



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112020022613-0 B1

(22) Data do Depósito: 08/05/2019

(45) Data de Concessão: 03/10/2023

(54) Título: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA A SÍNTESE DE POLÍMEROS AROMÁTICOS DE VINILA COM UMA ESTRUTURA CONTROLADA

(51) Int.Cl.: C08F 12/08; C08F 2/06; C08F 2/38.

(30) Prioridade Unionista: 09/05/2018 IT 102018000005186.

(73) Titular(es): VERSALIS S.P.A..

(72) Inventor(es): FRANCO GHELFI; ANGELO FERRANDO; ALDO LONGO; MIRKO BUFFAGNI.

(86) Pedido PCT: PCT IB2019053763 de 08/05/2019

(87) Publicação PCT: WO 2019/215626 de 14/11/2019

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/11/2020

(57) Resumo: A presente invenção se refere a um processo de polimerização para a síntese de polímeros aromáticos de vinila, em que a sequência de monômeros na cadeia e na estrutura insolúvel reticulada ou solúvel ramificada linear, com funções de polaridade reativas ou diferentes, são controladas. O dito processo compreende a etapa de polimerizar monômeros aromáticos de vinila por meio de uma reação de Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) com um Ativador Regenerado por Transferência de Elétrons (ARGET), sendo que a reação é realizada a uma temperatura compreendida entre 25 °C e 110 °C em uma atmosfera de gás inerte na presença de um catalisador complexo que contém um haleto cúprico e um ligante de amina multidentado, alimentar a reação com um iniciador orgânico que tem dois halogênios geminais, um (bi)carbonato de metal alcalino, um par de solventes de um álcool alifático e um éster acético do mesmo álcool alifático e, possivelmente, ácido ascórbico, não dotado de iniciador é usado com três ou mais halogênios ativos, ou monômeros ou inímeros de polivinila.

**“PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO PARA A SÍNTESE DE POLÍMEROS
AROMÁTICOS DE VINILA COM UMA ESTRUTURA CONTROLADA”**

Descrição

[0001] A presente invenção se refere a um processo para a síntese de polímeros aromáticos de vinila, em que a sequência de monômeros na cadeia e na estrutura insolúvel reticulada ou solúvel ramificada linear, com funções de polaridade reativas ou diferentes, podem ser controladas.

[0002] Os polímeros então produzidos podem ser usados como tais ou podem ser usados para produzir polímeros em bloco, sem o uso de iniciadores polifuncionais, que podem gerar três ou mais cadeias de polímero, sem o uso de monômeros ou inímeros de polivinila usados para obter estruturas de polímero ramificadas, a custos contidos graças ao uso de baixas concentrações de catalisador complexo e baixos custos do componente.

[0003] O processo usa uma reação de Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) de monômeros aromáticos de vinila com um Ativador Regenerado por Transferência de Elétrons (ARGET), indicado no presente documento como ARGET-ATRP.

[0004] O dito processo pode ser aplicado à síntese de polímeros aromáticos de vinila lineares, ramificados, em bloco e funcionalizados a serem usados como tais. O dito processo pode ser adicionalmente aplicado para produzir composições poliméricas compatíveis que contêm polímeros aromático de vinila e outros polímeros incompatíveis, para a preparação de composições aromáticas de vinila com funções reativas, adesivas, retardadores de chama,

antiestáticas ou bactericidas.

[0005] Um polímero com uma estrutura reticulada significa um polímero insolúvel, em máxima expansão com o monômero ou com um solvente adequado mesmo se as ligações químicas covalentes não forem identificadas entre as cadeias. Do mesmo modo, os polímeros com uma estrutura ramificada são polímeros solúveis que exibem polidispersibilidade fornecida pela razão entre a massa molecular ponderal média (M_w) e a massa molecular numérica média (M_n) indicada com M_w/M_n maior que 2 e M_w determinada com detecção viscosimétrica ou Dispersão de Luz Laser de Múltiplos Ângulos (MALLS) maior que 20 % em relação a M_w determinada com detecção de índice de refração, mesmo se nenhuma ligação química covalente for identificada nos pontos de ramificação entre as cadeias. Os polímeros com uma cadeia linear são polímeros em que a M_w determinada com detecção viscosimétrica ou Dispersão de Luz Laser de Múltiplos Ângulos (MALLS) é quase igual a um máximo de 20 % maior que M_w determinada com detecção de índice de refração.

[0006] No presente pedido de patente, o termo (met)acrílico significa um composto acrílico ou metacrílico; o termo (bi)carbonato significa um composto de carbonato ou bicarbonato.

[0007] No pedido de patente, todas as condições operacionais incluídas no texto devem ser consideradas como condições preferenciais mesmo se isso não for especificamente definido.

[0008] Para os fins deste texto, o termo “compreender” ou “incluir” também compreende o termo “consistir em” ou

“consistindo essencialmente em”.

[0009] Para os fins deste texto, as definições dos intervalos sempre compreendem os extremos a menos que seja especificado o contrário.

Técnica anterior

[0010] O documento US 7.893.174 descreve uma Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) com Ativador Regenerado por Transferência de Elétrons (ARGET).

[0011] Em particular, o mesmo descreve um processo de polimerização em que os monômeros copolimerizáveis podem ser polimerizados na presença de um agente redutor e uma polimerização significa que inicialmente compreende um catalisador com pelo menos um metal de transição e um iniciador radicalar, em que a razão molar entre metal de transição e iniciador radicalar é menor que 0,05, até 0,01.

[0012] O catalisador compreende adicionalmente um ligante de amina multidentado assim como um metal de transição. O redutor deve ser adequado para reduzir o metal do catalisador de modo a torná-lo ativo na extração reversível de um halogênio do iniciador ou da cadeia de radical na forma dormente e na formação de um radical capaz de se propagar adicionando-se monômero. O agente redutor pode ser inorgânico ou orgânico, por exemplo, ácido ascórbico, compostos estanosos, açúcares redutores, mercaptanas, álcoois. A reação de ARGET-ATRP pode ser executada na presença de solvente e uma base. Um excesso de ligante de amina multidentado em relação ao metal do catalisador aumenta a velocidade da reação. Na ausência de agente redutor, para obter polímeros lineares, iniciadores

mono e di-halogenados podem ser usados e para produzir polímeros ramificados, iniciadores tri e poli-halogenados, comonômeros e inímeros de multivinila. Nos exemplos com monômeros aromáticos de vinila como estireno, a reação é realizada em temperaturas de 110 °C.

[0013] O documento US 8.933.183 descreve um processo de ARGET-ATRP aplicado aos monômeros derivados de ácido (met)acrílico que usa um complexo de catalisador à base de cobre. O dito catalisador contém 5 ppm a 30 ppm em peso de átomos de cobre, e uma quantidade molar menor ou igual a 7 % em mmol de uma amina multidentada como o ligante, em que a dita amina está presente em quantidades molares menores ou iguais a 150 % em mol em relação ao teor total de átomos de cobre.

[0014] O sistema de reagente contém adicionalmente pelo menos um agente redutor e pelo menos uma base. Os agentes redutores incluem álcoois, aldeídos, fenóis e ácidos orgânicos como ácido ascórbico e sais e ésteres de ácido ascórbico. A base é um composto orgânico de mono ou poliamina ou um composto inorgânico de lítio, sódio e cálcio, incluindo metóxido de sódio, etóxido de potássio, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos, fosfatos, acetatos, oxalatos, ascorbatos. Se o ácido ascórbico estiver sendo usado como um agente redutor, o processo de ARGET-ATRP para a polimerização controlada de monômeros (met)acrílicos pode ser realizado em um solvente adequado para solubilizar ácido ascórbico, como misturas orgânicas ou aquosas que incluem metanol, etanol, propanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona.

[0015] O polímero (met)acrílico resultante tem uma

distribuição de pesos moleculares que estão na faixa de 1,1 a 1,8.

[0016] O processo de síntese de ATRP é adequado para a produção de polímeros com uma estrutura controlada, linear, ramificada, com funções reativas. O controle da reação de polimerização é regulado pelo equilíbrio entre formas não ativas (dormentes) e ativas (vivas) da cadeia de polímero, que depende, por sua vez, do equilíbrio redutor de óxido do sistema catalítico usado com um ligante de amina multidentado. O dito ligante é selecionado com base no monômero e no halogênio presentes no sistema de reação conforme descrito no Journal of The American Chemical Society (2008 130(32) 10702-10713). O iniciador é selecionado para que seja mais reativo do que a cadeia de polímero na forma não ativa para que a iniciação das cadeias de polímero seja promovida em relação a sua propagação. Na síntese realizada com o processo de ATRP, os monômeros aromáticos de vinila são menos reativos que os monômeros (met)acrílicos e requerem temperaturas mais altas ou ligantes mais eficazes no desvio do equilíbrio da reação da forma dormente para a ativa. Com os monômeros aromáticos de vinila, em que mais de 80 % da terminação das cadeias de radical ocorre através de acoplamento, do uso de iniciadores disfuncionais, isto é, com dois halogênios por molécula, permite que o controle da reação seja mantido também no caso de terminação por acoplamento de duas cadeias de radical na forma ativa, à medida que a cadeia produzida mantém dois terminais halogenados embora tenham um comprimento fornecido pela soma das duas cadeias reagentes. A estrutura linear ou ramificada não pode ser

modificada alterando-se a temperatura ou concentração dos reagentes, mas apenas inserindo-se, ou não, iniciadores polifuncionais com pelo menos três funções, ou monômeros de polivinila com pelo menos dois grupos vinila por molécula, ou monômeros de vinila com grupos halogênio que podem agir tanto como monômeros na propagação da cadeia de polímero e como iniciadores de novas cadeias (também conhecidos como inímeros).

[0017] O ARGET-ATRP conhecido até o momento torna o processo de ATRP mais barato, reduzindo-se até mais de vinte vezes a quantidade de catalisador que contém metal de transição ou ligante de amina multidentado, necessário para realizar a reação sem modificar a variedade de estruturas de polímero que pode ser obtida em relação ao processo de ATRP.

Sumário

[0018] A Depositante constatou um processo para a síntese de polímeros aromáticos de vinila em que a sequência de monômeros em cadeia e a estrutura linear, ramificada solúvel ou reticulada insolúvel, com funções reativas ou polaridades diferentes, podem ser controladas, cujo processo usa uma reação de Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) de monômeros aromáticos de vinila com Ativador Regenerado por Transferência de Elétrons (ARGET), no presente texto indicado como ARGET-ATRP.

[0019] A estrutura (linear, ramificada ou reticulada) dos polímeros produzidos pode ser obtida sem adicionar substâncias de ramificação ou reticulação, iniciadores polifuncionais com pelo menos três funções, monômeros ou

inúmeros de polivinila que podem fornecer estruturas de polímero ramificadas, mas simplesmente ao regular a temperatura da reação e/ou as quantidades relativas de componentes da mistura de reação, em particular, reagentes e par de solventes.

[0020] Desse modo, com todos os mesmos componentes do sistema de reagente, a 100 °C é possível obter um polímero linear e a 70 °C, um polímero reticulado.

[0021] Portanto, a matéria da presente invenção é um processo de polimerização para a síntese de polímeros aromáticos de vinila, em que a sequência de monômeros na cadeia e na estrutura insolúvel reticulada ou solúvel ramificada linear, com funções de polaridade reativas ou diferentes, são controlados; o dito processo compreende a etapa de polimerizar monômeros aromáticos de vinila por meio de uma reação de Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) com um Ativador Regenerado por Transferência de Elétrons (ARGET), sendo que a reação é realizada em uma temperatura compreendida entre 25 °C e 110 °C em uma atmosfera de gás inerte na presença de um catalisador complexo que contém um haleto cúprico e um ligante de amina multidentado, alimentar a reação com um iniciador orgânico que tem dois halogênios geminais, um (bi)carbonato de metal alcalino, um par de solventes de um álcool alifático e um éster acético do mesmo álcool alifático e, possivelmente, ácido ascórbico, não dotado de iniciador é usado com três ou mais halogênios ativos, ou monômeros ou inúmeros de polivinila.

[0022] A vantagem do processo de acordo com o presente pedido de patente consiste na possibilidade de produzir

polímeros aromáticos de vinila em que a sequência de monômeros na cadeia e na estrutura insolúvel reticulada ou solúvel ramificada linear, com funções reativas ou polaridades diferentes, é controlada, que pode ser usada para produzir polímeros em bloco, sem o uso de iniciadores polifuncionais com 3 ou mais funções, de monômeros de polivinila e inímeros usados para obter estruturas de polímero ramificadas, em custos contidos devido à baixa concentração de catalisador complexo e ao baixo custo dos outros componentes necessários.

[0023] O processo permite que a estrutura do polímero aromático de vinila seja controlada de um modo versátil alterando-se a temperatura e a composição da mistura de reação, sem introduzir reagentes caros.

Descrição detalhada

[0024] O processo de acordo com o presente pedido de patente é descrito agora em detalhes.

[0025] Os monômeros aromáticos de vinila são submetidos a uma reação de Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) com um Ativador Regenerado por Transferência de Elétrons (ARGET). A reação é realizada em uma atmosfera de gás inerte a uma temperatura compreendida entre 25 °C e 110 °C. Um iniciador orgânico é fornecido à reação que tem dois halogênios geminais, um (bi)carbonato de metal alcalino, um par de solventes de um álcool alifático e um éster acético do mesmo álcool alifático e possivelmente ácido ascórbico, contanto que os iniciadores com três ou mais halogênios ativos não sejam usados, ou monômeros ou inímeros de polivinila.

[0026] Através de tal processo os polímeros aromáticos

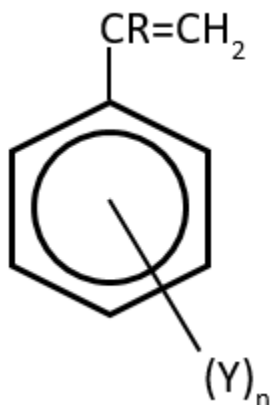
de vinila são produzidos em que a sequência de monômeros na cadeia e na estrutura insolúvel reticulada ou solúvel ramificada linear, com funções reativas ou polaridade diferente, são obtidos controlando-se a temperatura e a concentração dos compostos que formam a mistura de reação.

[0027] A síntese de polímeros aromáticos de vinila com uma estrutura linear através de ARGET-ATRP de acordo com o processo da presente invenção se a mistura de reação contém pelo menos um monômero aromático de vinila, pelo menos um iniciador orgânico com dois halogênios geminais, pelo menos um catalisador que contém um haleto cúprico e um ligante de amina multidentado, metal alcalino (bi-)carbonato e um par de solventes de um álcool alifático e de um éster acético do mesmo álcool alifático. A reação pode ser realizada em uma atmosfera de gás inerte a uma temperatura de preferência compreendida entre 70 °C e 110 °C, com mais preferência compreendida entre 80 °C e 110 °C, ainda com mais preferência compreendida entre 90 °C e 110 °C, ainda com mais preferência entre 90 °C e 100 °C.

[0028] Se, na mistura de reação, assim como os componentes listados para a síntese de polímeros aromáticos de vinila com uma estrutura linear, o ácido ascórbico está presente em temperaturas menores ou iguais a 100 °C, as estruturas de polímero ramificadas (solúveis) podem ser obtidas e em temperaturas compreendidas entre 60 °C e 70 °C, se o par de solventes for compreendido de acetato de etila e etanol, as estruturas de polímero reticulado (insolúveis) podem ser obtidas. Com os iniciadores orgânicos com apenas um halogênio, ao invés de dois halogênios geminais, embora na presença de todos os outros

componentes da mistura de reação listada para a formação de polímero ramificado ou reticulado, em temperaturas compreendidas entre 25 °C e 110 °C, apenas polímeros com uma estrutura linear são obtidos. Se um (bi)carbonato de metal alcalino não estiver presente, a polimerização não ocorre mesmo na presença de todos os outros componentes da mistura de reação listada para a formação de polímero ramificado ou reticulado linear, em temperaturas compreendidas entre 25 °C e 110 °C.

[0029] Os monômeros aromáticos de vinila que podem ser usados no processo de acordo com o presente pedido de patente têm a fórmula geral (I):



(I)

em que R é um hidrogênio ou um grupo metila, n é zero ou um número inteiro de 1 a 3, Y é um halogênio selecionado dentre cloro ou bromo, ou Y é um grupo alquila ou um grupo alcóxi que tem de 1 a 3 átomos de carbono.

[0030] Os monômeros aromáticos de vinila preferenciais que têm fórmula (I) são selecionados dentre estireno, α -metil-estireno, isômeros de viniltolueno, isômeros de etilestireno, isômeros de propilestireno, isômeros de cloroestireno, isômeros de bromoestireno, isômeros de

metoxiestireno, isômeros de acetoxiestireno e misturas dos mesmos. Com mais preferência, os ditos monômeros aromáticos de vinila podem ser selecionados dentre estireno e misturas de estireno e α -metil-estireno.

[0031] Os iniciadores com dois halogênios geminais que podem ser usados no processo descritos e reivindicados no presente pedido de patente têm fórmula $X_2-C-(R_1)R_2$ em que X é um halogênio selecionado dentre F, Cl, Br ou I; R1 é H no caso em que R2 é um grupo aromático, de preferência, selecionado dentre fenil ou fenila substituída, ou R1 é um grupo alquila alifático com um a 20 átomos de carbono, de preferência, 2 a 15 átomos de carbono, com mais preferência, 2 a 10 átomos de carbono, com uma estrutura linear ou ramificada se R2 for um éster alquílico que compreende um grupo carboxila com uma alquila linear ou ramificada que contém 1 a 30 átomos de carbono, de preferência, 1 a 20 átomos de carbono, com mais preferência, 1 a 10 átomos de carbono.

[0032] X é, de preferência, selecionado dentre cloro e bromo, ainda com mais preferência, é cloro que é mais adequado quando os solventes próticos são usados, que têm um átomo de hidrogênio lábil que pode ser produzido como um íon de H^+ ; os solventes próticos que podem ser usados podem ser selecionados dentre álcoois, dióis, polióis, fluoroálcoois ou ácidos carboxílicos; metanol e etanol são mais preferenciais.

[0033] Os solventes próticos são descritos no Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(15), 2175-2184.

[0034] Os iniciadores com dois halogênios geminais (di-

halogenados) (no mesmo átomo de carbono) garantem um maior caráter vivo, conforme permitem que as funções do halogênio sejam mantidas como terminais em cadeia também no caso em que as cadeias de radical terminam prevalentemente desacoplando-se na fase em que os mesmos estão ativos, como no caso de polímeros aromáticos de vinila. Para ser eficaz, os iniciadores di-halogenados devem ter ambos os halogênios com reatividade maior ou igual aos mesmos halogênios terminais das cadeias aromáticas de vinila que se propagam na forma inativa. Se um dos dois halogênios do iniciador fossem mais estáveis na forma inicial em relação à cadeia aromática de vinila com o halogênio terminal, a cadeia de polímero continuaria a crescer e uma nova cadeia não se iniciaria. Os iniciadores difuncionais simétricos não geminais têm a mesma reatividade e, portanto, se um halogênio estiver ativo, então, o outro também está ativo. Nos iniciadores difuncionais geminais usados no processo descritos e reivindicados, o segundo halogênio mantém a reatividade maior ou igual ao primeiro halogênio que reagiu e se tornou a extremidade da cadeia aromática de vinila originada do mesmo, por isso, a função dupla e o crescimento das duas cadeias aromáticas de vinila por molécula de iniciador é garantida no caso ideal de uma reação perfeitamente controlada, sem reações de terminação por desproporção e transferência que implicam na remoção de halogênios de extremidade de cadeia. Os iniciadores preferenciais com dois halogênios geminais são selecionados dentre haletos de benzal, 2-bromo-iso-butirato de etila, benzeno de (di-clorometil), CuCl_2 , 2,2-diclorobutanoato de metila, 2-cloroisobutanoato de etila, 2,2-di-cloro-

propanoato de etila, 2,2-di-cloro-butirato de metila. Os iniciadores preferenciais são 2,2-di-cloro-propanoato de etila e cloreto de benzal.

[0035] O solvente que pode ser usado no processo descrito e reivindicado no presente pedido de patente é uma mistura que contém um éster acético de um álcool alifático e do próprio álcool alifático.

[0036] Se o álcool estiver presente em quantidades maiores que a quantidade do monômero inicial e, no entanto, como para tornar o polímero aromático de vinila insolúvel, a polimerização por dispersão é obtida.

[0037] Os álcoois alifáticos que podem ser usados no processo descrito e reivindicado podem ser selecionados dentre metanol, etanol, propanol, iso-propanol, ter-butanol. Metanol, etanol, propanol e iso-propanol também são substâncias redutores no sentido da forma oxidada do catalisador.

[0038] Os ésteres acéticos de álcoois alifáticos que podem ser usados no processo descrito e reivindicado podem ser selecionados dentre acetato de metila, acetato de etila e acetato de propila, acetato de iso-propila, acetato de *terc*-butila.

[0039] As misturas preferenciais de solvente entre éster acético de um álcool alifático e do próprio álcool alifático são selecionadas dentre acetato de etila e álcool etílico, acetato de metila e metanol, acetato de isopropila e iso-propanol, acetato de *terc*-butila e *terc*-butanol.

[0040] A mistura de solvente mais preferencial também se deve a sua alta compatibilidade ambiental que pode ser a mistura que contém acetato de etila e álcool etílico.

[0041] Na faixa de temperatura entre 60 °C e 70 °C, com o mesmo volume do sistema de monômero e solvente, para razões entre acetato de etila e etanol maiores ou iguais a 7/1 nenhuma reticulação é observada, enquanto para as razões menores ou iguais a 3/1 a reticulação se apresenta, antecipadamente, como aumentos da quantidade de etanol.

[0042] Na faixa de temperatura entre 60 °C e 70 °C é, portanto, observado que quando se usa acetato de etila/etanol como o par de solventes em uma razão compreendida entre 1/1 e 7/1, de preferência, entre 1/1 e 3/1, o polímero insolúvel reticulado é formado.

[0043] Quando se usa os pares de solventes diferentes de acetato de etila/etanol, na mesma faixa de temperatura, um polímero ramificado, mas não insolúvel é formado.

[0044] É adicionalmente observado que como a polaridade do solvente e da mistura de reação aumenta, a velocidade da reação aumenta.

[0045] O catalisador complexo que é usado no processo descrito e reivindicado contém um haleto cúprico e um ligante de amina multidentado. O halogênio do haleto cúprico é, de preferência, o mesmo halogênio presente no iniciador. O ligante de amina multidentado pode estar presente em quantidades equimolares ou em excesso de ligante até 200 % em mol em relação ao mol de haleto cúprico que corresponde aos átomos gram de cobre.

[0046] O processo de ARGET-ATRP tem a vantagem de exigir concentrações molares de catalisador menores formadas do sal de cobre e do ligante em relação ao iniciador inicialmente presente na mistura de reação.

[0047] No processo de acordo com a presente pedido de

patente, as concentrações molares de di-haleto de cobre são, de preferência, usados, compreendidas entre $1/5$ e $1/20$, de preferência, compreendidas entre $1/10$ e $1/20$, com mais preferência, compreendidas entre $1/15$ e $1/20$, em relação à concentração molar de moléculas de iniciador. As concentrações de átomos de cobre expressas em átomos gram por litro de mistura de reação menor que $1/20$ em relação à concentração molar de moléculas de iniciador não garantem o controle ideal da reação, em particular para quantidades de iniciador menores que 1 % em mol em relação ao monômero aromático de vinila na mistura de reação inicial. A variação da concentração do catalisador em relação àquela do iniciador orgânico com dois halogênios geminais, do sistema de solvente do monômero aromático de vinila, do carbonato e do composto redutor não modifica a estrutura do polímero que é obtida sob as mesmas condições de reação. Se o polímero insolúvel for obtido com $1/5$ de catalisador em relação ao iniciador, o mesmo também é obtido com $1/20$ sob todas as mesmas condições de reação em termos de concentrações de componentes, temperatura e tempo de reação diferentes.

[0048] O halogênio que é usado no haleto de cobre é, de preferência, o mesmo que aquele do iniciador, de preferência, é selecionado dentre cloro ou bromo; cloro é o mais preferencial.

[0049] O ligante de amina multidentado, com base em sua estrutura, permite que a eficácia do catalisador seja regulada no equilíbrio entre a forma não ativa da cadeia de polímero aromático de vinila, que termina com um átomo de halogênio, e a forma de radical ativa, conforme descrito em

Journal of the American Chemical Society (2008 130(32) 10702-10713). Um ligante mais ativo aumenta a concentração de radicais livres e permite que uma velocidade de reação maior seja obtida, mas reduz o controle da estrutura à medida que uma concentração alta de radicais reativos promove tanto a propagação das cadeias e sua terminação e transferência para o monômero. A atividade do ligante na extração de um halogênio do iniciador ou da cadeia dormente aumenta quando passa da 2,2'-bipiridina (bpy) de amina multidentada para PentaMetilDiEtilenoTriAmina (PMDETA), para Tris[(2-Piridil)metil]-Amina(TPMA), para 5,5,7,12,12,14-hexaMetil-1,4,8,11-tetra-azaCiclo-tetradecano (Me6Cyclam) e, com o mesmo iniciador e monômero, bromo é mais facilmente extraível do cloro. Um excesso de moléculas ou mols de ligante de amina multidentado em relação às moléculas ou mols de cobre permite que a velocidade da reação aumente, mas conforme o componente é mais caro, no processo de acordo com a presente invenção, uma razão molar é usada em moléculas de ligante de amina multidentado em relação a átomos de cobre ou mols de haleto de cobre entre 1/1 e 2/1 e, de preferência, de 1,5/1 e, com mais preferência, de 1/1.

[0050] As aminas multidentadas selecionadas dentre 2,2'-bipiridina (bpy), PentaMetilDiEtilenoTriAmina (PMDETA), Tris[(2-Piridil)metil]-Amina(TPMA) e 5,5,7,12,12,14-hexaMetil-1,4,8,11-tetra-azaCiclo-tetradecano (Me6Cyclam) são preferenciais.

[0051] No processo descrito e reivindicado, um (bi)carbonato de metal alcalino deve ser usado sem o qual a reação de polimerização de monômeros aromáticos de vinila

não ocorre. Esse composto é normalmente usado anidro e disperso na forma de pó com dimensões menores ou iguais a 500 micron na mistura de reação. Os (bi)carbonatos de metais alcalinos selecionados dentre Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba e Ra são preferenciais; aqueles de sódio e potássio são mais preferenciais; o mais preferencial como é amplamente disperso e é fácil de encontrar é aquele de sódio.

[0052] Os compostos redutores podem ser possivelmente adicionados à mistura de reação no começo ou durante a reação de polimerização, selecionados dentre ácido ascórbico ou um sal de metal alcalino de ácido ascórbico, compostos de estanho orgânicos como 2-etil-hexaonoato de estanho, ácidos orgânicos selecionados dentre ácido cítrico, ácido oxálico, sais e ésteres de ácido ascórbico, substâncias orgânicas selecionadas dentre aldeídos ou fenóis, como *terc*-butilcatecol (usado como antioxidante no armazenamento de monômeros aromáticos de vinila), 2-etil-hexaonoato de estanho(II) e tocoferol. Mais agentes redutores usados no processo descrito e reivindicado podem ser álcool presente em grande excesso em relação aos átomos de cobre(II) no par de solventes éster acético de álcool alifático e álcool alifático, e no ligante de amina multidentado.

[0053] Os compostos redutores podem estar presentes em quantidades molares menores que o sal de (bi)carbonato, de preferência, menores ou iguais a 1 mol de agente redutor por 2 mols de (bi)carbonato. Surpreendentemente, com o uso de ácido ascórbico em quantidades controladas e condições de reação no processo de ARGET-ATRP de acordo com a

presente invenção, os polímeros aromáticos de vinila podem ser obtidos com uma estrutura linear, solúvel ramificada e, se o par de solventes contiver etanol, insolúvel reticulado, sem usar iniciadores tri ou polifuncionais ou dimônômeros de vinila.

[0054] Na ausência de (bi)carbonato de metal alcalino anidro, também na presença de agentes redutores como ácido ascórbico dissolvido na mistura de reação através de álcool, a reação não ocorre.

[0055] A reação de polimerização controlada pode ser realizada com outros agentes redutores, mas apenas na presença de ácido ascórbico a formação de polímero solúvel ramificado é observada e na faixa de temperatura entre 60 °C e 70 °C o polímero insolúvel é formado se o par de solventes for compreendido de acetato de etila e etanol.

[0056] No processo de ARGET-ATRP da presente invenção, a base inorgânica que compreende (bi)carbonato de metal alcalino é essencial para que a reação ocorra. Também na presença de outros agentes redutores, assim como o álcool do sistema de solvente, sem (bi)carbonato de metal alcalino a polimerização do monômero aromático de vinila não ocorre. A função da base de (bi)carbonato inorgânica é aquela de neutralizar qualquer ácido presente na mistura de reação e que desvia o equilíbrio a favor da formação de cadeias de radical ativo de modo muito eficaz. Portanto, o (bi)carbonato é dosado na quantidade mínima necessária para obter uma velocidade da reação suficientemente alta, mas não de modo a tornar a reação descontrolada. O (bi)carbonato não é solúvel na mistura de reação e é ativo na superfície, portanto, é preferencial usar (bi)carbonato

de sódio ou potássio com um diâmetro médio menor ou igual a 500 μm e, de preferência, menor ou igual a 200 μm . Devido a seu baixo custo e ampla disponibilidade, o sal básico preferencial é carbonato de sódio.

[0057] Na mistura de reação inicial do processo de ARGET-ATRP, cobre é alimentado na forma oxidada (II) e, portanto, a presença de pelo menos um agente redutor é necessária para reduzir o cobre para a forma reduzida (I) e formar os radicais de iniciação ou propagação das cadeias de radical.

[0058] Se o agente redutor estiver presente na mistura de reação em menores quantidades molares em relação aos átomos de cobre(II), o processo é chamado AGET-ATRP e se o agente redutor estiver presente em quantidades molares maiores ou iguais aos átomos de cobre(II), o processo é chamado ARGET-ATRP. No processo de ARGET-ATRP de acordo com a presente pedido de patente, um agente redutor pode ser o álcool presente em grande excesso em relação aos átomos de cobre(III) no par de solventes éster acético de álcool alifático e álcool alifático. O ligante de amina multidentado também pode ser um agente redutor, mas dado seu alto custo vale usar o mesmo em concentrações mínimas, em uma razão molar de 1 para 1 com os átomos de cobre.

[0059] A reação de polimerização pode ser realizada a uma temperatura compreendida entre 25 °C e 110 °C. A reação de polimerização pode ser realizada em pressão atmosférica ou superatmosférica até 2 MPa (20 bar) com base na reação e na temperatura de ebulição da mistura de reação em que a mistura de solvente é o componente mais volátil.

[0060] Alguns exemplos de aplicação da presente invenção

são descritos agora, com o único propósito da descrição não limitante e de que representam modalidades preferenciais de acordo com a presente invenção.

EXEMPLOS

[0061] Em todos os exemplos, a reação de polimerização descrita e reivindicada é realizada em pressão atmosférica.

Componentes usados na mistura de reação

[0062] As seguintes substâncias foram usadas na síntese de polímeros aromáticos de vinila:

- monômero aromático de vinila: estireno (St) estabilizado com 10 partes por milhão em peso de *terc*-butilcatecol (TBC) em uma atmosfera de ar (produzida por Versalis S.p.A.),
- solvente e sistemas redutores: acetato de etila (AcOEt), acetato de metila (AcOMet), acetato de isopropila (AcOiPr), acetato de *ter*-butila (AcOtBu), metanol (Met-OH), etanol (Et-OH), iso-propanol (i-Pr-OH), *ter*-butanol (tBu-OH), di-clorometano (Merck Sigma-Aldrich),
- bases inorgânicas: (bi)carbonato de sódio anidro (Carlo Erba),
- agentes redutores: ácido ascórbico (AA), *terc*-butilcatecol (TBC), 2-etil-hexanoato de estanho(II) (Sn(oct)₂) (Merck Sigma-Aldrich),
- ligantes: tris(2-piridilmetil)amina (TPMA), N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenetriamina (PMDETA) (Merck Sigma-Aldrich),
- iniciadores e haleto cúprico: 2-bromoisobutirato de etila (EBiB), (di-clorometil)benzeno (Cl₂TOL), CuCl₂ (Merck Sigma-Aldrich),

[0063] 2,2-Dicloropropanoato de etila (DCPE), 2,2-diclorobutanoato de metila (DCBM) e 2-cloroisobutanoato de etila (ECiB) foram sintetizados conforme relatado abaixo.

Síntese de DCPE.

[0064] 2,2-Dicloropropionato de sódio (*Merck*, 90 %; 100 g, 1,2 mol) e metanol (*Merck Sigma-Aldrich* 99,8 %; 250 ml) foram inseridos em um frasco de 500 ml com dois gargalos dotado de um agitador de âncora magnético. H_2SO_4 (*Merck Sigma-Aldrich* 96 %, 40 ml) é adicionado com um funil de gotejamento enquanto agita por cerca de 30 minutos em um banho de água gelada ($T = 4\text{ }^\circ\text{C}$). No fim da reação, a suspensão branca foi agitada por mais uma hora. A solução é separada do sólido através de destilação a vácuo. O solvente é removido para o rotavapor; o líquido é redissolvido em etanol (*Merck Sigma-Aldrich*, 98 %, 200 ml), 2 ml de H_2SO_4 (*Merck Sigma-Aldrich* 96 %) são adicionados e é aquecido em um banho de óleo até $78\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas, com agitação magnética e submetido a refluxo. A solução é deixada para resfriar, então, destilada através de equipamento de microdestilaria (100 placas de SAPLT ROHR System HMS 500C, $T_{\text{banho}}=130\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{manta}}=78\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{refluxo}}=9''$, $t_{\text{partida}}=0,1''$). O óleo amarelo obtido tem um título determinado através de espectroscopia (^1H -RMN) de 93 %.

Síntese de DCBM.

[0065] A síntese de 2,2-diclorobutanoato de metila foi realizada por meio de esterificação com metanol do cloreto de ácido de 2,2-diclorobutanoico que foi, por sua vez, sintetizado conforme descrito em *Synthesis* 2012 44 605-609, com o uso de um reator tubular cilíndrico dotado de um condensador Liebig, agitador de âncora magnético e uma

tampa de rosca dotada de um defletor perfurável, cruzado por uma pipeta de teflon usada para transportar o gás da reação. A câmara de reação, preenchida com cloreto de amônio de *terc*-butila (TBAC, 2,7 g, 9,6 mmol) e cloreto de butanoíla (100 ml, 0,955 mol), é aquecida até 100 °C enquanto O₂ é insuflado para a solução (40-50 ml/min) e deixado para borbulhar. Ao chegar a 100 °C, o fluxo de Cl₂ é aberto e adicionado ao anterior (35-45 ml/min) mantendo a temperatura a 100 °C por 30 minutos, então, a mistura de reação é aquecida por 5 °C a cada 30 minutos até 115 °C, em que a mesma permanece por 7 horas até 9 horas de reação total. Mantendo-se os fluxos de oxigênio e cloro, a mistura de reação é aquecida para 120 °C, então, ficando nessa temperatura por um total de 11 horas e 30 minutos; finalmente a mesma foi aquecida para 125 °C e tal temperatura foi mantida até um total de 13 horas. No fim da reação, o produto bruto é transferido para um frasco de um gargalo, em que 1-hexadeceno é adicionado para remover quaisquer resíduos de Cl₂. A reação é repetida uma segunda vez e o produto bruto é destilado para separar o cloreto de 2,2-dicloro butanoíla (rendimento ≈ 94 %). O intermediário de reação é dissolvido em 100 ml de metanol e, então, aquecido sob refluxo por 4 h. O produto é destilado à vácuo e analisado através de RMN (pureza > 99 %).

Síntese de ECiB

[0066] Os seguintes foram inseridos nessa ordem em um frasco de 500 ml com dois gargalos, dotado de um agitador de âncora magnético, condensador e uma torre de lavagem a vapor ácido: 1-hidroxi-isobutirato de etila (Merck, Sigma-Adrich, 800 ml, 600 mmol), CH₂Cl₂ (160 ml), SOCl₂ (Merck,

Sigma-Adrich, 60 ml, 827 mmol) e DMF (Merck, Sigma-Adrich, 0,8 ml). A solução foi agitada e submetida a refluxo por 8 horas. Após resfriar para temperatura ambiente, H₂O (100 ml) foi adicionado e foi neutralizado com adições graduais de bicarbonato (a formação copiosa de CO₂ é observada). A fase orgânica é isolada com um funil separador e anidrificado em uma coluna que contém Na₂CO₃ anidro. O eluato de duas reações é coletado em um frasco de 500 ml, AIBN (Merck, Sigma-Adrich, 1 g) é adicionado e é submetido a refluxo por 18 horas para polimerizar o metacrilato de etila, que é formado paralelo ao ECiB. Então, uma primeira destilação é realizada para recuperar o éster da massa de polimetacrilato (T de banho de óleo = 125 °C, T de ebulição = 85-100 °C e p = de 0,023 a 0,008 MPa (230 a 80 mbar)). O destilado resultante é, então, fracionado uma segunda vez (T de banho de óleo = 120 °C, T de ebulição = 90-100 °C e p = 0,019 MPa (190 mbar)) de modo a recuperar o ECiB (por exemplo, 90-93 °C a 190 mmHg). 119,2 g de líquido incolor são coletados (rendimento 66 %, pureza de GC > 99,5 %).

Equipamento de síntese de ARGET-ATRP

[0067] Para realizar a síntese de ARGET-ATRP de polímeros aromáticos de vinila, um reator Schlenk foi usado como o recipiente de reação (25 ml de volume de reação útil, diâmetro interno de 2,5 cm com agitador de âncora magnético em formato oval com 2 cm de comprimento e com diâmetro de 1 cm), que é uma peça de vidro adequada para realizar reações em uma atmosfera controlada (argônio ou nitrogênio). O equipamento usado é dotado de uma tampa rosqueada, para transportar os reagentes, e uma válvula agulha, a ser conectada com o distribuidor de gás. Essa

configuração do reator Schlenk é adequada para realizar reações sob ligeira pressão, com solventes que têm pontos de ebulição mais baixos do que a temperatura de reação. A tampa rosqueada é perfurada e dotada de uma gaxeta com um lado revestido com teflon que também pode operar como um disco de ruptura, se a pressão interna for excessiva. Para qualquer reação a ser realizada sob argônio ou nitrogênio, os reagentes sólidos são inseridos primeiro, então, a atmosfera é alterada com pelo menos três ciclos de vácuo/gás inerte (indicativamente 3 minutos de vácuo, enquanto para o gás inerte o período é definido pelo reaparecimento de borbulhamento da válvula de mercúrio). Nesse ponto, na ordem relevante, os reagentes líquidos podem ser inseridos (ou as soluções de reagentes sólidos) e os solventes, seja com uma pipeta de seringa, abrindo-se o reator Schlenk e deixando o gás inerte fluir livremente, ou com uma seringa, dotada de uma agulha de metal, perfurando o defletor. Uma vez que a operação terminou, o apertamento da tampa de rosca é verificado, a agulha é bem fechada e, por fim, o distribuidor de gás é excluído. Por fim, o frasco Schlenk é imerso no líquido termostático (se necessário). Conforme mencionado, esse reator específico é acoplado a um distribuidor de gás, um dispositivo em que uma linha de vácuo e um gás inerte são integrados, e podem ser alternativamente conectados a uma única saída, através da ativação de uma derivação. A bomba a vácuo é conectada diretamente ao distribuidor, enquanto a junção direta entre o distribuidor e o cilindro de gás inerte não é possível. A mesma é dispensada do cilindro através de um redutor de pressão em estágio duplo, o segundo do qual é suficiente

bom para ter capacidade de ser facilmente regulado, e daí entra em um dispositivo adaptado para fixar a pressão do gás em linha. Isso é obtido através de um borbulhador de mercúrio, em que a altura da coluna de Hg determina a pressão operacional, após exceder esse o borbulhamento do gás para o lado de fora começa. Desse modo, quaisquer problemas de pressurização das partes de vidro são prevenidos. Para atenuar a alteração de pressão (que poderia solicitar ar externo), na etapa crítica de distribuição de gás inerte para o vácuo Schlenk, durante a aclimatização, na parte superior do borbulhador deve haver um volume reserva de 1-2 litros. Todos os encaixes dos vários dispositivos são feitos com borracha de PVC, que garante baixa permeabilidade de gás.

Procedimento experimental geral: preparação das soluções de reagentes.

Preparação da solução de 1 ml titulada (= 0,2 % em mol) do complexo catalítico CuCl_2 -TPMA (em metanol, etanol, isopropanol ou *terc*-butanol).

1. Pesar 351 mg de CuCl_2 em um frasco volumétrico de 10 ml e dissolvê-lo com álcool, aumentar o volume (a solução é renovada mensalmente).

2. Pesar 151,6 mg de TPMA em um frasco volumétrico de 10 ml. Dissolver o ligante em 4 ml de álcool e adicionar 2 ml da solução de CuCl_2 anteriormente preparada. Então, aumentar o volume com álcool fresco. No caso de solubilidade ruim, bater até dissolução completa.

Preparação da solução de 1 ml titulada (= 0,2 % em mol) do complexo catalítico CuCl_2 -PMDETA (em etanol).

1. Pesar 351 mg de CuCl_2 em um frasco volumétrico de 10

ml e dissolvê-lo com etanol, aumentar o volume (a solução é renovada mensalmente).

2. Dosar volumetricamente 90,5 mg (109 ml) de PMDETA em um frasco volumétrico de 10 ml.

[0068] Dissolver o PMDETA em 4 ml de etanol e adicionar 2 ml da solução de CuCl_2 anteriormente preparada. Então, aumentar o volume com etanol fresco. No caso de solubilidade ruim, bater até dissolução completa.

Preparação da solução titulada de DCPE (em acetato de metila, etila, iso-propila, ter-butila).

[0069] Inserir volumetricamente 400 microL de DCPE (2,76 mM) em um frasco volumétrico de 10 ml, cheio com acetato de álcool (5 ml). Aumentar o volume da solução com solvente fresco.

Preparação da solução titulada de CAM (em acetato de etila).

[0070] 140 microL de CAM (1,381 mM) foram volumetricamente inseridos em um frasco volumétrico de 10 ml, cheio com AcOEt (5 ml). A solução foi, então, avolumada com solvente fresco.

Preparação da solução titulada de Sn(II) 2-etil-hexanoato (em acetato de etila).

[0071] Pesar 0,6220 g de 85 % 2-etil-hexanoato de Sn(II) em acetato de etila (1,305 mM) em um frasco volumétrico de 10 ml. A solução foi, então, avolumada com acetato de etila fresco. A solução é usada dentro de 72 horas, após a qual a mesma precisa ser preparada novamente.

Preparação da solução titulada de *terc*-Butilcatecol (TBC) em acetato de etila.

[0072] Pesar 0,2126 g de TBC (1,305 mM) em um frasco

volumétrico de 10 ml e aumentar o volume com acetato de etila fresco.

Processo geral para adicionar componentes da mistura de reação no reator Schlenk em 4 estágios (exemplo para a mistura de reação com 3 ml de estireno, 3 ml de acetato de etila e 1 ml de etanol):

- a) pesar o ácido ascórbico (quando fornecido) e o carbonato de sódio no recipiente de pesagem, introduzir sólidos no reator Schlenk e criar a atmosfera de argônio;
- b) dosar o estireno (3 ml) com 5 ml de pipeta graduada;
- c) diluir com 2 ml de AcOEt (dosar com pipeta graduada de 5 ml) e com 1 ml da solução de DCPE em AcOEt (dosar com pipeta graduada de 2 ml);
- d) introduzir a solução etanólica (1 ml) do complexo $\text{CuCl}_2\text{-TPMA}$, enquanto agita, dosar com uma pipeta graduada de 2 ml.

Realizar a reação e separar o poliestireno produzido.

[0073] A mistura de reação contida no Schlenk é submetida a termostato em um banho de óleo (ou água) nas temperaturas e pelos tempos fixados com a agitação a 400 rpm com o uso de um agitador de âncora magnético. O reator Schlenk é, então, resfriado em ar por 15 minutos e os conteúdos dos mesmos subsequentemente diluídos com CH_2Cl_2 (tipicamente 20 ml ou mais). Então, o poliestireno é precipitado, gotejando a solução de diclorometano em bastante metanol (250 ml). Se necessário, para facilitar a precipitação e a filtração do poliestireno, nesse ponto, uma pequena quantidade (cerca de 2 ml) de HCl 10 % aq. pode ser adicionada (peso/V). É deixado decantar por 2-3 h e

filtrado em um funil de filtração P4 (75 ml), anteriormente pesado.

Métodos de determinação de distribuição de massa molecular.

[0074] A distribuição de massa molecular de polímeros solúveis em THF obtida foi realizada através de cromatografia de permeação em gel (GPC) com um detector de índice de refração (RI), viscosímetro (VISCO) e Dispersão de Luz Laser de Múltiplos Ângulos (MALLS). Os polímeros que, com um detector MALLS, exibem uma massa molecular ponderal média (M_w) 20 % maior em relação à mesma M_w obtida com um detector de RI são considerados ramificados.

[0075] O equipamento GPC compreende:

- módulo de injetor de bomba Waters Alliance E2695 dotado de um desgaseificador,
- forno Waters com pré-coluna e 4 colunas de Phenogel (Phenomenex) dimensões 300 x 7,8 mm, tamanho de partícula 5 μ , porosidade 106 Å, 105 Å, 104 Å, 103 Å,
- detector de índice de refração RI Waters 410,
- detector viscosímetro Viscotek T50A calibrado com padrão polidisperso Viscotek, com viscosidade intrínseca declarada.

[0076] Os testes experimentais foram realizados sob as condições experimentais relatadas aqui:

- solvente de THF;
- Temperatura de coluna de 30 °C;
- Fluxo de 1 ml/min;
- Padrão interno de tolueno;
- Volume de injeção de 200 microlitros.

[0077] As amostras (polidispersas) são injetadas na

concentração de 1 mg/ml. A curvas de calibração universal é construída injetando-se 20 padrão de poliestireno monodisperso, com peso molecular M_p compreendido entre 2170 Da e 4340000 Da, registrando para cada peso molecular a viscosidade intrínseca e o volume de eluição.

[0078] A aquisição e o processamento de dados ocorrem através do software Empower2 (Waters) e do software Omnisev v.4.6.1 (Viscotek).

[0079] Os exemplos e as tabelas mostram as formulações, a temperatura (T) e o tempo de reação (horas), a fração de estireno polimerizado em relação à massa inicial inserida (X), a massa molecular numérica média (M_n) medida com detector de RI, M_w/M_n medida com detector de RI, a estrutura linear ou ramificada ou reticulada obtida, o índice n.d. que indica uma medição que não é determinável.

[0080] Em todos os exemplos, as reações ARGET-ATRP foram realizadas no equipamento Schlenk com o processo geral descrito acima.

Exemplos 1-9.

[0081] Formação de polímero linear, ramificado e reticulado com a mesma formulação e temperatura de reação diferente.

[0082] Os seguintes foram introduzidos no reator Schlenk: 3 ml de estireno, 3 ml de AcOEt, 1 ml de Et-OH e os reagentes na proporção molar $[St]:[DCPE]:[CuCl_2-TPMA]:[AA]:[Na_2CO_3] = 100:1,06:0,2:0,5:1,5$.

Tabela 1

Exemplo [N°]	T [°C]	t [horas]	X [%]	M_n [DA]	M_w/M_n [-]	Estrutura
1	110	4,5	74	8300	1,24	linear
2	100	4,5	64	9200	1,34	linear

Exemplo [N°]	T [°C]	t [horas]	X [%]	Mn [DA]	Mw/Mn [-]	Estrutura
3	100	9	90	1490	1,50	linear
4	100	18	100	2240	1,87	linear
5	90	18	89	1500	1,54	linear
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	linear

[0083] Conforme esperado, a conversão (X) aumenta com a temperatura (T) e o tempo de reação (t). De 90 °C a 110 °C os polímeros lineares são obtidos, mas a 80 °C e a 43 °C as estruturas de polímero ramificadas são obtidas e a 60 °C um polímero reticulado é obtido (gelatinoso, insolúvel).

Exemplos comparativos 10-12.

[0084] Na ausência ou escassez de Na_2CO_3 em relação à concentração de agente redutor, ácido ascórbico, nenhum polímero é formado.

[0085] 3 ml de estireno, 3 ml de AcOEt, 1 ml de Et-OH foram inseridos no reator Schlenk que realiza a reação a $T=100$ °C por $t=18$ horas com as formulações da Tabela 2:

Tabela 2

Exemplo [N°]	[St]	[DCPE]	[CuCl_2 - TPMA]	[AA]	[Na_2CO_3] %	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

[0086] No Exemplo comparativo 10 todos os componentes estão presentes para realizar a polimerização de ARGET-ATRP, como Cu(II) , ligante de amina multidentado, TPMA, em concentração molar igual àquela dos átomos de cobre, etanol e ácido ascórbico como agentes redutores, mas, na ausência

de Na_2CO_3 , a reação de polimerização não ocorre. No Exemplo 11 mesmo com etanol apenas como o agente redutor, sem Na_2CO_3 , a reação de polimerização não ocorre. No Exemplo 12 mesmo com ácido ascórbico como o agente redutor em concentração molar igual àquela de Na_2CO_3 , a reação de polimerização não ocorre.

Exemplos 13-21.

[0087] Na presença de Na_2CO_3 ou NaHCO_3 e ausência de ácido ascórbico o polímero linear é formado.

[0088] 3 ml de estireno (no Exemplo 21 6 ml), 3 ml de AcOEt , 1 ml de Et-OH foram introduzidos no reator Schlenk com as formulações e condições da Tabela 3.

Tabela 3

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

[0089] No Exemplo 13, sem ácido ascórbico, na presença de Na_2CO_3 , a reação de polimerização ocorre e, também com altas conversões de estireno (98 %), mesmo com M_w/M_n maior que 2, o polímero ramificado não é obtido. Do mesmo modo, nos Exemplos 17-20, em condições de reação análogas aos exemplos 5-8, mas sem ácido ascórbico, os polímeros lineares são obtidos. No Exemplo 21, com 0,25 mols de Na_2CO_3 em relação a 100 mols de estireno, um polímero linear é produzido com M_n igual ao teórico, que seria obtido com polimerização “em vivo controlada” ideal em que uma molécula de iniciador inicia duas cadeias de polímero.

Exemplos 22-24.

[0090] Com diferentes agentes redutores de ácido ascórbico, na presença de Na_2CO_3 , os polímeros ramificados ou reticulados não são obtidos.

[0091] 3 ml de estireno, 3 ml de AcOEt, 1 ml de Et-OH foram inseridos no reator Schlenk que realiza a reação a $T=70^\circ\text{C}$ por $t=18$ horas com as formulações e condições da Tabela 4.

Tabela 4

Exemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ - TPMA] % em mol Mn [kDa]	[Rid] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % estrutura
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 linear
24 70	100 18	1,06 44	0,05 6,0	[TBC] 0,5 1,43	1,5 linear

[0092] No exemplo 22 com concentração molar do catalisador $\text{CuCl}_2\text{-TPMA}$ igual a 0,05 % em relação ao estireno, com agente redutor de ácido ascórbico, um polímero reticulado seria obtido, enquanto nos exemplos 23 e 24 com 2-etil-hexanoato de estanho(II) e *terc*-butilcatecol, no lugar de ácido ascórbico, os polímeros lineares são obtidos.

Exemplos 25-29 e Exemplos comparativos 30-32.

[0093] A formação de polímero ramificado com iniciadores difuncionais geminais DCPE, Cl_2TOL e DCBM e linear com iniciadores monofuncionais CEB, EBiB, ECiB

[0094] 3 ml de estireno, 3 ml de AcOEt, 1 ml de Et-OH foram inseridos no reator Schlenk que realiza a reação em temperatura $T^\circ\text{C}$ pelo tempo t horas com as formulações e condições da Tabela 5.

Tabela 5

Exemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[Inic.] X [%]	[$\text{CuCl}_2\text{-TPMA}$] % em mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na_2CO_3] % estrutura
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_2TOL 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

Exemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[Inic.] X [%]	[CuCl ₂ - TPMA] % em mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % estrutura
30 100	100 4,5	ClEB 1,14 56	0,05 9,3	0,5 2,03	1,5 linear
31 100	100 4,5	EBiB 1,14 45	[CuBr ₂] 0,05 12,8	0,5 2,10	1,5 linear
32 70	100 18	ECiB 2,08 66	0,05 7,9	0,5 2,38	1,5 linear

[0095] Nos exemplos 25 a 29 com iniciadores diclorados geminais, os polímeros ramificados são obtidos, enquanto nos exemplos 30 a 32 com iniciadores mono-halogenados, com as outras condições iguais, os polímeros lineares são obtidos.

Exemplos 33-34.

[0096] Uso de ligante PMDETA ao invés de TPMA nas condições dos Exemplos 2 e 15.

[0097] 3 ml de estireno, 3 ml de AcOEt, 1 ml de Et-OH e os outros reagentes nas proporções e com as condições listadas na Tabela 6 foram inseridos no reator Schlenk.

Tabela 6

Exemplo [N°] T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ - PMDETA] % em mol	[AA]	[Na ₂ CO ₃] %
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

[0098] O ligante PMDETA é menos eficaz que TPMA na

formação das espécies de polímero ativo e as conversões são menores com as mesmas outras condições de reação.

Exemplos 35-40.

[0099] Com 3 ml de estireno e com misturas de solvente diferentes de AcOEt/Et-OH, nas mesmas quantidades em volume (3 ml/1 ml), nas condições de exemplos 2 e 15 resultados muito diferentes são obtidos (Exemplo 2: [St]:[DCPE]:[CuCl₂-TPMA]:[AA]:[Na₂CO₃] = 100:1,06:0,2:0,5:1,5, T=100 °C, t=4,5 horas, Exemplo 15: [St]:[DCPE]:[CuCl₂-TPMA]:[AA]:[Na₂CO₃] = 100:1,06:0,2:0:1,5, T=100 °C, t=4,5 horas).

[0100] Solventes e reagentes nas quantidades e condições de reação relatadas na Tabela 7 foram introduzidos no reator Schlenk.

Tabela 7

Exemplo [N°] solvente T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ - TPMA] % em mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % estrutura
35 AcOMet/Met- OH 100	100 4,5	1,06 63	0,2 7,5	0,5 1,26	1,5 linear
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 linear

Exemplo [N°] solvente T [°C]	[St] t [horas]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ - TPMA] % em mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % estrutura
39 AcOiPr/iPr- OH 100	100 4,5	1,06 79	0,2 9,8	0 1,40	1,5 linear
40 AcOtBu/tBu- OH 100	100 4,5	1,06 64	0,2 7,8	0 1,99	1,5 linear

[0101] Com AA e o par de solventes AcOMet/Met-OH, no exemplo 35 um polímero é obtido com um rendimento semelhante e Mw/Mn menor que no Exemplo 2 com AcOEt/Et-OH. Enquanto com os pares de solventes AcOi-Pr/i-Pr-OH e AcOt-Bu/t-Bu-OH, nos exemplos 36 e 37, o poliestireno não é obtido (X=0 %). Nesses casos, observa-se que os pares de solventes não dissolvem o catalisador Cu(II)-TPMA e AA que tende a se aglomerar com o carbonato de sódio que forma resíduos coloridos que são depositados nas paredes do reator.

[0102] Sem AA, com o par de solventes AcOMet/Met-OH, no exemplo 38, um polímero é obtido com um rendimento e Mw/Mn é ligeiramente maior que o Exemplo 15 com AcOEt/Et-OH. Com o par de solventes AcOi-Pr/i-Pr-OH no exemplo 39, um rendimento distintamente maior é obtido e Mw/Mn é ligeiramente maior que o Exemplo 15, enquanto com AcOt-Bu/t-Bu-OH, no Exemplo 40, um rendimento análogo é obtido, mas Mw/Mn é maior em relação ao exemplo 15 com AcOEt/Et-OH.

Exemplo 41.

[0103] Na reação e nas condições de formulação como no

Exemplo 7, mas com par de solventes AcOMet/Met-OH, ao invés de AcOEt/Et-OH, o polímero insolúvel não é obtido, mas um polímero altamente ramificado com alta Mw/Mn.

[0104] Os seguintes foram inseridos no reator Schlenk: 3 ml de estireno e AcOMet/Met-OH 3 ml/1 ml, com razões de concentração entre os reagentes relatadas abaixo de [St]:[DCPE]:[CuCl₂-TPMA]: [AA]:[Na₂CO₃] = 100:1,06:0,2:0,5:1,5. A Tabela 8 lista os resultados obtidos.

Tabela 8

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

Exemplos 42-46.

[0105] Com diferentes razões em volume de AcOEt/Et-OH, a 60 °C o polímero insolúvel reticulado ou solúvel ramificado pode ser obtido.

[0106] 3 ml de estireno e os outros reagentes nas proporções e com as condições listadas abaixo foram inseridos no reator Schlenk: [St]:[DCPE]:[CuCl₂-TPMA]:[AA]:[Na₂CO₃] = 100:1,06:0,05:0,5:1,5, uma T=60 °C. A mistura de solvente é compreendida conforme definido na Tabela 9.

Tabela 9

Exemplo [N°] AcOEt/Et-OH	Tempo [horas] X(gel) [%]	Mw [kDa]	Mw/Mn [-]	estrutura
42 3 ml/1 ml	13 (74)			reticulado
43	8			reticulado

Exemplo [N°] AcOEt/Et-OH	Tempo [horas] X(gel) [%]	M _w [kDa]	M _w /M _n [-]	estrutura
2 ml/2 ml	(92)			
44 1 ml/3 ml	5 (100)			reticulado
45 3,5 ml/0,5 ml	18 66	17,4	2,11	ramificado
46 6 ml/2 ml	18 48	34,7	5,80	ramificado

[0107] Nos Exemplos 42 a 44, à medida que o teor de Et-OH aumenta, a velocidade da reação aumenta e a reticulação é observada em tempos menores. No Exemplo 45 com 0,5 ml de Et-OH e a razão AcOEt/Et-OH 7/1 em volume há uma velocidade da reação menor e a reticulação não é alcançada (nenhum polímero insolúvel é formado) como no Exemplo 46 dobrando-se as quantidades de solvente, na mesma razão de AcOEt/Et-OH que o Exemplo 42.

Exemplos 47-50.

[0108] Com 3 ml de estireno a 70 °C por 18 horas com diferentes quantidades de DCPE, AcOEt/Et-OH e AA/Na₂CO₃ os polímeros insolúveis reticulados e solúveis lineares são obtidos.

[0109] 3 ml de estireno foram inseridos no reator Schlenk que realiza a reação a 70 °C por 18 horas e que insere os outros reagentes nas proporções listadas na Tabela 10.

Tabela 10

Exemplo [N°] T [°C]	[St] AcOEt/Et- OH	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ - TPMA] % em mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % estrutura
47 100	100 3 ml/1 ml	1,06 83	0,05 n.d.	0,5 n.d.	1,5 reticulado
48 100	100 3 ml/1 ml	2,12 78	0,05 6,8	0,5 1,54	1,5 linear
49 100	100 2 ml/2 ml	2,12 83	0,05 7,9	0,5 1,66	1,5 linear
50 100	100 3 ml/1 ml	2,12 100	0,05 n.d.	1,0 n.d.	3,0 reticulado

[0110] Aumentando-se a razão entre o iniciador e ácido ascórbico, [DCPE]:[AA] de 1,06:0,5 para 2,12:0,5 no Exemplo 48 em relação ao Exemplo 47, com as mesmas quantidades dos outros componentes, os volumes de mistura de solvente, temperatura (70 °C) e tempo de reação (18 horas), nenhum polímero insolúvel é formado, mas o polímero linear com conversão ligeiramente menor. O polímero linear do Exemplo 48 é obtido com o as mesmas outras concentrações, temperatura e tempo de reação que também aumentam a quantidade de Et-OH para 2 ml com AcOEt/Et-OH 2 ml/2 ml como no Exemplo 49, em que um aumento na conversão de estireno é observada a X=83 %. No Exemplo 50, voltando a razão de [DCPE]:[AA] para 2,12:1, como no exemplo 47 (em que [DCPE]:[AA] a 1,06:0,5), o polímero insolúvel é obtido com conversão de estireno completa.

Exemplos 51-53.

[0111] Com 3 ml de estireno, 3 ml de AcOEt, 1 ml de Et-OH, 1,06 % em mol de DCPE, 0,5/1,5 % em mol/% em mol de AA/Na₂CO₃ calculados em estireno, que realiza a reação a 60

°C por 18 horas e varia a concentração molar de CuCl_2 -TPMA de 1/5 (=0,2 % molar) para 1/20 (=0,05 % molar) em mols em relação ao iniciador inicial (DCPE) nenhuma variação ocorre no tipo de polímero conforme relatado na Tabela 11.

Tabela 11

Exemplo [N°]	$[\text{CuCl}_2\text{-TPMA}]/[\text{DCPE}]$	estrutura
51	1/5	ramificado
52	1/10	ramificado
53	1/20	ramificado

[0112] A concentração de catalisador é indiferente na formação de polímero insolúvel.

Exemplos 54-55.

[0113] Realizando-se a reação a 60 °C por 18 horas com 3 ml de AcOEt e 1 ml de Et-OH e reduzindo-se o teor de teor de iniciador difuncional geminal DCPE pela metade, o polímero insolúvel não é mais obtido conforme relatado na Tabela 12.

Tabela 12

Exemplo [N°] T [°C]	$[\text{St}]$ t [horas]	$[\text{DCPE}]$ X [%]	$[\text{CuCl}_2\text{-TPMA}]$ Mn [kDa]	$[\text{AA}]$ Mw/Mn [-]	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ estrutura
54 60	3 ml 100 18	0,53 32	0,05 44,9	0,5 9,11	1,5 ramificado
55 60	6 ml 100 18	0,53 69	0,025 52,1	0,25 3,22	0,75 ramificado

[0114] No Exemplo 54, reduzindo-se pela metade a quantidade de iniciador DCPE em relação ao Exemplo 53, o polímero altamente ramificado, mas não insolúvel, é obtido. No Exemplo 55, dobrando-se a quantidade de estireno em relação ao Exemplo 53, o polímero ramificado solúvel é obtido novamente, mas a solução é menos viscosa que no

Exemplo 54.

Exemplos 56-59.

[0115] Realizando-se a reação a 60 °C, por 18 horas, com 3 ml de estireno, 3 ml de AcOEt e 1 ml de di Et-OH, 1,06 % mol de iniciador DCPE e 0.05 % em mol de catalisador CuCl_2 -TPMA em relação a [St], reduzindo-se o teor de AA ou de Na_2CO_3 ou ambos, em relação a AA/ Na_2CO_3 0,5/1,5 % em mol/% em mol calculado em [St] do Exemplo 53, o polímero insolúvel não é mais obtido conforme relatado na Tabela 13.

Tabela 13

Exemplo [N°]	[AA], [Na_2CO_3] % em mol em [St]	X [%]	Mn [kDa]	Mw/Mn [-]	estrutura
56	0,25, 0,75	52	9,1	1,47	linear
57	0,25, 1,5	53	11,1	1,61	linear
58	0,75, 1,5	n.d.	n.d.	n.d.	reticulado
59	0,5, 1,0	58	26,1	3,39	ramificado

[0116] Com as mesmas outras condições, no Exemplo 53, com 0,5 % em mol de AA e 1,5 % em mol de Na_2CO_3 , em relação a [St], o polímero insolúvel foi obtido. Também no Exemplo 58, aumentando-se AA para 0,75 % em mol em relação a [St], o polímero insolúvel é obtido. No Exemplo 59, reduzindo-se Na_2CO_3 para 1,0 % em mol em relação a [St], o polímero ramificado é obtido e nos Exemplos 56 e 57 reduzindo-se AA/ Na_2CO_3 para 0,25/0,75 e 0,25/1,5, o polímero linear é obtido.

Exemplo Comparativo 60

[0117] No Exemplo 42, realizando-se a reação a 60 °C, por 13 horas, com 3 ml de estireno (26,1 mmol), 3 ml de AcOEt e 1 ml de Et-OH, 1,06 % em mol de iniciador DCPE, 0,05 % em mol de catalisador $\text{CuCl}_2\text{-TPMA}$ e teor de AA/ Na_2CO_3 0,5/1,5 % em mol/% em mol em relação a [St], o polímero insolúvel (reticulado) foi obtido com X (conversão de estireno) de cerca de 74 %. Sob as mesmas condições de reação e formulação (tempo de reação 15 horas, ao invés de 13 horas) substituindo-se 3,25 ml de acrilato de etila (EA, 26,1 mmol) pelos 3 ml de estireno, o polímero linear é obtido conforme relatado na Tabela 14.

Tabela 14

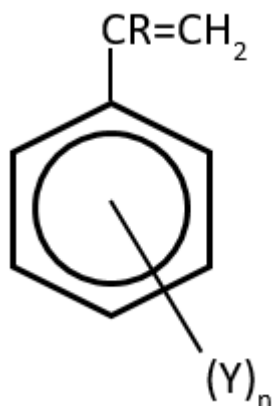
Exemplo [N°] T [°C]	[EA] t [horas]	[DCPE] X [%]	[$\text{CuCl}_2\text{-TPMA}$] Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na_2CO_3] estrutura
60	100	1,06	0,05	0,5	1,5
60	15	96	20,4	1,52	linear

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de polimerização para a síntese de polímeros aromáticos de vinila **caracterizado pelo** fato de que a sequência de monômeros na cadeia e na estrutura insolúvel reticulada ou solúvel ramificada linear, com funções de polaridade reativas ou diferentes, são controlados; que compreende a etapa de polimerizar monômeros aromáticos de vinila por meio de uma reação de Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) com um Ativador Regenerado por Transferência de Elétrons (ARGET), sendo que a reação é realizada em uma temperatura compreendida entre 25 °C e 110 °C em uma atmosfera de gás inerte na presença de um catalisador complexo que contém um haleto cúprico e um ligante de amina multidentado, alimentar a reação com um iniciador orgânico que tem dois halogênios geminais, um (bi)carbonato de metal alcalino, um par de solventes de um álcool alifático e um éster acético do mesmo álcool alifático e, possivelmente, ácido ascórbico, não dotado de iniciador é usado com três ou mais halogênios ativos, ou monômeros ou inímeros de polivinila.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que se o ácido ascórbico estiver presente em temperaturas menores ou iguais a 100 °C, estruturas de polímero ramificado solúvel são obtidas.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo** fato de que os monômeros aromáticos de vinila têm a fórmula geral (I):



em que R é um hidrogênio ou um grupo metila, n é zero ou um número inteiro de 1 a 3, Y é um halogênio selecionado dentre cloro ou bromo, ou Y é um grupo alquila ou um grupo alcóxi que tem de 1 a 3 átomos de carbono.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo** fato de que os monômeros aromáticos de vinila são selecionados dentre estireno, α -metil-estireno, isômeros de viniltolueno, isômeros de etilestireno, isômeros de propilestireno, isômeros de cloroestireno, isômeros de bromoestireno, isômeros de metoxiestireno, isômeros de acetoxiestireno e misturas dos mesmos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo** fato de que os monômeros aromáticos de vinila são selecionados dentre estireno e misturas de estireno e α -metil-estireno.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo** fato de que os iniciadores com dois halogênios geminais têm a fórmula $X_2-C-(R_1)R_2$ em que X é um halogênio selecionado dentre F, Cl, Br ou I; R1 é H no caso em que R2 é um grupo aromático, ou R1 é um grupo alquila alifático com um a 20 átomos de carbono com estrutura linear ou ramificada se R2 for um

éster alquílico que consiste em um grupo carboxílico com uma alquila linear ou ramificada que contém 1 a 30 átomos de carbono.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo** fato de que X é selecionado dentre cloro e bromo.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo** fato de que os iniciadores com dois halogênios geminais são selecionados dentre haletos de benzal, 2-bromo-iso-butirato de etila, benzeno de (di-clorometil), CuCl_2 , 2,2-diclorobutanoato de metila, 2-cloroisobutanoato de etila, 2,2-di-cloro-propanoato de etila, 2,2-di-cloro-butirato de metila; os iniciadores preferenciais são 2,2-di-cloro-propanoato de etila e cloreto de benzal.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado pelo** fato de que o solvente é uma mistura que contém um éster acético de um álcool alifático e o próprio álcool alifático.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo** fato de que os álcoois alifáticos são selecionados dentre metanol, etanol, propanol, iso-propanol, *terc*-butanol.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que os ésteres acéticos dos álcoois alifáticos são selecionados dentre acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, acetato de isopropila ou acetato de *terc*-butila.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo** fato de que as misturas são selecionadas

dentre acetato de etila e álcool etílico, acetato de metila e metanol, acetato de isopropila e iso-propanol, acetato de *terc*-butila e *terc*-butanol.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado pelo** fato de que o solvente é a mistura que contém acetato de etila e álcool etílico.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pelo** fato de que se a reação de polimerização for realizada em temperaturas na faixa de 60 °C a 70 °C, e o par de solventes é a mistura que contém acetato de etila e álcool etílico, estruturas de polímero reticulado insolúvel são obtidas.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **caracterizado pelo** fato de que o ligante de amina multidentado está presente em quantidade equimolar ou em excesso de ligante até 200 % em mol em relação aos mols de haleto cúprico.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, **caracterizado pelo** fato de que as concentrações de di-haleto de cobre são compreendidas entre 1/5 e 1/20 em relação à concentração molar de moléculas de iniciador.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **caracterizado pelo** fato de que a razão molar em moléculas de ligante de amina multidentado em relação aos mols de átomos de cobre ou haleto de cobre varia entre 1/1 e 2/1.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, **caracterizado pelo** fato de que o halogênio no di-haleto de cobre é selecionado dentre cloro

ou bromo.

19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, **caracterizado pelo** fato de que o metal alcalino do (bi)carbonato é selecionado dentre Li, Na, K, Rb, Cs.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, **caracterizado pelo** fato de que no começo ou durante a reação de polimerização, os compostos redutores são adicionados selecionados dentre ácido ascórbico, um sal de metal alcalino de ácido ascórbico, compostos de estanho orgânicos, ácidos orgânicos, sais, ésteres e ésteres de ácido ascórbico, aldeídos ou fenóis, 2-etil-hexanoato de estanho(II), tocoferol, álcool alifático, o ligante de amina multidentado.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado pelo** fato de que os agentes redutores são selecionados dentre 2-etil-hexanoato de estanho, ácido cítrico, ácido oxálico, *terc*-butilcatecol.

22. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 21, **caracterizado pelo** fato de que os compostos redutores estão presentes em quantidades molares menores que o sal de (bi)carbonato.