 kilopascales (20 bares) sobre la base de la reacción y la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción en que la mezcla de disolvente es el mayor componente volátil.

40

Se describirán ahora algunos ejemplos de aplicación de la presente invención, con el único propósito de no limitar la descripción y que presente las realizaciones preferidas de acuerdo con la presente invención.

### Ejemplos

45

En todos los ejemplos, la reacción de polimerización descrita y reclamada se lleva a cabo a presión atmosférica.

### Componentes usados en la mezcla de reacción

50

Las siguientes sustancias fueron usadas en la síntesis de polímeros aromáticos vinílicos: - monómero aromático vinílico: estireno (St) estabilizado con 10 partes por millón en peso de terc-butilcatecol (TBC) en una atmósfera del aire (elaborado por Versalis S.p.A.),

55

- sistemas de disolventes y reductores: acetato de etilo (AcOEt), acetato de metilo (AcOMet), acetato de isopropilo (AcOiPr), acetato de ter- butilo (AcOtBu), metanol (Met-OH), etanol (Et-OH), iso-propanol (i-Pr-OH), ter-butanol (tBu-OH), di-clorometano (Merck Sigma-Aldrich),

60

- bases inorgánicas: (bi)carbonato de sodio anhidro (Carlo Erba),

- agentes reductores: ácido ascórbico (AA), terc-butilcatecol (TBC), 2-etilhexanoato de estaño (II) (Sn(oct)2) (Merck Sigma-Aldrich),

- ligandos: tris(2-piridilmetil)amina (TPMA), N,N,N',N'',N'''-pentametildietenotriamina (PMDETA) (Merck Sigma- Aldrich),

- iniciadores y haluro cúprico: 2-bromoisobutirato de etilo (EBiB), (diclorometil)benceno (Cl2TOL), CuCl<sub>2</sub> (Merck Sigma-Aldrich),

El 2,2-dicloropropanoato de etilo (DCPE), el 2,2-diclorobutanoato de metilo (DCBM) y el 2-cloroisobutanoato de etilo (ECiB) se sintetizaron como se informa más adelante.

65

**Síntesis de DCPE.**

El 2,2-dicloropropionato de sodio (Merck, 90 %; 100 g, 1,2 mol) y metanol (Merck Sigma-Aldrich 99,8 %; 250 ml) se introdujeron en un matraz de doble cuello de 500 ml provisto con un agitador de anclaje magnético. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck Sigma-Aldrich 96 %, 40 ml) se agregó con un embudo por goteo mientras que se agitaba durante aproximadamente 30 minutos en un baño de agua con hielo (T= 4 °C). Al final de la reacción, la suspensión blanca se agitó durante otra hora. La solución se separó del sólido a través de destilación al vacío. El disolvente se removió al rotovapor; el líquido se volvió a disolver en etanol (Merck Sigma-Aldrich, 98 %, 200 ml), se agregaron 2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck Sigma-Aldrich 96 %) y esto se calentó en un baño de aceite a 78 °C durante 8 horas, con agitación magnética y se sometió a reflujo. La solución se dejó enfriar, después se destiló a través de equipo de microdestilación (SAPLT ROHR System HMS 500C 100 placas, T<sub>baño</sub>=130 °C, T<sub>manto</sub>=78°C, t<sub>reflujo</sub>=9", t<sub>retirada</sub>=0,1"). El aceite amarillo que se obtuvo tiene una concentración determinada a través de espectroscopia (<sup>1</sup>H-NMR) del 93 %.

**Síntesis de DCBM.**

La síntesis de 2,2-diclorobutanoato de metilo se realizó por esterificación con metanol del cloruro del ácido 2,2-diclorobutanoico que a su vez se sintetizó como se describe en la Síntesis 2012 44 605-609, usando un reactor tubular cilíndrico provisto con un condensador Liebig, un agitador de anclaje magnético y una tapa de rosca con una desviación perforable, atravesado por una pipeta de teflón usada para transportar el gas de reacción. La cámara de reacción, llenada con cloruro de terc-butil amonio (TBAC, 2,7 g, 9,6 mmol) y cloruro de butanoilo (100 ml, 0,955 mol), se calentó a 100 °C mientras que se insuflaba O<sub>2</sub> en la solución (40-50 ml/min) y se dejó burbujear. Al alcanzar 100 °C, se abrió el flujo de Cl<sub>2</sub> y se agregó al anterior (35-45 ml/min) manteniendo la temperatura a 100 °C durante 30 minutos, después se calentó la mezcla de reacción en 5 °C cada 30 minutos hasta 115 °C, donde permaneció por unas 7 horas hasta 9 horas totales de reacción. Al mantener los flujos de oxígeno y de cloruro, la mezcla de reacción se calentó a 120 °C después permaneció a esta temperatura para un total de 11 horas y 30 minutos; finalmente se calentó a 125 °C y tal temperatura se mantuvo hasta por un total de 13 horas. Al final de la reacción, el producto bruto se transfirió a un matraz de un solo cuello, donde se agregó 1-hexadeceno para extraer cualquier residuo de Cl<sub>2</sub>. La reacción se repitió una segunda vez y el producto bruto se destiló para separar el cloruro de 2,2-dicloro butanoilo (rendimiento ≈ 94 %). El intermediario de la reacción se disolvió en 100 ml de metanol y después se calentó bajo reflujo durante 4 h. El producto se destiló al vacío y se analizó a través de NMR (pureza > 99 %).

**Síntesis de ECiB**

Los siguientes compuestos se introdujeron en este orden en un matraz de doble cuello de 500 mL, provisto con un agitador de anclaje magnético, un condensador y una torre de lavado de vapor ácido: 1-hidroxi-isobutirato de etilo (Merck, Sigma-Adrich, 800 mL, 600 mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (160 mL), SOCl<sub>2</sub> (Merck, Sigma-Adrich, 60 mL, 827 mmol) y DMF (Merck, Sigma-Adrich, 0,8 mL). La solución se agitó y se sometió a reflujo durante 8 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se agregó H<sub>2</sub>O (100 mL) y se neutralizó con agregados graduales de bicarbonato (se observó la formación copiosa de CO<sub>2</sub>). La fase orgánica se aísla con un embudo de separación y se anhidró en una columna que contenía Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidro. El eluido de dos reacciones se recolectó en un matraz de 500 mL, se agregó AIBN (Merck, Sigma-Adrich, 1 g) y se sometió a reflujo durante 18 horas para polimerizar el metacrilato de etilo, que se formó en paralelo al ECiB. Después de que se realizó una primera destilación para recuperar el éster de la masa de polimetacrilato (T del baño de aceite= 125 °C, T de la caldera= 85-100 °C y p = de 23 a 8 kilopascales (230 a 80 mbares)). El destilado resultante se fraccionó después una segunda vez (T del baño de aceite = 120 °C, T de la caldera = 90-100 °C y p = 19 kilopascales (190 mbares)) con el fin de recuperar el ECiB (por ejemplo, 90-93 °C a 190 mmHg). Se recolectaron 119,2 g de líquido incoloro (rendimiento de 66 %, pureza GC > 99,5 %).

**Equipo de síntesis ARGET-ATRP**

Para realizar la síntesis ARGET-ATRP de polímeros aromáticos vinílicos, se usó un reactor Schlenk como el recipiente de reacción (25 mL de volumen de reacción útil, el diámetro interno 2,5 cm con agitador de ancla magnética de conformación oval 2 cm de longitud y con diámetro de 1 cm), que es una pieza de vidrio adecuada para realizar reacciones en una atmósfera controlada (argón o nitrógeno). El equipo usado está provisto con una tapa roscada, para transportar los reactantes, y una válvula de aguja, para ser conectado con el distribuidor de gas. Esta configuración del reactor Schlenk es adecuada para llevar a cabo reacciones bajo presión ligera, con disolventes que tienen puntos de ebullición más bajos que la temperatura de reacción. La tapa roscada se perforó y se proveyó con una junta con un lado recubierto de teflón que puede operar también como un disco de ruptura, si la presión interna es excesiva. Para que cualquier reacción se realice bajo argón o nitrógeno, los reactantes sólidos se introdujeron primero, después se cambió la atmósfera con al menos tres ciclos de vacío/gas inerte (indicativamente 3 minutos' de vacío, mientras que para el gas inerte el periodo está definido por la reaparición de burbujeo de la válvula de mercurio). En este punto, en el orden pertinente, se pueden introducir los reactantes líquidos (o las soluciones de reactantes sólidos) y los disolventes, con una pipeta de jeringa, al abrir el reactor Schlenk y permitiendo que el gas inerte fluya libremente, o con una jeringa, provista con una aguja de metal, perforando la desviación. Una vez que ha terminado la operación, se verifica la hermeticidad de la tapa roscada, la aguja se cierra bien y finalmente se excluye el distribuidor de gas. Finalmente, es sumerge el matraz Schlenk en el líquido termostático (de ser necesario). Como se mencionó, este reactor particular está acoplado a un distribuidor de gas, un dispositivo en que están integrados una línea de vacío y un gas inerte, y se puede conectar alternativamente a una sola salida, a través de la activación de una derivación. La bomba de vacío se conecta directamente al distribuidor,

considerando que no es posible la conexión directa entre el distribuidor y el cilindro de gas inerte. Se abastece del cilindro a través de un reductor de presión de doble etapa, el segundo es lo suficientemente fino para ser capaz de ser fácilmente regulado, y de ahí ingresa en un dispositivo adaptado para fijar la presión del gas en línea. Esto se obtiene a través de un burbujeador de mercurio, donde la altura de la columna de Hg determina la presión de operación, después de exceder esto, inicia el burbujeo del gas hacia afuera. De esta manera, se impide cualquier problema de presurización de las partes de vidrio. Para atenuar el cambio de presión (que puede retomar aire exterior), en la etapa crítica del suministro de gas inerte hacia el vacío de Schlenk, durante el aclimatado, en la parte superior del burbujeador debe haber un volumen de reserva de 1-2 litros. Todos los ajustes de los diversos dispositivos están elaborados con caucho de PVC, que garantiza baja permeabilidad al gas.

#### **Procedimiento experimental general: preparación de las soluciones de reactantes.**

Preparación de la solución de 1 mL titulada (= 0,2 % mol) del complejo catalítico CuCl<sub>2</sub>-TPMA (en metanol, etanol, iso-propanol o terc-butanol).

1. Pesar 351 mg de CuCl<sub>2</sub> en un matraz volumétrico de 10 mL y disolverlo con alcohol, llevando a volumen (la solución se renueva mensualmente).
2. Pesar 151,6 mg de TPMA en un matraz volumétrico de 10 mL. Disolver el ligando en 4 ml de alcohol y agregar 2 mL de la solución de CuCl<sub>2</sub> preparada previamente. Después llevar a volumen con alcohol fresco. En el caso de pobre solubilidad, batir hasta completar la disolución.

Preparación de la solución de 1 mL titulada (= 0,2 % mol) del complejo catalítico CuCl<sub>2</sub>-PMDETA (en etanol).

1. Pesar 351 mg de CuCl<sub>2</sub> en un matraz volumétrico de 10 mL y disolverlo con etanol, llevando a volumen (la solución se renueva mensualmente).
2. Dosificar volumétricamente 90,5 mg (109 mL) de PMDETA en un matraz volumétrico de 10 mL. Disolver la PMDETA en 4 ml de etanol y agregar 2 mL de la solución de CuCl<sub>2</sub> preparada previamente. Después llevar a volumen con etanol fresco. En el caso de pobre solubilidad, batir hasta completar la disolución.

Preparación de la solución titulada de DCPE (en metilo, etilo, iso-propilo, acetato de ter-butilo).

Introducir volumétricamente 400 microL de DCPE (2,76 mM) en un matraz volumétrico de 10 mL, llenado con acetato de alcohol (5 mL). Se llevó a volumen la solución con disolvente fresco.

Preparación de solución titulada de CAM (en acetato de etilo).

Introducir volumétricamente 140 microL de CAM (1,381 mM) en un matraz volumétrico de 10 mL, llenado con AcOEt (5 mL). Se llevó después a volumen la solución con disolvente fresco.

Preparación de solución titulada de 2-etilhexanoato Sn(II) (en acetato de etilo).

Pesar 0,6220 g de 85% de 2-etilhexanoato Sn(II) en acetato de etilo (1,305 mM) en un matraz volumétrico de 10 mL. Se llevó después a volumen la solución con acetato de etilo fresco. La solución se usó dentro de 72 horas, después de las cuales es necesario volver a prepararla.

Preparación de solución titulada de terc-Butilcatecol (TBC) en acetato de etilo.

Pesar 0,2126 g de TBC (1,305 mM) en un matraz volumétrico de 10 mL y se llevó a volumen con acetato de etilo fresco.

Proceso general para agregar los componentes de la mezcla de reacción en el reactor Schlenk en 4 etapas (ejemplo para la mezcla de reacción con 3 mL de estireno, 3 mL de acetato de etilo y 1 mL de etanol):

- a) pesar el ácido ascórbico (donde esté provisto) y el carbonato de sodio en el recipiente de pesaje, introduciendo sólidos en el reactor Schlenk y creando la atmósfera de argón;
- b) dosificar el estireno (3 mL) con una pipeta graduada de 5 mL;
- c) diluir con 2 mL de AcOEt (dosificar con una pipeta graduada de 5 mL) y con 1 mL de la solución DCPE en AcOEt (dosificar con una pipeta graduada de 2 mL);
- d) introducir la solución etanólica (1 mL) del complejo CuCl<sub>2</sub>-TPMA, mientras se agita, dosificando con una pipeta graduada de 2 mL.

#### **Llevar a cabo la reacción y separar el poliestireno producido.**

La mezcla de reacción contenida en el Schlenk se termostatiza en un baño de aceite (o de agua) a las temperaturas y por los tiempos fijados con el agitado a 400 rpm usando un agitador de anclaje magnético. El reactor Schlenk se enfría después en aire durante 15 minutos y los contenidos de este se diluyen subsecuentemente con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (usualmente 20 mL o más). Después se precipita el poliestireno, goteando la solución de diclorometano en abundante metanol (250 mL).

De ser necesario, para facilitar la precipitación y la filtración del poliestireno, a este punto, se puede agregar una cantidad pequeña (*circa* de 2 mL) de 10% de HCl ac. (peso/V). Se deja decantar por 2-3 h y se filtra en un embudo de filtración P4 (75 mL), previamente ponderado.

## 5 Métodos para determinar la distribución de masa molecular.

La distribución de masa molecular de polímeros solubles en THF obtenida se realizó a través de cromatografía de permeación en gel líquido (GPC [por sus siglas en inglés]) con un detector de índice de refracción (RI [por sus siglas en inglés]), viscosímetro (VISCO) y Dispersión de Luz Multiángulo (MALLS). Los polímeros que con un detector MALLS mostraron una masa molecular promedio en peso ( $M_w$ ) 20 % mayor con respecto a la misma  $M_w$  obtenida con un detector de RI se consideraron ramificados.

El equipo de GPC comprende:

- Módulo inyector de bomba Waters Alliance E2695 provisto con un desgasificador,
- Horno Waters con precolumna y 4 columnas Phenogel (Phenomenex) con dimensiones de 300 x 7,8 mm, tamaño de partícula de 5m, porosidad de 10,6 nm (106 Å), 10,5 nm (105 Å), 10,4 (104 Å), 10,3 nm (103 Å),
- Detector de índice de refracción RI Waters 410,
- Detector viscosímetro Viscotek T50A calibrado con el estándar polidisperso Viscotek, con viscosidad declarada intrínseca.

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo bajo condiciones experimentales reportadas aquí:

- Disolvente THF;
- Temperatura de columna 30 °C;
- Flujo 1 ml/min;
- Estándar interno de tolueno;
- Volumen de inyección de 200 microlitros.

Las muestras (polidispersas) se inyectaron a la concentración de 1 mg/ml. La curva de calibración universal al inyectar estándar 20 de poliestireno monodisperso, con peso molecular  $M_p$  comprendido entre 2170 Da y 4340000 Da, registrado para cada peso molecular, la viscosidad intrínseca y volumen de elución.

La obtención y el procesamiento de los datos tiene lugar a través del software Empower2 (Waters) y el software Omnisecc v.4.6.1 (Viscotek).

Los ejemplos y las tablas que muestran las formulaciones, la temperatura (T) y el tiempo de reacción (horas), la fracción de estireno polimerizado con respecto a la masa inicial introducida (X), la masa molecular promedio en número ( $M_n$ ) medida con el detector de RI, la  $M_w/M_n$  medida con el detector de RI, la estructura lineal o ramificada o reticulada obtenida, el índice n.d. que señala una medición que no es determinable.

En todos los ejemplos, las reacciones ARGET-ATRP se llevaron a cabo en el equipo Schlenk con el proceso general anteriormente descrito.

### Ejemplos 1-9.

Formación de polímero lineal, ramificado y reticulado con la misma formulación y diferente temperatura de reacción.

Se introdujeron los siguientes compuestos en el reactor Schlenk: 3 mL de estireno, 3 mL de AcOEt, 1 mL de Et-OH y los reactantes en la proporción molar [St]:[DCPE]:[CuCl<sub>2</sub>-TPMA]:[AA]:[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 100:1,06:0,2:0,5:1,5.

Tabla 1

Ejemplo [N°]	T [°C]	t [horas]	X [%]	$M_n$ [DA]	$M_w/M_n$ [-]	Estructura
1	110	4,5	74	8300	1,24	lineal
2	100	4,5	64	9200	1,34	lineal
3	100	9	90	1490	1,50	lineal
4	100	18	100	2240	1,87	lineal
5	90	18	89	1500	1,54	lineal
6	80	18	89	3230	3,14	ramificado
7	60	18	n.d.	n.d.	n.d.	reticulado
8	43	18	45	2180	3,48	ramificado
9	25	18	24	7200	1,76	lineal

Como se esperaba, la conversión (X) aumenta con la temperatura (T) y el tiempo de reacción (t). Los polímeros lineales se obtuvieron de 90 °C a 110 °C, pero a 80 °C y a 43 °C se obtuvieron las estructura de polímeros ramificados y a 60 °C se obtuvieron polímeros reticulados (gelatinosos, insolubles).

5 **Ejemplos comparativos 10-12.**

En ausencia o escasez de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con respecto a la concentración del agente reductor, ácido ascórbico, no se forma el polímero.

10 Se introdujeron 3 mL de etireno, 3 mL de AcOEt, 1 mL de Et-OH en el reactor Schlenk llevando a cabo la reacción a T=100 °C durante t=18 horas con las formulaciones de la Tabla 2:

Tabla 2

Ejemplo [N°]	[St]	[DCPE]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA]	[AA]	% de [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	X [%]
10	100	1,06	0,2	0,5	0	0
11	100	1,06	0,2	0	0	0
12	100	1,06	0,2	0,5	0,5	0

15 En el ejemplo comparativo 10 todos los componentes están presentes para llevar a cabo la polimerización ARGET-ATRP, tal como Cu(II), el ligando amina multidentada, TPMA, en concentración molar igual a la de los átomos de cobre, etanol y ácido ascórbico como agentes reductores, pero, en ausencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la reacción de polimerización no tiene lugar. En el Ejemplo 11 incluso solo con etanol como el agente reductor, sin Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la reacción de polimerización no tiene lugar. En el Ejemplo 12 incluso solo con ácido ascórbico como el agente reductor en concentración molar igual a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la reacción de polimerización no tiene lugar.

**Ejemplos 13-21.**

En presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o NaHCO<sub>3</sub> y ausencia de ácido ascórbico, se forma el polímero lineal.

25

Se introdujeron 3 mL de estireno (en el Ejemplo 21 6 mL), 3 mL de AcOEt, 1 mL de Et-OH en el reactor Schlenk con las formulaciones y condiciones de la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA] Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	% de [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] estructura
13 100	100 18	1,06 98	0,2 25,5	0 2,17	1,5 lineal
14 100	100 18	1,06 99	0,2 20,7	0 2,0	3,0 [NaHCO <sub>3</sub> ] lineal
15 100	100 4,5	1,06 62	0,2 7,6	0 1,31	1,5 lineal
16 100	100 9	1,06 90	0,2 18,1	0 1,74	1,5 lineal
17 90	100 18	1,06 93	0,2 20,4	0 1,78	1,5 lineal
18 80	100 18	1,06 79	0,2 14,3	0 1,59	1,5 lineal
19 60	100 18	1,06 50	0,2 6,5	0 1,33	1,5 lineal
20 43	100 18	1,06 25	0,2 3,4	0 1,21	1,5 lineal
21 100	100 6mL 5	0,53 51	0,025 10,2	0 1,26	0,25 lineal

30 En el Ejemplo 13, sin ácido ascórbico, en presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la reacción de polimerización tiene lugar y, también con altas conversiones de estireno (98 %), incluso con la Mw/Mn mayor que 2, no se obtuvo polímero ramificado. De la misma manera, en los Ejemplos 17-20, en condiciones de reacción análogas a los ejemplos 5-8, pero sin ácido ascórbico, se

obtuvieron polímeros lineales. En el Ejemplo 21, con 0,25 moles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con respecto a 100 moles de estireno, se produce un polímero lineal con Mn igual al teórico uno, que se obtendría con polimerización "viva controlada" ideal en que una molécula de iniciador empieza dos cadenas de polímero.

#### 5 Ejemplos 22-24.

Con diferentes agentes reductores de ácido ascórbico, en presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , no se obtienen polímeros ramificados o reticulados.

- 10 Se introdujeron 3 mL de estireno, 3 mL de AcOEt, 1 mL de Et-OH en el reactor Schlenk llevando a cabo la reacción a  $T=70^\circ\text{C}$  durante  $t=18$  horas con las formulaciones y condiciones de la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA] % mol Mn [kDa]	[Rid] Mw/Mn [-]	% de [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] estructura
22 70	100 18	1,06 n.d.	0,05 n.d.	[AA] 0,5 n.d.	1,5 reticulado
23 70	100 18	1,06 65	0,05 12,6	[Sn(oct)2] 0,5 2,32	1,5 lineal
24 70	100 18	1,06 44	0,05 6,0	[TBC] 0,5 1,43	1,5 lineal

- 15 En el ejemplo 22 con concentración molar del catalizador  $\text{CuCl}_2\text{-TPMA}$  igual a 0,05 % con respecto al estireno, con el agente reductor ácido ascórbico se obtendrá polímero reticulado, mientras que en los ejemplos 23 y 24 con estaño(II) 2-etilhexanoato y terc-butilcatecol, en el lugar del ácido ascórbico, se obtienen polímeros lineales.

#### Ejemplos 25-29 y ejemplos comparativos 30-32.

- 20 La formación del polímero ramificado con iniciadores difuncionales geminales DCPE, Cl<sub>2</sub>TOL y DCBM y lineal con iniciadores monofuncionales CEB, EBiB, ECiB, se introdujeron 3 mL de estireno, 3 mL de AcOEt, 1 mL de Et-OH en el reactor Schlenk llevando a cabo la reacción a temperatura  $T^\circ\text{C}$  durante el tiempo  $t$  horas con las formulaciones y condiciones de la Tabla 5.

25

Tabla 5

Ejemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[Inic.] X [%]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA] % mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	% de [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] estructura
25 100	100 4,5	DCPE 0,53 53	0,05 49,0	0,5 3,69	1,5 ramificado
26 100	100 4,5	DCBM 0,55 54	0,05 45,6	0,5 3,91	1,5 ramificado
27 100	100 4,5	Cl <sub>2</sub> TOL 0,52 65	0,05 57,0	0,5 3,57	1,5 ramificado
28 100	100 9,0	DCPE 0,53 57	0,05 56,7	0,5 4,22	1,5 ramificado
29 100	100 9,0	DCBM 0,55 60	0,05 52,9	0,5 4,15	1,5 ramificado
30 100	100 4,5	CEB 1,14 56	0,05 9,3	0,5 2,03	1,5 lineal
31 100	100 4,5	EBiB 1,14 45	[CuBr <sub>2</sub> ] 0,05 12,8	0,5 2,10	1,5 lineal
32 70	100 18	ECiB 2,08 66	0,05 7,9	0,5 2,38	1,5 lineal

En los ejemplos 25 a 29 con iniciadores diclorados geminales, se obtuvieron polímeros ramificados, mientras que en los ejemplos 30 a 32 con iniciadores monohalogenados, con las otras condiciones se obtuvieron los mismos polímeros lineales.

**Ejemplos 33-34.**

5 Uso del ligando PMDETA en vez de TPMA en las condiciones de los Ejemplos 2 y 15. Se introdujeron 3 mL de estireno, 3 mL de AcOEt, 1 mL de Et-OH y los otros reactantes en las proporciones y con las condiciones listadas en la Tabla 6 en el reactor Schlenk.

Tabla 6

Ejemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl <sub>2</sub> -PMDETA] % mol	[AA]	% de [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]
33 100	100 4,5	1,06 13	0,2	0,5	1,5
34 100	100 4,5	1,06 17	0,2	0,5	1,5

10 El ligando PMDETA es menos efectivo que TPMA en la formación de especies de polímero activo y las conversiones son menores con las mismas otras condiciones de reacción.

**Ejemplos 35-40.**

15 Con 3 mL de estireno y con mezclas de disolventes diferentes de AcOEt/Et-OH, en las mismas cantidades en volumen (3mL/1mL), en las condiciones de los ejemplos 2 y 15 se obtienen resultados muy diferentes (Ejemplo 2: [St]:[DCPE]:[CuCl<sub>2</sub>-TP-MA]:[AA]:[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 100:1,06:0,2:0,5:1,5, T=100 °C, t=4,5 horas, Ejemplo 15: [St]:[DCPE]:[CuCl<sub>2</sub>-TP-MA]:[AA]:[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 100:1,06:0,2:0:1,5, T=100 °C, t=4,5 horas).

20 Los disolventes y reactantes en las cantidades y condiciones de reacción reportadas en la Tabla 7 se introdujeron en el reactor Schlenk.

Tabla 7

Ejemplo [N°] disolvente T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA] % mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	% de [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] estructura
35 AcOMet/Met-OH 100	100 4,5	1,06 63	0,2 7,5	0,5 1,26	1,5 lineal
36 AcOiPr/iPr-OH 100	100 4,5	1,06 0	0,2	0,5	1,5
37 AcOtBu/tBu-OH 100	100 4,5	1,06 0	0,2	0,5	1,5
38 AcOMet/Met-OH 100	100 4,5	1,06 67	0,2 10,4	0 1,46	1,5 lineal
39 AcOiPr/iPr-OH 100	100 4,5	1,06 79	0,2 9,8	0 1,40	1,5 lineal
40 AcOtBu/tBu-OH 100	100 4,5	1,06 64	0,2 7,8	0 1,99	1,5 lineal

25 Con AA y el par de disolventes AcOMet/Met-OH, en el ejemplo 35 se obtiene un polímero con un rendimiento y la Mw/Mn menor que en el Ejemplo 2 con AcOEt/Et-OH. Considerando que con el par de disolventes AcOi-Pr/i-Pr-OH y AcOt-Bu/t-Bu-OH, en los ejemplos 36 y 37, no se obtiene poliestireno (X=0 %). En estos casos, se observa que los pares de disolventes no disuelven el catalizador Cu(II)-TPMA y AA que tiende a aglomerarse con el bicarbonato de sodio formando residuos de color que se depositan en las paredes del reactor. Sin AA, con el par de disolventes AcOMet/Met-OH, en el ejemplo 38 se obtiene un polímero con un rendimiento y la Mw/Mn ligeramente mayor que en el Ejemplo 15 con AcOEt/Et-OH. Con el par de disolventes AcOi-Pr/i-Pr-OH en el ejemplo 39 se obtiene una producción distintivamente mayor y la Mw/Mn ligeramente mayor que en el Ejemplo 15, en tanto que con AcOt-Bu/t-Bu-OH, en el Ejemplo 40, se obtiene una producción análoga, pero la Mw/Mn mayor con respecto al ejemplo 15 con AcOEt/Et-OH.

**Ejemplo 41.**

35 En las condiciones de reacción y la formulación como en el Ejemplo 7, pero con el par de disolventes AcOMet/Met-OH, en vez de AcOEt/Et-OH, no se obtiene un polímero insoluble, sino un polímero ramificado con alta Mw/Mn.

Se introdujeron los siguientes compuestos en el reactor Schlenk: 3 mL de estireno y AcOMet/Met-OH 3mL/1mL, con proporciones de concentración entre los reactantes reportados a continuación [St]:[DCPE]:[CuCl<sub>2</sub>-TPMA]: [AA]:[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 100:1,06:0,2:0,5:1,5. La Tabla 8 lista los resultados obtenidos.

5

Tabla 8

Ejemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA] % mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	% de [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] estructura
41	100	1,06	0,2	0,5	1,5
60	18	39	31,5	7,87	ramificado

#### Ejemplos 42-46.

Con diferentes proporciones en volumen de AcOEt/Et-OH, a 60 °C se puede obtener un polímero reticulado insoluble o ramificado soluble.

10

Se introdujeron en el reactor Schlenk 3 mL de estireno y otros reactantes en las proporciones y con las condiciones listadas a continuación: [Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 100:1,06:0,05:0,5:1,5, una T=60 °C. La mezcla de disolvente está comprendida como se define en la Tabla 9.

15

Tabla 9

Ejemplo [N°] AcOEt/Et-OH	Tiempo [horas] X(gel) [%]	Mw [kDa]	Mw/Mn [-]	estructura
42 3mL/1mL	13 (74)			reticulado
43 2mL/2mL	8 (92)			reticulado
44 1mL/3mL	5 (100)			reticulado
45 3,5mL/0,5mL	18 66	17,4	2,11	ramificado
46 6mL/2mL	18 48	34,7	5,80	ramificado

En los Ejemplos 42 a 44, a medida que aumenta el contenido Et-OH, la velocidad de reacción aumenta y los reticulados se observaron a tiempos menores. En el Ejemplo 45 con 0,5 mL de Et-OH y la proporción de AcOEt/Et-OH 7/1 en volumen existe una velocidad de reacción menor y no se alcanza el reticulado (no se forma un polímero insoluble) como en el Ejemplo 46 al duplicar las cantidades de disolvente, en la misma proporción de AcOEt/Et-OH que en el Ejemplo 42.

20

#### Ejemplos 47-50.

Con 3 mL de estireno a 70 °C durante 18 horas con diferentes cantidades de DCPE, AcOEt/Et-OH y AA/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se obtuvieron polímeros reticulados insolubles y solubles lineales.

25

Se introdujeron 3 mL de estireno en el reactor Schlenk llevando a cabo la reacción a 70 °C durante 18 horas y agregando los otros reactantes en las proporciones listadas en la Tabla 10.

Tabla 10

Ejemplo [N°] T [°C]	[St] AcOEt/Et-OH	[DCPE] X [%]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA] % mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	% de [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] estructura
47	100	1,06	0,05	0,5	1,5
100	3mL/1mL	83	n.d.	n.d.	reticulado
48	100	2,12	0,05	0,5	1,5
100	3mL/1mL	78	6,8	1,54	lineal
49	100	2,12	0,05	0,5	1,5
100	2mL/2mL	83	7,9	1,66	lineal
50	100	2,12	0,05	1,0	3,0
100	3mL/1mL	100	n.d.	n.d.	reticulado

30

Al aumentar la proporción entre el iniciador y el ácido ascórbico, [DCPE]: [AA] de 1,06:0,5 a 2,12:0,5 en el Ejemplo 48 con respecto al Ejemplo 47, con las mismas cantidades de los otros componentes, volúmenes de la mezcla de disolventes, temperatura (70 °C) y tiempo de reacción (18 horas), no se forma un polímero insoluble, sino un polímero lineal con conversión ligeramente baja. El polímero lineal del Ejemplo 48 se obtiene con las mismas otras concentraciones, temperatura y tiempo de reacción aumentando también la cantidad de Et-OH a 2 mL con AcOEt/Et-OH 2 mL/2 mL como

35

en el Ejemplo 49, donde se observó una conversión del estireno a X=83 %. En el Ejemplo 50, trayendo de regreso la proporción [DCPE]: [AA] a 2,12:1, como en el ejemplo 47 (donde [DCPE]: [AA] a 1,06:0,5) se obtiene un polímero insoluble con conversión completa de estireno.

#### 5 Ejemplos 51-53.

Con 3 mL de estireno, 3 mL de AcOEt, 1 mL de Et-OH, 1,06 % mol de DCPE, 0,5/1,5 % mol/mol de AA/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> calculadas en el estireno, llevando a cabo la reacción a 60 °C durante 18 horas y variando la concentración molar de CuCl<sub>2</sub>-TPMA de 1/5 (=0,2 % molar) a 1/20 (=0,05 % molar) en moles con respecto al iniciador inicial (DCPE) no tuvieron lugar variaciones en el tipo de polímero según se reportó en la Tabla 11.

Tabla 11

Ejemplo [N°]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA]/[DCPE]	estructura
51	1/5	ramificado
52	1/10	ramificado
53	1/20	ramificado

La concentración del catalizador es indistinta en la formación del polímero insoluble.

#### 15 Ejemplos 54-55.

Al llevar a cabo la reacción a 60 °C durante 18 horas con 3 mL de AcOEt y 1 mL de Et-OH y reduciendo el contenido del iniciador difuncional geminal DCPE a la mitad, no se obtuvo más el polímero insoluble según se reportó en la Tabla 12.

Tabla 12

Ejemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA] Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] estructura
54	3mL 100	0,53	0,05	0,5	1,5
60	18	32	44,9	9,11	ramificado
55	6mL 100	0,53	0,025	0,25	0,75
60	18	69	52,1	3,22	ramificado

En el Ejemplo 54, al reducir a la mitad la cantidad del iniciador DCPE con respecto al Ejemplo 53, se obtuvo un polímero altamente ramificado, pero no insoluble. En el Ejemplo 55, al duplicar la cantidad de estireno con respecto al Ejemplo 53, se obtuvo de nuevo un polímero ramificado y soluble, pero la solución es menos viscosa que en el Ejemplo 54.

#### 25 Ejemplos 56-59.

Al llevar a cabo la reacción a 60 °C, durante 18 horas, con 3 mL de estireno, 3 mL de AcOEt y 1 mL de di Et-OH, 1,06 %mol del iniciador DCPE y 0,05 %mol del catalizador CuCl<sub>2</sub>-TPMA con respecto a AA/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5/1,5 %mol/%mol calculado en [St] del Ejemplo 53, no se obtuvo más el polímero insoluble como se reportó en la Tabla 13.

Tabla 13

Ejemplo [N°]	[AA], [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] %mol en [St]	X [%]	Mn [kDa]	Mw/Mn [-]	estructura
56	0,25, 0,75	52	9,1	1,47	lineal
57	0,25, 1,5	53	11,1	1,61	lineal
58	0,75, 1,5	n.d.	n.d.	n.d.	reticulado
59	0,5, 1,0	58	26,1	3,39	ramificado

Con las mismas otras condiciones, en el Ejemplo 53, con 0,5 %mol de AA y 1,5 %mol de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, con respecto a [St], se obtuvo el polímero insoluble. También en el Ejemplo 58, al aumentar AA a 0,75 %mol con respecto a [St] se obtuvo el polímero insoluble. En el Ejemplo 59, al reducir Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 1,0 %mol con respecto al [St] se obtuvo un polímero ramificado y en los Ejemplos 56 y 57 al reducir AA/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 0,25/0,75 y 0,25/1,5 se obtuvo el polímero lineal.

#### 40 Ejemplo comparativo 60

En el Ejemplo 42, al llevar a cabo la reacción a 60 °C, durante 13 horas, con 3 mL de estireno (26,1 mmol), 3 mL de AcOEt y 1 mL de Et-OH, 1,06 %mol del iniciador DCPE y 0,05 %mol del catalizador CuCl<sub>2</sub>-TPMA y el contenido de AA/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5/1,5 %mol/%mol con respecto a [St], se obtuvo el polímero (reticulado) insoluble con X (conversión de estireno) de

aproximadamente 74 %. Bajo la misma reacción y condiciones de formulación (tiempos de reacción de 15 horas, en vez de 13 horas) al sustituir 3,25 mL de acrilato de etilo (EA, 26,1 mmol) con los 3 mL de estireno, se obtuvo el polímero lineal como se reportó en la Tabla 14.

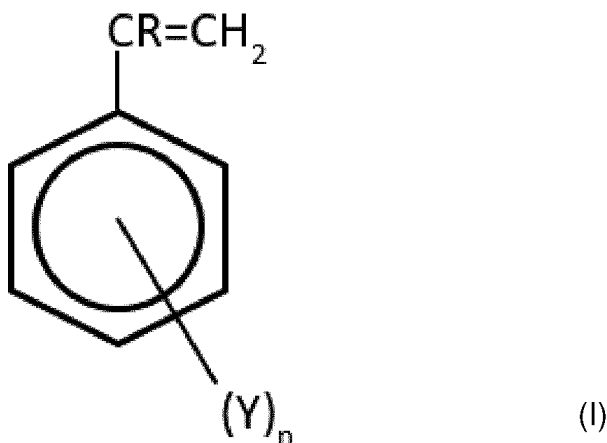
5

Tabla 14

Ejemplo [N°] T [°C]	[EA] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl <sub>2</sub> -TPMA] Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] estructura
60	100	1,06	0,05	0,5	1,5
60	15	96	20,4	1,52	lineal

## REIVINDICACIONES

1. El proceso de polimerización para la síntesis de polímeros aromáticos vinílicos, en que se controla la secuencia de monómeros en la cadena y la estructura lineal, soluble ramificada o reticulada insoluble, con funciones reactivas o de diferente polaridad; que comprende la etapa de polimerizar monómeros aromáticos vinílicos mediante una reacción de Polimerización Radical de Transferencia de Átomos (ATRP [por sus siglas en inglés]) con Activador ReGenerado por Transferencia de Electrones (ARGET [por sus siglas en inglés]), la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 25 °C y 110 °C en una atmósfera de gas inerte en presencia de un catalizador complejo que contiene un haluro cúprico y un ligando amina multidentada, alimentando a la reacción un iniciador orgánico que tiene dos halógenos geminales, un (bi)carbonato de metal alcalino, un par de disolventes de un alcohol alifático y un éster acético del mismo alcohol alifático y posiblemente ácido ascórbico, siempre que no se use un iniciador con tres o más halógenos activos, o monómeros o inímeros polivinílicos.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en que si el ácido ascórbico está presente a temperaturas menores o iguales que 100 °C, se obtienen estructuras de polímero ramificado.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde los monómeros aromáticos vinílicos tienen la fórmula general (I):



- donde R es un hidrógeno o un grupo metilo, n es cero o un entero de 1 a 3, Y es un halógeno seleccionado de cloruro o bromuro, o Y es un grupo alquilo o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde los monómeros aromáticos de vinilo se seleccionan de estireno,  $\alpha$ -metil-estireno, isómeros de viniltolueno, isómeros de etil-estireno, isómeros de propil-estireno, isómeros de cloroestireno, isómeros de bromoestireno, isómeros de metoxiestireno, isómeros de acetoxiestireno y mezclas de los mismos.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde los monómeros aromáticos de vinilo se seleccionan de estireno y mezclas de estireno y  $\alpha$ -metil-estireno.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que los iniciadores con dos halógenos geminales tienen la fórmula  $X_2-C-(R_1)R_2$  en donde X es un halógeno seleccionado de F, Cl, Br o I; R1 es H en el caso donde R2 es un grupo aromático, o R1 es un grupo alquilo alifático con uno a 20 átomos de carbono con estructura lineal o ramificada si R2 es un éster de alquilo que consiste en un grupo carboxílico con un alquilo lineal o ramificado que contiene 1 a 30 átomos de carbono.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde X se selecciona de cloruro y bromuro.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en donde los iniciadores con dos halógenos geminales se seleccionan de haluros de benzal, 2-bromo-iso-butirato de etilo, benceno (di-clorometilo),  $CuCl_2$ , 2,2-diclorobutanoato de metilo, 2-cloroisobutanoato de etilo, 2,2-di-cloro-propanoato de etilo, 2,2-di-cloro-butirato de metilo.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8 en donde los iniciadores se seleccionan de 2,2-dicloro-propanoato de etilo o cloruro de benzal.
10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que el disolvente es una mezcla que contiene un éster acético de un alcohol alifático y el alcohol alifático mismo.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde los alcoholes alifáticos se seleccionan de metanol, etanol, propanol, iso-propanol, terc-butanol.

12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11 en donde los ésteres acéticos de los alcoholes alifáticos se seleccionan de acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopropilo o acetato de terc-butilo.
- 5 13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde las mezclas se seleccionan de acetato de etilo y alcohol etílico, acetato de metilo y metanol, acetato de isopropilo e iso-propanol, acetato de terc-butilo y terc-butanol.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el disolvente es la mezcla que contiene acetato de etilo y alcohol etílico.
- 10 15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde si la reacción de polimerización se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 60 °C a 70 °C, y el par de disolventes es la mezcla que contiene acetato de etilo y alcohol etílico, se obtienen estructuras de polímero reticulado.
- 15 16. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en que el ligando amina multidentada está presente en cantidad equimolar o en exceso del ligando hasta en 200 % en moles con respecto a las moles de haluro cúprico.
17. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en que las concentraciones de dihaluro de cobre están comprendidas entre 1/5 y 1/20 con respecto a la concentración molar de moléculas iniciadoras.
- 20 18. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en que la proporción molar en las moléculas de ligando amina dentada con respecto a los átomos de cobre o las moles de haluro de cobre varía entre 1/1 y 2/1.
- 25 19. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en que el halógeno en el di-haluro de cobre se selecciona de cloruro o bromuro.
20. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en que el metal alcalino del (bi)carbonato se selecciona de Li, Na, K, Rb, Cs.
- 30 21. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 en donde al inicio o durante la reacción de polimerización, se agregan compuestos reductores seleccionados de ácido ascórbico, una sal de metal alcalino de ácido ascórbico, compuestos de estaño orgánico, ácidos orgánicos, sales, ésteres y ésteres de ácido ascórbico, aldehídos o fenoles, 2-etilhexanoato de estaño (II), tocoferol, alcohol alifático, el ligando amina multidentada.
- 35 22. Proceso de acuerdo con la reivindicación 21 en donde los agentes reductores se seleccionan de 2-etilhexanoato de estaño, ácido cítrico, ácido oxálico, terc-butilcatecol.
23. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en que los compuestos reductores están presentes en cantidades molares menores que la sal de (bi)carbonato.