



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102018000005186
Data Deposito	09/05/2018
Data Pubblicazione	09/11/2019

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F	12	08

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F	2	06

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F	2	38

Titolo

PROCEDIMENTO DI POLIMERIZZAZIONE PER LA PRODUZIONE DI POLIMERI VINIL AROMATICI A STRUTTURA CONTROLLATA

PROCEDIMENTO DI POLIMERIZZAZIONE PER LA PRODUZIONE DI
POLIMERI VINIL AROMATICI A STRUTTURA CONTROLLATA

5 Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento per la sintesi di polimeri vinil-aromatici in cui la sequenza di monomeri in catena e la struttura, lineare, ramificata
10 solubile o reticolata insolubile, con funzionalità reattive o a diversa polarità, possono essere controllate.

I polimeri così prodotti possono essere impiegati tal quali oppure possono essere impiegati per produrre
15 polimeri a blocchi, senza l'uso di iniziatori poli-funzionali, che possano dare inizio a tre o più catene polimeriche, senza l'uso di monomeri polivinilici e inimeri usati per ottenere strutture polimeriche ramificate, a costi contenuti grazie all'impiego di basse
20 concentrazioni di catalizzatore complesso e bassi costi dei componenti.

Il procedimento utilizza una reazione di polimerizzazione radicalica a trasferimento di atomo (ATRP) di monomeri vinil-aromatici con attivatore rigenerato per
25 trasferimento elettronico (ARGET), nel presente testo indicata come ARGET-ATRP.

Detto procedimento può essere applicato alla sintesi di polimeri vinil-aromatici lineari, ramificati, a blocchi e funzionalizzati da impiegare tal quali. Detto
30 procedimento può essere applicato inoltre per rendere compatibili composizioni polimeriche contenenti polimeri vinil-aromatici ed altri polimeri incompatibili, per la preparazione di composizioni vinil-aromatiche con funzionalità reattive, adesive, ritardanti di fiamma,

antistatiche o battericide.

Per polimero con struttura reticolata si intende un polimero insolubile, al più rigonfiabile nel monomero o in un solvente idoneo anche se non sono identificati legami chimici covalenti tra le catene. Allo stesso modo polimeri con struttura ramificata sono polimeri solubili che mostrano una polidispersità data dal rapporto tra la massa molecolare media ponderale (M_w) e la massa molecolare media numerica (M_n) indicato con M_w/M_n maggiore di 2 e M_w determinato con rivelatore viscosimetrico o Multi Angle Laser Light Scattering (MALLS) maggiore del 20% rispetto a M_w determinato con rivelatore a indice di rifrazione, anche se non sono identificati legami chimici covalenti nei punti di ramificazione tra le catene. Sono considerati polimeri a struttura di catene lineari i polimeri in cui M_w determinato con rivelatore viscosimetrico o Multi Angle Laser Light Scattering (MALLS) è circa uguale o fino ad un massimo del 20% superiore rispetto a M_w determinato con rivelatore a indice di rifrazione.

Nella presente domanda di brevetto, con il termine (met)acrilico si intende un composto acrilico o metacrilico; con il termine (bi)carbonato si intende intendo un composto carbonato o bicarbonato.

Nella presente domanda di brevetto, tutte le condizioni operative riportate nel testo devono intendersi come condizioni preferite anche se non espressamente dichiarato.

Ai fini della presente trattazione il termine "comprendere" o "includere" comprende anche il termine "consistere in" o "consistente essenzialmente di".

Ai fini della presente trattazione le definizioni degli intervalli comprendono sempre gli estremi a meno di diversa specificazione.

Arte Nota

US 7,893,174 descrive una tecnica di Polimerizzazione Radicalica a Trasferimento di Atomo (ATRP) con Attivatore (Ri)Generato per Trasferimento Elettronico (ARGET).

5 In particolare, descrive un processo di polimerizzazione in cui monomeri copolimerizzabili possono essere polimerizzati in presenza di un agente riducente e di un mezzo di polimerizzazione che inizialmente comprende un catalizzatore con almeno un metallo di transizione ed un
10 iniziatore radicalico, in cui il rapporto molare tra metallo di transizione ed iniziatore radicalico è inferiore a 0.05, fino a 0.01.

Il catalizzatore comprende oltre ad un metallo di transizione anche un legante amminico multidentato. Il
15 riducente deve essere idoneo a ridurre il metallo del catalizzatore in modo tale da renderlo attivo nell'estrarre in modo reversibile un alogeno dall'iniziatore o dalla catena radicalica nella forma dormiente e formare un radicale in grado di propagare
20 addizionando monomero. L'agente riducente può essere sia inorganico sia organico, come per esempio l'acido ascorbico, i composti stannosi, gli zuccheri riducenti, i mercaptani, gli alcoli. La reazione ARGET-ATRP può essere condotta in presenza di solvente e di una base. Un
25 eccesso di legante amminico multidentato rispetto al metallo del catalizzatore aumenta la velocità di reazione. In assenza di riducente, per ottenere polimeri lineari si possono impiegare iniziatori mono- e di-alogenati e per produrre polimeri ramificati iniziatori tri- e poli-alogenati, comonomeri multivinilici e
30 inimeri. Negli esempi con monomeri vinilaromatici come lo stirene, la reazione viene condotta a temperature di 110°C.

US 8,933,183 descrive un processo ARGET-ATRP applicato a monomeri derivati dell'acido (met)acrilico che impiega un catalizzatore complesso a base di rame. Detto catalizzatore contiene da 5ppm a 30 ppm in peso di atomi di rame, e una quantità molare uguale o inferiore a 7 mmol % di un'ammina multidentata come legante, in cui detta ammina è presente in quantità molare inferiore o uguale al 150% in moli rispetto al contenuto totale di atomi di rame.

Il sistema reagente contiene inoltre almeno un agente riducente e almeno una base. Tra gli agenti riducenti sono inclusi alcoli, aldeidi, fenoli e acidi organici come acido ascorbico e sali ed esteri dell'acido ascorbico. La base è un composto organico mono- o poli-amminico o un composto inorganico di litio, sodio e calcio, inclusi metossido di sodio, etossido di potassio, idrossidi, carbonati, bicarbonati, fosfati, acetati, ossalati, ascorbati. Nel caso si usi come riducente l'acido ascorbico, il processo ARGET-ATRP per la polimerizzazione controllata di monomeri (met)acrilici può essere condotto in un solvente idoneo a solubilizzare l'acido ascorbico, come per esempio miscele organiche o acquose che includono metanolo, etanolo, propanolo, dimetilsolfossido, dimetilformammide, dimetilacetammide, N-metilpirrolidone.

Il polimero risultante (met)acrilico ha una distribuzione dei pesi molecolari che varia da 1.1 a 1.8.

Il procedimento di sintesi ATRP è idoneo per la produzione di polimeri a struttura controllata, lineare, ramificata, con funzionalità reattive. Il controllo della reazione di polimerizzazione è regolato dall'equilibrio tra forma non-attiva (dormiente) ed attiva (vivente) della catena polimerica, che dipende a sua volta dall'equilibrio ossido-riduttivo del sistema catalitico

impiegato con un legante amminico multidentato. Detto legante viene scelto in base al monomero e all'alogeno presente nel sistema di reazione, come descritto in Journal of The American Chemical Society (2008 130(32) 10702-10713). L'iniziatore viene scelto in modo che sia più reattivo della catena polimerica nella forma non-attiva affinché l'inizio delle catene polimeriche sia favorito rispetto alla loro propagazione. Nella sintesi condotta con procedimento ATRP, i monomeri vinil-aromatici sono meno reattivi dei monomeri (met)acrilici e necessitano di temperature superiori o di leganti più efficaci nello spostare l'equilibrio di reazione dalla forma dormiente alla forma attiva. Con monomeri vinil-aromatici, in cui la terminazione delle catene radicaliche avviene per oltre 80% per accoppiamento, l'impiego di iniziatori difunzionali, vale a dire con due alogeni per molecola, consente di mantenere il controllo della reazione anche in caso di terminazione per accoppiamento di due catene radicaliche nella forma attiva, in quanto la catena prodotta mantiene due terminali alogenati pur avendo lunghezza data dalla somma delle due catene reagenti. La struttura lineare o ramificata non può essere modificata cambiando la temperatura o la concentrazione dei reagenti, ma soltanto inserendo o meno iniziatori polifunzionali con almeno tre funzionalità, oppure monomeri polivinilici con almeno due gruppi vinilici per molecola, oppure monomeri vinilici con gruppi alogeni che possano agire sia da monomeri nella propagazione della catena polimerica che da iniziatori di nuove catene (detti anche inimeri).

Il processo ARGET-ATRP fino ad ora noto, rende più economico il processo ATRP riducendo fino ad oltre venti volte la quantità di catalizzatore contenente metallo di transizione e legante amminico multidentato, necessaria

per condurre la reazione senza modificare la varietà di strutture polimeriche ottenibili rispetto al processo ATRP.

Sommario

5 La Richiedente ha trovato un procedimento per la sintesi di polimeri vinil-aromatici in cui la sequenza di monomeri in catena e la struttura, lineare, ramificata solubile, oppure reticolata insolubile, con funzionalità reattive o a diversa polarità, possono essere
10 controllate, il quale procedimento utilizza una reazione di polimerizzazione radicalica a trasferimento di atomo (ATRP) di monomeri vinil-aromatici con attivatore rigenerato per trasferimento elettronico (ARGET), nel presente testo indicata come ARGET-ATRP.

15 La struttura (lineare, ramificata o reticolata) dei polimeri prodotti può essere ottenuta senza aggiungere sostanze ramificanti o reticolanti, iniziatori polifunzionali con almeno tre funzionalità, monomeri polivinilici o inimeri che possano dare strutture
20 polimeriche ramificate, ma semplicemente regolando la temperatura di reazione e/o le quantità relative dei componenti la miscela di reazione, in particolare reagenti e coppia solvente.

In questo modo, a parità di tutte le componenti del
25 sistema reagente, a 100°C è possibile ottenere un polimero lineare e a 70°C un polimero reticolato.

Costituisce quindi oggetto della presente domanda di brevetto un procedimento di polimerizzazione per la
30 sintesi di polimeri vinil-aromatici, in cui la sequenza di monomeri in catena e la struttura, lineare, ramificata solubile, oppure reticolata insolubile, con funzionalità reattive o a diversa polarità, sono controllate; detto procedimento

comprende la fase di polimerizzare monomeri vinil-aromatici mediante reazione di polimerizzazione radicalica a trasferimento di atomo (ATRP) con attivatore rigenerato per trasferimento elettronico (ARGET), la
5 reazione essendo condotta ad una temperatura compresa tra 25°C e 110°C in ambiente di gas inerte in presenza di un catalizzatore complesso contenente un alogenuro rameico e un legante amminico multidentato, alimentando alla reazione un iniziatore organico avente due alogeni
10 geminali, un (bi)carbonato di metallo alcalino, una coppia solvente di un alcool alifatico e di un estere acetico dello stesso alcool alifatico ed eventualmente acido ascorbico, a condizione che non siano impiegati iniziatori con tre o più alogeni attivi, o monomeri
15 polivinilici o inimeri.

Il vantaggio del procedimento oggetto della presente domanda di brevetto consiste nella possibilità di produrre polimeri vinil-aromatici in cui la sequenza di monomeri in catena e la struttura, lineare, ramificata
20 solubile, oppure reticolata insolubile, con funzionalità reattive o a diversa polarità, sono controllate, che possono essere impiegati per produrre polimeri a blocchi, senza l'uso di iniziatori polifunzionali con 3 o più funzionalità, di monomeri polivinilici e inimeri usati
25 per ottenere strutture polimeriche ramificate, a costi contenuti per la bassa concentrazione di catalizzatore complesso e per l'economicità degli altri componenti necessari.

Il procedimento consente di controllare la struttura del polimero vinil-aromatico in modo molto versatile
30 cambiando la temperatura e la composizione della miscela di reazione, senza introdurre reagenti costosi.

Descrizione dettagliata

Viene ora descritta nel dettaglio il procedimento oggetto

della presente domanda di brevetto.

I monomeri vinil-aromatici sono sottoposti ad una reazione di polimerizzazione radicalica a trasferimento di atomo (ATRP) con attivatore rigenerato per trasferimento elettronico (ARGET). La reazione è condotta in ambiente di gas inerte ad una temperatura compresa tra 25°C e 110°C. Alla reazione sono alimentati un iniziatore organico avente due alogeni geminali, un (bi)carbonato di metallo alcalino, una coppia solvente di un alcool alifatico e di un estere acetico dello stesso alcool alifatico ed eventualmente acido ascorbico, a condizione che non siano impiegati iniziatori con tre o più alogeni attivi, o monomeri polivinilici o inimeri.

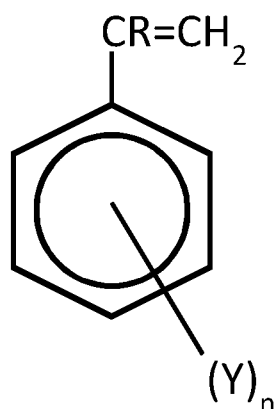
Mediante detto procedimento sono prodotti polimeri vinil-aromatici in cui la sequenza di monomeri in catena e la struttura, lineare, ramificata solubile, oppure reticolata insolubile, con funzionalità reattive o a diversa polarità, sono ottenute controllando la temperatura e la concentrazione dei composti che formano la miscela di reazione.

La sintesi di polimeri vinil-aromatici con struttura lineare via ARGET-ATRP secondo il procedimento della presente invenzione avviene se sono presenti nella miscela di reazione almeno un monomero vinil-aromatico, almeno un iniziatore organico con due alogeni geminali, almeno un catalizzatore contenente un alogenuro rameico e un legante amminico multidentato, (bi-)carbonato di metallo alcalino e una coppia solvente di un alcool alifatico e di un estere acetico dello stesso alcool alifatico. La reazione può essere condotta in ambiente di gas inerte a temperatura preferibilmente compresa tra 70°C e 110°C, più preferibilmente compreso tra 80°C e 110°C, ancor più preferibilmente compresa tra 90°C e

110°C, ancor più preferibilmente tra 90°C e 100°C.

Se nella miscela di reazione, oltre ai componenti elencati per la sintesi di polimeri vinyl-aromatici con struttura lineare, è presente acido ascorbico a temperature uguali o inferiori a 100°C si possono ottenere strutture polimeriche ramificate (solubili) e a temperature comprese tra 60°C e 70°C, se la coppia solvente è costituita da acetato di etile ed etanolo, si possono ottenere strutture polimeriche reticolate (insolubili). Con iniziatori organici con un solo alogeno, invece di due alogeni geminali, pur in presenza di tutti gli altri componenti la miscela di reazione elencati per la formazione di polimero ramificato o reticolato, a temperature comprese tra 25°C e 110°C, si ottengono solo polimeri con struttura lineare. Se non è presente (bi)carbonato di metallo alcalino la polimerizzazione non avviene, pur in presenza di tutti gli altri componenti la miscela di reazione elencati per la formazione di polimero lineare, ramificato o reticolato, a temperature comprese tra 25°C e 110°C.

I monomeri vinyl-aromatici che possono essere impiegati nel procedimento oggetto della presente domanda di brevetto hanno formula generale (I):



(I)

dove R è un idrogeno o un gruppo metilico, n è zero o un intero da 1 a 3, Y è un alogeno scelto fra cloro o bromo,

oppure Y un gruppo alchilico o un gruppo alcossilico
avente da 1 a 3 atomi di carbonio.

Monomeri vinil-aromatici aventi formula (I) preferiti
sono scelti fra stirene, α -metil-stirene, isomeri del
vinil-toluene, isomeri dell'etilstirene, isomeri del
propil-stirene, isomeri del cloro-stirene, isomeri del
bromo-stirene, isomeri del metossi-stirene, isomeri
dell'acetossi-stirene, e miscele di questi. Più
preferibilmente detti monomeri vinil-aromatici possono
essere scelti fra stirene e miscele di stirene e α -metil-
stirene.

Gli iniziatori con due alogeni geminali che possono
essere impiegati nel procedimento descritto e rivendicato
nella presente domanda di brevetto hanno formula X_2-C-
(R1)R2 dove X è un alogeno scelto fra F, Cl, Br o I; R1 è
H nel caso in cui R2 sia un gruppo aromatico,
preferibilmente scelto fra fenile o fenile sostituito,
oppure R1 è un gruppo alchilico alifatico con da uno a 20
atomi di carbonio, preferibilmente da 2 a 15 atomi di
carbonio, più preferibilmente da 2 a 10 atomi di
carbonio, con struttura lineare o ramificata se R2 è un
estere alchilico costituito da un gruppo carbossilico con
un alchile lineare o ramificato contenente da 1 a 30
atomi di carbonio, preferibilmente da 1 a 20 atomi di
carbonio, più preferibilmente da 1 a 10 atomi di
carbonio.

X è scelto più preferibilmente fra Cloro e Bromo, ancora
più preferito è il Cloro perché più adatto quando sono
utilizzati solventi protici che hanno un atomo di
idrogeno labile che può essere ceduto come ione H^+ ;
solventi protici che possono essere impiegati possono
essere scelti fra alcoli, dioli, polioli, fluoro-alcoli o
acidi carbossilici; più preferiti sono metanolo e
etanolo.

Solventi protici sono descritti in Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(15), 2175-2184.

5 Gli iniziatori con due alogeni (di-alogenati) geminali (sullo stesso atomo di carbonio) garantiscono un maggior carattere vivente, perché consentono di mantenere le funzionalità alogene come terminali di catena anche nel caso in cui le catene radicaliche terminino prevalentemente per accoppiamento nella fase in cui sono
10 attive, come nel caso dei polimeri vinil-aromatici. Per essere efficaci, gli iniziatori di-alogenati devono avere tutti e due gli alogeni con reattività superiore o uguale agli stessi alogeni terminali delle catene vinil-aromatiche propaganti nella forma non-attiva. Se uno dei
15 due alogeni dell'iniziatore fosse più stabile nella forma iniziale rispetto alla catena vinil-aromatica con alogeno terminale, continuerebbe a crescere la catena polimerica e non inizierebbe una nuova catena. Gli iniziatori di-funzionali simmetrici, non geminali, hanno la stessa
20 reattività e quindi se è attivo un alogeno è attivo anche l'altro. Negli iniziatori di-funzionali geminali impiegati nel procedimento descritto e rivendicato, il secondo alogeno mantiene una reattività maggiore o uguale rispetto al primo alogeno che ha reagito ed è diventato
25 terminale della catena vinil-aromatica da esso originata, per cui viene garantita la doppia funzionalità e la crescita di due catene vinil-aromatiche per molecola di iniziatore nel caso ideale di reazione perfettamente controllata, senza reazioni di terminazione per
30 disproporzione e trasferimento che comportano la rimozione di alogeni terminali di catena. Iniziatori con due alogeni geminali preferiti sono scelti fra gli alogenuri di benzale, 2-bromo-iso-butirrato di etile, (di-clorometil)benzene, CuCl_2 , 2,2-diclorobutanoato di

metile, 2-cloroisobutanoato di etile, il 2,2-di-cloro-propanoato di etile, il 2,2-di-cloro-butirrato di metile. Iniziatori preferiti sono il 2,2-di-cloro-propanoato di etile e il cloruro di benzale.

5 Il solvente che può essere impiegato nel procedimento descritto e rivendicato nella presente domanda di brevetto è una miscela che contiene un estere acetico di un alcol alifatico e l'alcol alifatico stesso.

10 Se l'alcol è presente in quantità superiore alla quantità del monomero iniziale e comunque tale da rendere insolubile il polimero vinil-aromatico si ottiene una polimerizzazione in fase dispersa.

Alcoli alifatici che possono essere impiegati nel procedimento descritto e rivendicato possono essere
15 scelti fra metanolo, etanolo, propanolo, iso-propanolo, ter-butanolo. Metanolo, etanolo, propanolo e iso-propanolo sono anche sostanze riducenti verso la forma ossidata del catalizzatore.

20 Esteri acetici degli alcoli alifatici che possono essere impiegati nel procedimento descritto e rivendicato possono essere scelti fra acetato di metile, acetato di etile e acetato di propile, acetato di iso-propile, acetato di ter-butile.

25 Miscele di solvente preferite tra estere acetico di un alcol alifatico e l'alcol alifatico stesso sono scelte fra acetato di etile ed alcol etilico, acetato di metile e metanolo, acetato di iso-propile ed iso-propanolo, acetato di ter-butile e ter-butanolo.

30 La miscela di solvente più preferita anche per l'elevata compatibilità ambientale può essere la miscela che contiene acetato di etile e alcol etilico.

Nell'intervallo di temperatura tra 60°C e 70°C, a parità di volume di monomero e sistema solvente, per rapporti tra acetato di etile e etanolo uguali o maggiori di 7/1

non si osserva reticolazione, mentre per rapporti uguali o inferiori a 3/1 la reticolazione si presenta in anticipo all'aumentare della quantità di etanolo.

Nell'intervallo di temperatura tra 60°C e 70°C si osserva quindi che usando come coppia solvente acetato di etile/etanolo in rapporto compreso tra 1/1 e 7/1, preferibilmente tra 1/1 a 3/1, si ha formazione di polimero reticolato insolubile.

Utilizzando coppie solvente diverse da acetato di etile/etanolo, nello stesso intervallo di temperatura, si forma un polimero ramificato ma non insolubile.

Si osserva inoltre che all'aumentare della polarità del solvente e della miscela di reazione la velocità di reazione aumenta.

Il catalizzatore complesso che viene impiegato nel procedimento descritto e rivendicato contiene un alogenuro rameico e un legante amminico multidentato. L'alogeno dell'alogenuro rameico è preferibilmente lo stesso alogeno presente nell'iniziatore. Il legante amminico multidentato può essere presente in quantità equimolare o in eccesso di legante fino a 200% in moli rispetto alle moli di alogenuro rameico che corrispondono ai grammo-atomi di rame.

Il procedimento ARGET-ATRP ha il vantaggio di richiedere concentrazioni molari di catalizzatore formato dal sale di rame e dal legante, molto minori rispetto all'iniziatore presente inizialmente nella miscela di reazione.

Nel procedimento oggetto della presente domanda di brevetto si impiegano preferibilmente concentrazioni molari di di-alogenuro di rame, comprese tra 1/5 e 1/20, preferibilmente comprese tra 1/10 e 1/20, più preferibilmente comprese tra 1/15 e 1/20, rispetto alla concentrazione molare di molecole di iniziatore.

Concentrazioni di atomi di rame espressa in grammo-atomi per litro di miscela di reazione inferiori a $1/20$ rispetto alla concentrazione molare di molecole di iniziatore non garantiscono un controllo ottimale della reazione, in particolare per quantità di iniziatore inferiori a 1% in moli rispetto al monomero vinil-aromatico nella miscela di reazione iniziale. La variazione di concentrazione del catalizzatore rispetto a quella di iniziatore organico con due alogeni geminali, del sistema solvente, del monomero vinil-aromatico, del carbonato e del composto riducente non modifica la struttura del polimero che si ottiene a parità di condizioni di reazione. Se si ottiene polimero insolubile con $1/5$ di catalizzatore rispetto all'iniziatore, si ottiene anche con $1/20$ a parità di tutte le altre condizioni di reazione in termini di concentrazioni dei diversi componenti, di temperatura e tempo di reazione.

L'alogeno che viene usato nell'alogenuro di rame è preferibilmente uguale a quello dell'iniziatore, preferibilmente è scelto fra cloro o bromo; il cloro è più preferito.

Il legante amminico multidentato, in base alla sua struttura, consente di regolare l'efficacia del catalizzatore nell'equilibrio tra la forma non-attiva della catena polimerica vinil-aromatica, terminata con un atomo di alogeno, e la forma radicalica, attiva, come descritto in Journal of the American Chemical Society (2008 130(32) 10702-10713). Un legante più attivo aumenta la concentrazione di radicali liberi e consente di ottenere una velocità di reazione maggiore, ma riduce il controllo della struttura in quanto una concentrazione elevata di radicali reattivi favorisce sia la propagazione delle catene che la loro terminazione e trasferimento a monomero. L'attività del legante

nell'estrarre un alogeno dall'iniziatore o dalla catena dormiente aumenta passando dall'ammina multidentata 2,2'-bipiridina (bpy), a PentaMetilDiEtilenTriAmmina (PMDETA), a Tris[(2-Piridil)Metil]-Ammina (TPMA), a 5,5,7,12,12,14-esaMetil-1,4,8,11-tetra-azaCiclo-tetradecano (Me6Cyclam) e, a parità di iniziatore e monomero, il Bromo è più facilmente estraibile del Cloro. Un eccesso di molecole o moli di legante amminico multidentato rispetto alle molecole o moli di rame consente di aumentare la velocità di reazione, ma essendo il componente più costoso, nel procedimento oggetto della presente invenzione si impiega un rapporto molare in molecole di legante amminico multidentato rispetto agli atomi di rame o alle moli di alogenuro di rame tra 1/1 e 2/1 e preferibilmente di 1.5/1 e più preferibilmente di 1/1.

Preferite sono le ammine multidentate scelte fra 2,2'-bipiridina (bpy), PentaMetilDiEtilenTriAmmina (PMDETA), Tris[(2-Piridil)Metil]-Ammina (TPMA) e 5,5,7,12,12,14-esaMetil-1,4,8,11-tetra-azaCiclo-tetradecano (Me6Cyclam).

Nel procedimento descritto e rivendicato deve essere impiegato un (bi)carbonato di metallo alcalino senza il quale la reazione di polimerizzazione dei monomeri vinil-aromatici non avviene. Questo composto è solitamente usato anidro e disperso in forma di polvere con dimensioni inferiori o uguali a 500 micron nella miscela di reazione. Sono preferiti il (bi)carbonato dei metalli alcalini scelti fra Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba e Ra; più preferiti sono quelli di sodio e di potassio; il più preferito perché diffuso e facilmente reperibile è quello di sodio.

Alla miscela di reazione possono essere eventualmente aggiunti all'inizio o durante la reazione di polimerizzazione composti riducenti scelti fra acido ascorbico o un sale di metallo alcalino dell'acido

ascorbico, composti organici di stagno, come ad esempio 2-etilesanoato di stagno, acidi organici scelti fra acido citrico, acido ossalico, sali ed esteri dell'acido ascorbico, sostanze organiche scelte fra aldeidi o fenoli, come ad esempio il terz-butilcatecolo (impiegato come antiossidante nello stoccaggio dei monomeri vinil-aromatici), 2-etilesanoato di stagno (II) e tocoferolo. Ulteriori riducenti impiegati nel procedimento descritto e rivendicato possono essere l'alcol presente in largo eccesso rispetto agli atomi di rame (II) nella coppia solvente estere acetico di alcol alifatico e alcol alifatico, e il legante amminico multidentato.

I composti riducenti possono essere presenti in quantità molari inferiori al sale (bi)carbonato, preferibilmente uguali o inferiori a 1 mole di riducente per 2 moli di (bi)carbonato. Sorprendentemente, con l'impiego di acido ascorbico in quantità e condizioni di reazione controllate nel procedimento ARGET-ATRP oggetto della presente invenzione si possono ottenere polimeri vinil-aromatici a struttura lineare, ramificata solubile e, nel caso in cui la coppia solvente contenga etanolo, reticolata insolubile, senza impiegare iniziatori tri- o poli-funzionali o monomeri divinilici.

In assenza di (bi)carbonato di metallo alcalino anidro, anche in presenza di riducenti come acido ascorbico sciolto nella miscela di reazione tramite l'alcol, la reazione non avviene.

La reazione di polimerizzazione controllata può essere condotta anche con altri riducenti, ma soltanto in presenza di acido ascorbico si osserva la formazione di polimero ramificato solubile e nell'intervallo di temperatura tra 60°C e 70°C si forma polimero insolubile se la coppia solvente è costituita da acetato di etile ed etanolo.

Nel procedimento ARGET-ATRP della presente invenzione, la base inorganica costituita da (bi)carbonato di metallo alcalino è indispensabile perché la reazione abbia luogo. Anche in presenza di altri riducenti, oltre all'alcol del sistema solvente, senza (bi)carbonato di metallo alcalino la polimerizzazione del monomero vinil-aromatico non avviene. La funzione della base inorganica (bi)carbonato è quella di neutralizzare l'acido eventualmente presente nella miscela di reazione e di spostare l'equilibrio a favore della formazione delle catene radicaliche attive in modo molto efficace. Pertanto il (bi)carbonato viene dosato nella quantità minima necessaria per ottenere una velocità di reazione sufficientemente elevata, ma non tale da rendere la reazione incontrollata. Il (bi)carbonato non è solubile nella miscela di reazione ed è attivo sulla superficie per cui è preferibile impiegare (bi)carbonato di sodio o potassio con diametro medio inferiore o uguale a 500 μm e preferibilmente inferiore o uguale a 200 μm . Per il basso costo e la larga disponibilità il sale basico preferito è il carbonato di sodio.

Nella miscela di reazione iniziale del procedimento ARGET-ATRP si inserisce il rame nella forma ossidata (II) ed è quindi necessaria la presenza di almeno un riducente per ridurre il rame nella forma ridotta (I) e formare i radicali di inizio o propagazione delle catene radicaliche.

Se il riducente è presente nella miscela di reazione in quantità molare inferiore rispetto agli atomi di rame (II) il procedimento viene denominato AGET-ATRP e se il riducente è presente in quantità molare uguale o superiore rispetto agli atomi di rame (II) il procedimento è denominato ARGET-ATRP. Nel procedimento ARGET-ATRP oggetto della presente domanda di brevetto, un

riducente può essere l'alcol presente in largo eccesso rispetto agli atomi di rame (II) nella coppia solvente estere acetico di alcol alifatico e alcol alifatico. Anche il legante amminico multidentato può essere un
5 riducente, ma dato il suo costo elevato conviene impiegarlo in concentrazioni minime, in rapporto molare 1 a 1 con gli atomi di rame.

La reazione di polimerizzazione può essere condotta a temperatura compresa tra 25°C e 110°C. La reazione di
10 polimerizzazione può essere condotta a pressione atmosferica o super-atmosferica fino a 20 bar in base alla temperatura di reazione e di ebollizione della miscela di reazione in cui la miscela solvente è il componente più volatile.

15 Vengono ora descritti alcuni esempi applicativi della presente invenzione che hanno uno scopo puramente descrittivo e non limitativo e che rappresentano forme di realizzazione preferite secondo la presente invenzione.

ESEMPI

20 In tutti gli esempi la reazione di polimerizzazione descritta e rivendicata è condotta a pressione atmosferica.

Componenti usati nelle miscele di reazione

Nelle sintesi di polimeri vinyl-aromatici sono state
25 impiegate le seguenti sostanze:

-monomero vinyl-aromatico: stirene (St) stabilizzato con 10 parti per milione in peso di ter-butilcatecolo (TBC) in ambiente di aria (prodotto da Versalis S.p.A.),
-sistemi solvente e riducenti: acetato di etile (AcOEt),
30 acetato di metile (AcOMet), acetato di iso-propile (AcOiPr), acetato di ter-butile (AcOtBu), metanolo (Met-OH), etanolo (Et-OH), iso-propanolo (i-Pr-OH), ter-butanolo (tBu-OH), di-clorometano (Merck Sigma-Aldrich),

-basi inorganiche: (bi)carbonato di sodio anidro (Carlo Erba),

-riducenti: acido ascorbico (AA), ter-butylcatecolo (TBC), 2-etilesanoato di stagno (II) ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) (Merck Sigma-Aldrich),

-leganti: tris(2-piridilmetil)ammina (TPMA), N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriammina (PMDETA) (Merck Sigma-Aldrich),

- iniziatori e alogenuro rameico: 2-bromo-iso-butirrato di etile (EBiB), (di-clorometil)benzene (Cl_2TOL), CuCl_2 (Merck Sigma-Aldrich).

Il 2,2-dicloropropanoato di etile (DCPE), il 2,2-diclorobutanoato di metile (DCBM) e il 2-cloroisobutanoato (ECiB) di etile sono stati sintetizzati come di seguito riportato.

Sintesi di DCPE.

In un pallone a due colli da 500 ml provvisto di ancoretta magnetica vengono inseriti il 2,2-dicloropropionato di sodio (Merck, 90%; 100 g, 1.2 mol) e metanolo (Merck Sigma-Aldrich 99.8%; 250 ml). Tramite imbuto gocciolatore viene addizionato H_2SO_4 (Merck Sigma-Aldrich 96%, 40 ml) sotto agitazione per circa 30' in un bagno di ghiaccio e acqua ($T = 4^\circ\text{C}$). Al termine della reazione viene lasciata agitare la sospensione bianca per un'altra ora. La soluzione viene separata dal solido tramite distillazione sotto vuoto. Il solvente viene allontanato al rotavapor; il liquido viene ridisciolti in etanolo (Merck Sigma-Aldrich, 98%, 200 ml), addizionato di 2 ml di H_2SO_4 (Merck Sigma-Aldrich 96%) e scaldato in un bagno ad olio a 78°C per 8 ore, sotto agitazione magnetica e a ricadere. La soluzione viene fatta raffreddare, quindi viene distillato via microdistillatore (SAPLT ROHR System HMS 500C 100 piatti, $T_{\text{bath}}=130^\circ\text{C}$, $T_{\text{mantle}}=78^\circ\text{C}$, $t_{\text{reflux}}=9''$, $t_{\text{take-off}}=0.1''$). L'olio

giallo ottenuto ha un titolo determinato per via spettroscopica ($^1\text{H-NMR}$) del 93%.

Sintesi di DCBM.

La sintesi del 2,2-diclorobutanoato di metile è stata eseguita per esterificazione con metanolo del cloruro dell'acido 2,2-diclorobutanoico che è stato a sua volta sintetizzato come descritto in Synthesis 2012 44 605-609, utilizzando un reattore tubolare cilindrico dotato di condensatore di Liebig, ancoretta magnetica e un tappo a vite dotato di setto forabile, attraversato da una pipetta in teflon adibita a trasporto dei gas di reazione. La camera di reazione, riempita con ter-butylammonio cloruro (TBAC, 2.7 g, 9.6 mmol) e butanoil cloruro (100 ml, 0.955 mol), viene scaldata a 100°C mentre O_2 viene insufflato all'interno della soluzione (40-50 ml/min) e lasciato gorgogliare. Al raggiungimento dei 100°C, il flusso di Cl_2 viene aperto e addizionato al precedente (35-45 ml/min) mantenendo la temperatura a 100°C per 30 minuti, quindi la miscela di reazione viene scaldata di 5°C ogni 30' fino a 115°C, dove rimane per oltre 7 ore fino a 9 ore totali di reazione. Mantenendo i flussi di ossigeno e cloro si riscalda la miscela di reazione a 120°C restando poi a questa temperatura fino a 11 ore 30 minuti totali, infine si scalda a 125°C e si mantiene tale temperatura fino a 13 ore totali. Al termine della reazione, il grezzo viene trasferito all'interno di un pallone a un collo, dove 1-esadecene viene addizionato per eliminare eventuali residui di Cl_2 . La reazione viene ripetuta una seconda volta e il grezzo viene distillato per separare il 2,2diclorobutinoil cloruro (resa $\approx$ 94%). L'intermedio di reazione viene disciolto in 100 ml di metanolo quindi viene scaldato a ricadere per 4 h. Il prodotto viene distillato sottovuoto, e analizzato via NMR (purezza > 99%).

Sintesi di ECiB

In un pallone da 500 mL a due colli, munito di ancoretta magnetica, condensatore e unito a una torre di lavaggio dei vapori acidi, sono introdotti nell'ordine 1-idrossi-

5 isobutirrato di etile (Merck, Sigma-Adrich, 800 mL, 600 mmol), CH_2Cl_2 (160 mL), SOCl_2 (Merck, Sigma-Adrich, 60 mL, 827 mmol) e DMF (Merck, Sigma-Adrich, 0.8 mL). La soluzione è posta sotto agitazione e a ricadere per 8 ore. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente si

10 aggiunge H_2O (100 mL) e si neutralizza con aggiunte graduali di bicarbonato (si osserva sviluppo copioso di CO_2). La fase organica viene isolata con un imbuto separatore e anidrificata su una colonna contenente Na_2CO_3 anidro. L'eluato di due reazioni viene raccolto in un

15 pallone da 500 mL, addizionato di AIBN (Merck, Sigma-Adrich, 1 g) e posto a ricadere per 18 ore per polimerizzare il metacrilato di etile, che si forma parallelamente all'ECiB. Si procede quindi a una prima distillazione per recuperare l'estere dalla massa di

20 polimetacrilato (bagno d'olio $T = 125\text{ }^\circ\text{C}$, caldaia $T = 85\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ e $p =$ da 230 a 80 mbar). Il distillato risultante viene quindi frazionato una seconda volta (bagno d'olio $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, caldaia $T = 90\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ e $p = 190$ mbar) in modo da recuperare l'ECiB (p. e. $90\text{--}93\text{ }^\circ\text{C}$ a 190 mmHg). Sono

25 raccolti 119,2 g di liquido incolore (resa 66%, purezza GC $> 99.5\%$).

Apparecchiatura di sintesi ARGET-ATRP

Per eseguire la sintesi ARGET-ATRP di polimeri vinil-aromatici, come recipiente di reazione, si è impiegato un

30 reattore di Schlenk (25 mL di volume di reazione utile, diametro interno 2.5 cm con ancoretta magnetica ovale lunga 2 cm e diametro 1 cm), che è un pezzo di vetreria idoneo per la realizzazione delle reazioni in atmosfera controllata (argon o azoto). Il manufatto utilizzato è

munito di tappo filettato, per la veicolazione dei reagenti, e di una valvola a spillo, da raccordare con il distributore di gas. Questa configurazione dello Schlenk è idonea per la conduzione di reazioni sotto leggera
5 pressione, con solventi che hanno punti di ebollizione inferiori alla temperatura di reazione. Il tappo filettato è forato e munito di guarnizione con un lato teflonato che può funzionare anche da disco di rottura, nel caso la pressione interna risulti eccessiva. Per
10 qualsiasi reazione da effettuare sotto argon o azoto, vengono introdotti dapprima i reagenti solidi, quindi si passa al cambio di atmosfera con almeno tre cicli vuoto/gas inerte (indicativamente 3 minuti di vuoto, mentre per il gas inerte il periodo è definito dalla
15 ripresa del gorgogliamento dalla valvola a mercurio). A questo punto si possono introdurre, nell'ordine opportuno, i reagenti liquidi (o le soluzioni di reagenti solidi) e i solventi, o con una pipetta a siringa, aprendo quindi lo Schlenk e lasciando fluire liberamente
20 il gas inerte, oppure con una siringa, munita di ago metallico, perforando il setto. Terminata l'operazione si controlla il serraggio del tappo a vite, si chiude bene lo spillo e si esclude da ultimo il distributore di gas. Lo Schlenk viene infine immerso nel liquido termostatico
25 (se richiesto). Come detto, questo particolare reattore viene accoppiato a un distributore di gas, un dispositivo in cui una linea di vuoto e una di gas inerte sono integrate, e possono essere alternativamente collegate a un'unica uscita, attraverso l'azionamento di un
30 rubinetto. La pompa da vuoto viene direttamente collegata al distributore, mentre non è possibile la giunzione diretta tra distributore e bombola di gas inerte. Questo viene erogato dalla bombola attraverso un riduttore di pressione a doppio stadio, di cui il secondo

sufficientemente fine da poter essere comodamente regolato, e da lì entra in un dispositivo atto a fissare la pressione del gas in linea. Ciò è ottenuto attraverso un gorgogliatore a mercurio, dove l'altezza della colonna di Hg determina la pressione di esercizio, superata la quale inizia il gorgogliamento del gas verso l'esterno. In tal modo vengono evitati problemi di pressurizzazione delle parti in vetro. Per attenuare lo sbalzo di pressione (che potrebbe richiamare aria esterna), nella fase critica di mandata del gas inerte verso lo Schlenk sotto vuoto, durante l'ambientamento, sulla parte superiore del gorgogliatore deve essere presente una riserva del volume di 1-2 litri. Tutti i raccordi tra i vari dispositivi sono realizzati con gomme in PVC, che garantisce una bassa permeabilità ai gas.

Procedura sperimentale generale: preparazione delle soluzioni dei reagenti.

Preparazione della soluzione titolata da 1 mL (= 0.2 mol%) del complesso catalitico CuCl_2 -TPMA (in metanolo, etanolo, iso-propanolo o ter-butanolo).

1. Pesare 351 mg di CuCl_2 in un matraccio da 10 mL e scioglierli con alcol, portando a volume (la soluzione viene rinnovata mensilmente).

2. Pesare 151.6 mg di TPMA in un matraccio da 10 mL. Sciogliere il legante in 4 mL di alcol e aggiungere 2 mL della soluzione di CuCl_2 preparata in precedenza. Portare quindi a volume con alcol fresco. Nel caso di scarsa solubilità sbattere fino a dissoluzione completa.

Preparazione della soluzione titolata da 1 mL (= 0.2 mol%) del complesso catalitico CuCl_2 -PMDETA (in etanolo).

1. Pesare 351 mg di CuCl_2 in un matraccio da 10 mL e scioglierli con etanolo, portando a volume (la soluzione viene rinnovata mensilmente).

2. Dosare volumetricamente 90.5 mg (109 mL) di PMDETA in un matraccio da 10 mL.

Sciogliere il PMDETA in 4 ml di etanolo e aggiungere 2 mL della soluzione di CuCl_2 preparata in precedenza. Portare quindi a volume con etanolo fresco. Nel caso di scarsa solubilità sbattere fino a dissoluzione completa.

Preparazione della soluzione titolata di DCPE (in acetato di metile, etile, iso-propile, ter-butile).

In un matraccio da 10 mL, riempito di acetato dell'alcol (5 mL), introdurre volumetricamente 400 microL di DCPE (2.76 mM). Portare a volume la soluzione con solvente fresco.

Preparazione della soluzione titolata di CAM (in acetato di etile).

In un matraccio da 10 mL, riempito di AcOEt (5 mL), sono stati introdotti volumetricamente 140 microL di CAM (1,381 mM). La soluzione è poi portata a volume con solvente fresco.

Preparazione della soluzione titolata di Sn(II) 2-etilesanoato (in acetato di etile).

In un matraccio da 10 mL, pesare 0.6220 g di Sn(II) 2-etilesanoato all'85% in acetato di etile (1.305 mM). La soluzione è poi portata a volume con acetato di etile fresco. La soluzione va usata entro 72 ore, oltre tale termine va ripreparata).

Preparazione della soluzione titolata di ter-buticatecolo (TBC) in acetato di etile.

In un matraccio da 10 mL pesare 0.2126 g di TBC (1.305 mM) e portare a volume con acetato di etile fresco.

Procedura generale di aggiunta dei componenti della miscela di reazione nel reattore Schlenk in 4 stadi (esempio per miscela di reazione con per 3 mL di stirene, 3 mL di acetato di etile e 1 mL di etanolo):

a) pesata in navicella dell'acido ascorbico (ove previsto) e del sodio carbonato, introduzione dei solidi nello Schlenk e creazione dell'atmosfera di argon;

b) dosaggio dello stirene (3mL) con pipetta graduata da 5 mL;

c) diluizione con 2 mL di AcOEt (dosaggio con pipetta graduata da 5 mL) e con 1 mL della soluzione di DCPE in AcOEt (dosaggio con pipetta graduata da 2 mL);

d) introduzione, sotto agitazione, della soluzione etanolica (1 mL) del complesso $\text{CuCl}_2\text{-TPMA}$, dosando con pipetta graduata da 2 mL.

Conduzione della reazione e separazione del polistirene prodotto.

La miscela di reazione contenuta dello Schlenk viene termostatata in un bagno d'olio (o d'acqua) alle temperature e per i tempi fissati con agitazione a 400 giri al minuto mediante ancoretta magnetica. Lo Schlenk viene poi raffreddato all'aria per 15' e il suo contenuto è successivamente diluito con CH_2Cl_2 (tipicamente 20 mL o superiori). Quindi si procede con la precipitazione del polistirene, gocciolando la soluzione diclorometanica in abbondante metanolo (250 mL) Se necessario, per facilitare la precipitazione e la filtrazione del polistirene si può aggiungere, a questo punto, una piccola quantità (2 mL circa) di HCl aq.10% (peso/V). Si lascia decantare per 2-3 h e si filtra su imbuto filtrante P4 (75 mL), previamente pesato.

Metodi di determinazione della distribuzione di masse molecolari.

La distribuzione di masse molecolari dei polimeri solubili in THF ottenuti è stata eseguita per cromatografia liquida di gel-permeazione (GPC) con rilevatore a Indice di Rifrazione (RI), viscosimetrico (VISCO) e Multi Angle Laser Light Scattering (MALLS). Si

considerano ramificati i polimeri che con rilevatore MALLS mostrano una massa molecolare media ponderale (M_w) superiore del 20% rispetto alla stessa M_w ottenuta con rilevatore RI.

5 L'apparecchiatura GPC è costituita da:

-modulo pompa-iniettore Waters Alliance E2695 provvisto di degasser,

-fornetto Waters con precolonna e 4 colonne Phenogel (Phenomenex) dimensioni 300 x 7.8 mm, particle size 5 μ ,
10 porosità 106 Å, 105 Å, 104 Å, 103 Å,

-detector a indice di rifrazione RI Waters 410,

-detector viscosimetrico Viscotek T50A calibrato con standard polidisperso Viscotek, a viscosità intrinseca dichiarata.

15 I test sperimentali sono stati condotti nelle condizioni sperimentali qui riportate:

-Solvente THF;

-Temperatura delle colonne 30°C;

-Flusso 1 ml/min;

20 -Standard interno toluene;

-Volume di iniezione 200 microlitri.

I campioni (polidispersi) vengono iniettati alla concentrazione di 1 mg/ml. La curva di calibrazione universale viene costruita iniettando 20 standard di
25 polistirene monodispersi, con peso molecolare M_p compreso tra 2170 Da e 4340000 Da, registrando per ogni peso molecolare la viscosità intrinseca e il volume di eluizione.

L'acquisizione e elaborazione dei dati avviene attraverso
30 software Empower2 (Waters) e software Omnisec v.4.6.1 (Viscotek).

Negli Esempi e nelle Tabelle si riportano le formulazioni, la temperatura (T) e il tempo di reazione (ore), la frazione di stirene polimerizzata rispetto alla

massa iniziale inserita (X), la massa molecolare media numerica (Mn) misurata con rilevatore RI, Mw/Mn misurate con rilevatore RI, la struttura lineare o ramificata o reticolata ottenuta, l'indice n.d. che indica misura non determinabile.

In tutti gli Esempi le reazioni ARGET-ATRP sono state eseguite nell'apparecchiatura Schlenk e con la procedura generale sopra descritte.

Esempi 1-9.

Formazione di polimero lineare, ramificato e reticolato a pari formulazione e diversa temperatura di reazione.

Nello Schlenk sono stati introdotti 3 mL di stirene, 3 mL di AcOEt, 1 mL di Et-OH e i reagenti nella proporzione molare [St]:[DCPE]:[CuCl₂-TPMA]:[AA]:[Na₂CO₃] =

100:1.06:0.2:0.5:1.5.

Tabella 1

Esempio [N°]	T [°C]	t [ore]	X [%]	Mn [DA]	Mw/Mn [-]	Struttura
1	110	4.5	74	8300	1.24	lineare
2	100	4.5	64	9200	1.34	lineare
3	100	9	90	1490	1.50	lineare
4	100	18	100	2240	1.87	lineare
5	90	18	89	1500	1.54	lineare
6	80	18	89	3230	3.14	ramificato
7	60	18	n.d.	n.d.	n.d.	reticolato
8	43	18	45	2180	3.48	ramificato
9	25	18	24	7200	1.76	lineare

Come atteso, la conversione (X) aumenta con la temperatura (T) e il tempo di reazione (t). Da 90°C a 110°C si ottengono polimeri lineari, ma a 80°C e a 43°C si ottengono strutture polimeriche ramificate e a 60°C si ottiene un polimero reticolato (gelatinoso, insolubile).

Esempi comparativi 10-12.

In assenza o con difetto di Na_2CO_3 rispetto alla concentrazione di riducente, Acido Ascorbico, non si forma polimero.

Nello Schlenk sono stati introdotti 3 mL di stirene, 3 mL di AcOEt, 1 mL di Et-OH conducendo la reazione a $T=100^\circ\text{C}$ per $t=18$ ore con le formulazioni di Tabella 2:

Tabella 2

Esempio [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

Nell'Esempio comparativo 10 sono presenti tutti componenti per condurre una polimerizzazione ARGET-ATRP come Cu(II) , legante amminico multidentato, TPMA, in concentrazione molare uguale a quella degli atomi di rame, riducenti etanolo e acido ascorbico, ma, in assenza di Na_2CO_3 , la reazione di polimerizzazione non avviene. Nell'Esempio 11 anche con solo riducente etanolo, senza Na_2CO_3 , la reazione di polimerizzazione non avviene. Nell'Esempio 12 anche con riducente acido ascorbico in concentrazione molare uguale a quella di Na_2CO_3 , la reazione di polimerizzazione non avviene.

Esempi 13-21.

In presenza di Na_2CO_3 o NaHCO_3 e assenza di Acido Ascorbico si forma polimero lineare.

Nello Schlenk sono stati introdotti 3 mL di stirene (in Esempio 21 6 mL), 3 mL di AcOEt, 1 mL di Et-OH con le formulazioni e condizioni di Tabella 3.

Esempio [N°] T [°C]	[St] t [ore]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ -TPMA] Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % struttura
13 100	100 18	1.06 98	0.2 25.5	0 2.17	1.5 lineare
14 100	100 18	1.06 99	0.2 20.7	0 2.0	3.0[NaHCO ₃] lineare
15 100	100 4.5	1.06 62	0.2 7.6	0 1.31	1.5 lineare
16 100	100 9	1.06 90	0.2 18.1	0 1.74	1.5 lineare
17 90	100 18	1.06 93	0.2 20.4	0 1.78	1.5 lineare
18 80	100 18	1.06 79	0.2 14.3	0 1.59	1.5 lineare
19 60	100 18	1.06 50	0.2 6.5	0 1.33	1.5 lineare
20 43	100 18	1.06 25	0.2 3.4	0 1.21	1.5 lineare
21 100	100 6mL 5	0.53 51	0.025 10.2	0 1.26	0.25 lineare

Nell'Esempio 13, senza acido ascorbico, in presenza di Na₂CO₃, la reazione di polimerizzazione avviene e, anche a conversioni di stirene elevate (98%), pur con Mw/Mn maggiore di 2, non si ottiene polimero ramificato. Allo stesso modo, negli Esempi 17-20, in condizioni di reazione analoghe agli esempi 5-8, ma senza acido ascorbico, si ottengono polimeri lineari. Nell'Esempio 21, con 0.25 moli di Na₂CO₃ rispetto a 100 moli di stirene viene prodotto un polimero lineare con Mn uguale a quello teorico, che si otterrebbe con una polimerizzazione "controllata-vivente" ideale, in cui una molecola di iniziatore inizia due catene polimeriche.

Esempi 22-24.

Con riducenti diversi dall'acido ascorbico, in presenza di Na₂CO₃, non si ottengono polimeri ramificati o reticolati.

Nello Schlenk sono stati introdotti 3 mL di stirene, 3 mL di AcOEt, 1 mL di Et-OH conducendo la reazione a $T=70^{\circ}\text{C}$ per $t=18$ ore con le formulazioni e condizioni di Tabella 4.

5 Tabella 4

Esempio [N°] T [$^{\circ}\text{C}$]	[St] t [ore]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ -TPMA] %mol Mn [kDa]	[Rid] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % struttura
22 70	100 18	1.06 n.d.	0.05 n.d.	[AA] 0.5 n.d.	1.5 reticolato
23 70	100 18	1.06 65	0.05 12.6	[Sn(oct)2] 0.5 2.32	1.5 lineare
24 70	100 18	1.06 44	0.05 6.0	[TBC] 0.5 1.43	1.5 lineare

Nell'esempio 22 con concentrazione molare di catalizzatore CuCl₂-TPMA pari a 0.05% rispetto allo stirene, con riducente acido ascorbico si ottiene un polimero reticolato, mentre negli esempi 23 e 24 con riducenti 2-etilesanoato di stagno (II) e ter-butylcatecolo, al posto dell'acido ascorbico, si ottengono polimeri lineari.

Esempi 25-29 ed Esempi comparativi 30-32.

15 Formazione di polimero ramificato con iniziatori difunzionali geminali DCPE, Cl₂TOL e DCBM e lineare con iniziatori monofunzionali CEB, EBiB, ECiB

20 Nello Schlenk sono stati introdotti 3 mL di stirene, 3 mL di AcOEt, 1 mL di Et-OH conducendo la reazione a temperatura $T^{\circ}\text{C}$, per il tempo t ore con le formulazioni e condizioni di Tabella 5.

Tabella 5

Esempio [N°] T [°C]	[St] t [ore]	[Iniz.] X [%]	[CuCl ₂ -TPMA] %mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % struttura
25	100	DCPE 0.53	0.05	0.5	1.5
100	4.5	53	49.0	3.69	ramificato
26	100	DCBM 0.55	0.05	0.5	1.5
100	4.5	54	45.6	3.91	ramificato
27	100	Cl ₂ TOL 0.52	0.05	0.5	1.5
100	4.5	65	57.0	3.57	ramificato
28	100	DCPE 0.53	0.05	0.5	1.5
100	9.0	57	56.7	4.22	ramificato
29	100	DCBM 0.55	0.05	0.5	1.5
100	9.0	60	52.9	4.15	ramificato
30	100	ClEB 1.14	0.05	0.5	1.5
100	4.5	56	9.3	2.03	lineare
31	100	EBiB 1.14	[CuBr ₂] 0.05	0.5	1.5
100	4.5	45	12.8	2.10	lineare
32	100	ECiB 2.08	0.05	0.5	1.5
70	18	66	7.9	2.38	lineare

5

Negli esempi da 25 a 29 con iniziatori diclorurati geminali si ottengono polimeri ramificati, mentre negli esempi da 30 a 32 con iniziatori monoalogenati, a parità di altre condizioni, si ottengono polimeri lineari.

10 Esempi 33-34.

Impiego di legante PMDETA invece di TPMA nelle condizioni di Esempi 2 e 15.

Nello Schlenk sono stati introdotti 3 mL di stirene, 3 mL di AcOEt e 1 mL di Et-OH e gli altri reagenti nelle
15 proporzioni e con le condizioni di elencate in Tabella 6.

Tabella 6

Esempio [N°] T [°C]	[St] t [ore]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ -PMDETA] %mol	[AA]	[Na ₂ CO ₃] %
33	100	1.06	0.2	0.5	1.5
100	4.5	13			

34	100	1.06	0.2	0.5	1.5
100	4.5	17			

Il legante PMDETA è meno efficace del TPMA nella formazione della specie polimerica attiva e le conversioni sono più basse a parità di altre condizioni di reazione.

Esempi 35-40.

Con 3 mL di stirene e con miscele solventi diversi da AcOEt/Et-OH, nelle stesse quantità in volume (3mL/1mL), nelle condizioni di esempi 2 e 15 si ottengono risultati molto diversi (Esempio 2: [St]:[DCPE]:[CuCl₂-TPMA]:[AA]:[Na₂CO₃] = 100:1.06:0.2:0.5:1.5, T=100°C, t=4.5 ore, Esempio 15: [St]:[DCPE]:[CuCl₂-TPMA]:[AA]:[Na₂CO₃] = 100:1.06:0.2:0.5:1.5, T=100°C, t=4.5 ore).

Nello Schlenk sono stati introdotti solventi e reagenti nelle quantità e alle condizioni di reazione riportate in Tabella 7.

Tabella 7

Esempio [N°] solvente T [°C]	[St] t [ore]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ -TPMA] %mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % struttura
35 AcOMet/Met-OH 100	100 4.5	1.06 63	0.2 7.5	0.5 1.26	1.5 lineare
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 lineare
39 AcOiPr/iPr-OH 100	100 4.5	1.06 79	0.2 9.8	0 1.40	1.5 lineare
40	100	1.06	0.2	0	1.5

AcOtBu/tBu-OH 100	4.5	64	7.8	1.99	lineare
----------------------	-----	----	-----	------	---------

Con AA e la coppia solvente AcOMet/Met-OH, nell'esempio 35 si ottiene un polimero con resa simile e Mw/Mn inferiore all'Esempio 2 con AcOEt/Et-OH. Mentre con le coppie solvente AcOi-Pr/i-Pr-OH e AcOt-Bu/t-Bu-OH, negli esempi 36 e 37, non si ottiene polistirene (X=0%). In questi casi si osserva che le coppie solventi non solubilizzano il catalizzatore Cu(II)-TPMA e AA che tendono ad agglomerarsi con il Carbonato di Sodio formando residui colorati che si depositano sulle pareti del reattore.

Senza AA, con la coppia solvente AcOMet/Met-OH, nell'esempio 38 si ottiene un polimero con resa e Mw/Mn di poco superiore all'esempio 15 con AcOEt/Et-OH. Con la coppia solvente AcOi-Pr/i-Pr-OH nell'esempio 39 si ottiene resa nettamente superiore e Mw/Mn di poco superiore ad esempio 15, mentre con AcOt-Bu/t-Bu-OH, nell' Esempio 40, si ottiene una resa analoga, ma Mw/Mn elevato rispetto ad esempio 15 con AcOEt/Et-OH.

Esempio 41.

Nelle condizioni di reazione e formulazione come in Esempio 7, ma con coppia solvente AcOMet/Met-OH, invece di AcOEt/Et-OH, non si ottiene polimero insolubile, ma un polimero altamente ramificato con Mw/Mn elevato.

Nello Schlenk sono stati introdotti 3 mL di stirene e AcOMet/Met-OH 3mL/1mL, con rapporti di concentrazione tra i reagenti di seguito riportati [St]:[DCPE]:[CuCl₂-TPMA]:[AA]:[Na₂CO₃] = 100:1.06:0.2:0.5:1.5. In Tabella 8 sono elencati i risultati ottenuti.

Tabella 8

Esempio [N°] T [°C]	[St] t [ore]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ -TPMA] %mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % struttura
------------------------	-----------------	-----------------	---	-------------------	---

41	100	1.06	0.2	0.5	1.5
60	18	39	31.5	7.87	ramificato

Esempi 42-46.

Con diversi rapporti in volume di AcOEt/Et-OH, a 60°C si può ottenere polimero insolubile reticolato o solubile ramificato.

Nello Schlenk sono stati introdotti 3 mL di stirene e gli altri reagenti nelle proporzioni e con le condizioni di seguito elencate: [St]:[DCPE]:[CuCl₂-TPMA]:[AA]:[Na₂CO₃] = 100:1.06:0.05:0.5:1.5, a T=60°C. La miscela solvente è costituita come definito in Tabella 9.

Tabella 9

Esempio [N°] AcOEt/Et-OH	Tempo [ore] X(gel) [%]	Mw [kDa]	Mw/Mn [-]	struttura
42 3mL/1mL	13 (74)			reticolato
43 2mL/2mL	8 (92)			reticolato
44 1mL/3mL	5 (100)			reticolato
45 3.5mL/0.5mL	18 66	17.4	2.11	ramificato
46 6mL/2mL	18 48	34.7	5.80	ramificato

Negli Esempi da 42 a 44, al crescere del contenuto di Et-OH aumenta la velocità di reazione e la reticolazione si osserva a tempi inferiori. Nell'Esempio 45 con 0.5 mL di Et-OH e il rapporto AcOEt/Et-OH 7/1 in volume si ha la velocità di reazione più bassa e non si raggiunge la reticolazione (non si ha formazione di polimero insolubile) così come nell'Esempio 46 raddoppiando le quantità di solvente, nello stesso rapporto AcOEt/Et-OH dell'Esempio 42.

Esempi 47-50.

Con 3 mL di stirene a 70°C per 18 ore con diverse quantità di DCPE, AcOEt/Et-OH e AA/Na₂CO₃ si ottengono polimeri insolubili reticolati o solubili lineari.

- 5 Nello Schlenk sono stati introdotti 3 mL di stirene conducendo la reazione a 70°C per 18 ore e inserendo gli altri reagenti nelle proporzioni elencate in Tabella 10.

Tabella 10

Esempio [N°] T [°C]	[St] AcOEt/Et-OH	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ -TPMA] %mol Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] % struttura
47 100	100 3mL/1mL	1.06 83	0.05 n.d.	0.5 n.d.	1.5 reticolato
48 100	100 3mL/1mL	2.12 78	0.05 6.8	0.5 1.54	1.5 lineare
49 100	100 2mL/2mL	2.12 83	0.05 7.9	0.5 1.66	1.5 lineare
50 100	100 3mL/1mL	2.12 100	0.05 n.d.	1.0 n.d.	3.0 reticolato

- 10 Aumentando il rapporto tra iniziatore e acido ascorbico, [DCPE]:[AA] da 1.06:0.5 a 2.12:0.5 in Esempio 48 rispetto a Esempio 47, a parità di altri componenti, volumi di miscela solvente, temperatura (70°C) e tempo di reazione
- 15 di polimero lineare con conversione di poco inferiore. Il polimero lineare di Esempio 48 si ottiene a parità di altre concentrazioni, temperatura e tempo di reazione anche aumentando la quantità di Et-OH a 2 mL con AcOEt/Et-OH 2 mL/2 mL come in Esempio 49, dove si osserva
- 20 un aumento di conversione di stirene a X=83%. In Esempio 50, riportando il rapporto [DCPE]:[AA] a 2.12:1, come in esempio 47 (dove [DCPE]:[AA] a 1.06:0.5) si ottiene polimero insolubile a conversione di stirene completa.

Esempi 51-53.

- 25 Con 3 mL di stirene, 3 mL di AcOEt, 1 mL di Et-OH, 1.06 %mol DCPE, 0.5/1.5 %mol/%mol di AA/Na₂CO₃ calcolato su

stirene, conducendo la reazione a 60°C per 18 ore e variando la concentrazione molare di CuCl₂-TPMA da 1/5 (=0.2% molare) a 1/20 (=0.05% molare) in moli rispetto all'iniziatore (DCPE) iniziale non si hanno variazioni sul tipo di polimero ottenuto come riportato in Tabella 11.

Tabella 11

Esempio [N°]	[CuCl ₂ -TPMA]/[DCPE]	struttura
51	1/5	ramificato
52	1/10	ramificato
53	1/20	ramificato

La concentrazione di catalizzatore è indifferente nella formazione di polimero insolubile.

Esempi 54-55.

Conducendo la reazione a 60°C per 18 ore con 3 mL di AcOEt e 1 mL di Et-OH e riducendo il contenuto di iniziatore difunzionale geminale DCPE della metà non si ottiene più polimero insolubile come riportato in Tabella 12.

Tabella 12

Esempio [N°] T [°C]	[St] t [ore]	[DCPE] X [%]	[CuCl ₂ -TPMA] Mn [kDa]	[AA] Mw/Mn [-]	[Na ₂ CO ₃] struttura
54 60	3mL 100 18	0.53 32	0.05 44.9	0.5 9.11	1.5 ramificato
55 60	6mL 100 18	0.53 69	0.025 52.1	0.25 3.22	0.75 ramificato

In Esempio 54 dimezzando la quantità di iniziatore DCPE rispetto a Esempio 53 si ottiene polimero altamente ramificato, ma non insolubile. In Esempio 55, raddoppiando la quantità di styrene rispetto a Esempio 53 si ottiene ancora polimero ramificato, solubile, ma la soluzione è meno viscosa di Esempio 54.

Esempi 56-59.

Conducendo la reazione a 60°C, per 18 ore, con 3 mL di styrene, 3 mL di AcOEt e 1 mL di Et-OH, 1.06 %mol di iniziatore DCPE e 0.05 %mol di catalizzatore CuCl₂-TPMA

rispetto a [St], diminuendo il contenuto di AA o di Na_2CO_3 o di entrambi rispetto a AA/ Na_2CO_3 0.5/1.5 %mol/%mol calcolato su [St] di Esempio 53, non si ottiene più polimero insolubile come riportato in Tabella 13.

5

Tabella 13

Esempio [N°]	[AA], [Na_2CO_3] %mol su [St]	X [%]	Mn [kDa]	Mw/Mn [-]	struttura
56	0.25, 0.75	52	9.1	1.47	lineare
57	0.25, 1.5	53	11.1	1.61	lineare
58	0.75, 1.5	n.d.	n.d.	n.d.	reticolato
59	0.5, 1.0	58	26.1	3.39	ramificato

A parità di altre condizioni, in Esempio 53, con 0.5 %mol di AA e 1.5 %mol di Na_2CO_3 , rispetto a [St], si era ottenuto polimero insolubile. Anche in Esempio 58, aumentando AA a 0.75 %mol rispetto a [St] si ottiene polimero insolubile. In Esempio 59, riducendo Na_2CO_3 a 1.0 %mol rispetto a [St] si ottiene polimero ramificato e in Esempio 56 e 57 riducendo AA/ Na_2CO_3 a 0.25/0.75 e 0.25/1.5 si ottiene polimero lineare.

Esempio comparativo 60

In Esempio 42, conducendo la reazione a 60°C , per 13 ore, con 3 mL di stirene (26.1 mmol), 3 mL di AcOEt e 1 mL di Et-OH, 1.06 %mol di iniziatore DCPE, 0.05 %mol di catalizzatore CuCl_2 -TPMA e contenuto di AA/ Na_2CO_3 0.5/1.5 %mol/%mol rispetto a [St], si è ottenuto polimero insolubile (reticolato) con X (conversione di stirene) di circa il 74%. Nelle stesse condizioni di reazione e formulazione (tempo di reazione 15 ore, invece di 13 ore) sostituendo 3.25 mL di etilacrilato (EA, 26.1 mmol) ai 3 mL di stirene si ottiene polimero lineare come riportato in Tabella 14.

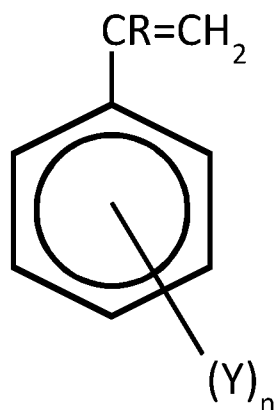
Tabella 14

Esempio [N°]	[EA]	[DCPE]	[CuCl_2 -TPMA]	[AA]	[Na_2CO_3]
--------------	------	--------	--------------------------	------	------------------------------

T [°C]	t [ore]	X [%]	Mn [kDa]	Mw/Mn [-]	struttura
60	100	1.06	0.05	0.5	1.5
60	15	96	20.4	1.52	lineare

RIVENDICAZIONI

1. Un procedimento di polimerizzazione per la sintesi di polimeri vinil-aromatici, in cui la sequenza di monomeri in catena e la struttura, lineare, ramificata solubile, oppure reticolata insolubile, con funzionalità reattive o a diversa polarità, sono controllate; che comprende la fase di polimerizzare monomeri vinil-aromatici mediante reazione di polimerizzazione radicalica a trasferimento di atomo (ATRP) con attivatore rigenerato per trasferimento elettronico (ARGET), la reazione essendo condotta ad una temperatura compresa tra 25°C e 110°C in ambiente di gas inerte in presenza di un catalizzatore complesso contenente un alogenuro rameico e un legante amminico multidentato, alimentando alla reazione un iniziatore organico avente due alogeni geminali, un (bi)carbonato di metallo alcalino, una coppia solvente di un alcool alifatico e di un estere acetico dello stesso alcool alifatico ed eventualmente acido ascorbico, a condizione che non siano impiegati iniziatori con tre o più alogeni attivi, o monomeri polivinilici o inimeri.
2. Il procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui se è presente acido ascorbico a temperature uguali o inferiori a 100°C si ottengono strutture polimeriche ramificate solubili.
3. Il procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2 in cui i monomeri vinil-aromatici hanno formula generale (I):



(I)

dove R è un idrogeno o un gruppo metilico, n è zero o un intero da 1 a 3, Y è un alogeno scelto fra cloro o bromo, oppure Y un gruppo alchilico o un gruppo alcossilico avente da 1 a 3 atomi di carbonio.

- 5 4. Il procedimento secondo la rivendicazione 3 in cui i monomeri vinil-aromatici sono scelti fra stirene, α -metil-stirene, isomeri del vinil-toluene, isomeri dell'etilstirene, isomeri del propil-stirene, isomeri del cloro-stirene, isomeri del bromo-stirene, isomeri del metossi-stirene, isomeri dell'acetossi-stirene, e miscele di questi.
5. Il procedimento secondo la rivendicazione 4 in cui i monomeri vinil-aromatici sono scelti fra stirene e miscele di stirene e α -metil-stirene.
- 15 6. Il procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 5 in cui gli iniziatori con due alogeni geminali hanno formula $X_2-C-(R_1)R_2$ dove X è un alogeno scelto fra F, Cl, Br o I; R1 è H nel caso in cui R2 sia un gruppo aromatico, oppure R1 è un gruppo alchilico alifatico con da uno a 20 atomi di carbonio con struttura lineare o ramificata se R2 è un estere alchilico costituito da un gruppo carbossilico con un alchile lineare o ramificato contenente da 1 a 30 atomi di carbonio.
- 20 7. Il procedimento secondo la rivendicazione 6 in cui X è scelto fra Cloro e Bromo.

8. Il procedimento secondo la rivendicazione 7 in cui gli iniziatori con due alogeni geminali sono scelti fra gli alogenuri di benzale, 2-bromo-iso-butirrato di etile, (di-clorometil)benzene, CuCl_2 , 2,2-diclorobutanoato di metile, 2-cloroisobutanoato di etile, il 2,2-di-cloro-propanoato di etile, il 2,2-di-cloro-butirrato di metile, preferibilmente 2,2-di-cloro-propanoato di etile e il cloruro di benzale.
9. Il procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 8 in cui il solvente è una miscela che contiene un estere acetico di un alcol alifatico e l'alcol alifatico stesso.
10. Il procedimento secondo la rivendicazione 9 in cui gli alcoli alifatici sono scelti fra metanolo, etanolo, propanolo, iso-propanolo, ter-butanolo.
11. Il procedimento secondo la rivendicazione 10 in cui gli esteri acetici degli alcoli alifatici sono scelti fra acetato di metile, acetato di etile, acetato di propile, acetato di iso-propile o acetato di ter-butile.
12. Il procedimento secondo la rivendicazione 9 in cui le miscele sono scelte fra acetato di etile ed alcol etilico, acetato di metile e metanolo, acetato di iso-propile ed iso-propanolo, acetato di ter-butile e ter-butanolo.
13. Il procedimento secondo la rivendicazione 12 in cui il solvente è la miscela che contiene acetato di etile e alcol etilico.
14. Il procedimento secondo la rivendicazione 13 in cui se la reazione di polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra 60°C e 70°C , e la coppia solvente è la miscela che contiene acetato di etile ed alcol etilico, si ottengono strutture polimeriche reticolate insolubili.
15. Il procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 14 in cui il legante amminico

multidentato è presente in quantità equimolare o in eccesso di legante fino a 200% in moli rispetto alle moli di alogenuro rameico.

16. Il procedimento secondo una qualunque delle
5 rivendicazioni da 1 a 15 in cui le concentrazioni di di-
alogenuro di rame, sono comprese tra 1/5 e 1/20 rispetto
alla concentrazione molare di molecole di iniziatore.

17. Il procedimento secondo una qualunque delle
10 rivendicazioni da 1 a 16 in cui il rapporto molare in
molecole di legante amminico multidentato rispetto agli
atomi di rame o alle moli di alogenuro di rame varia tra
1/1 e 2/1.

18. Il procedimento secondo una qualunque delle
15 rivendicazioni da 1 a 17 in cui l'alogeno nel di-
alogenuro di rame è scelto fra cloro o bromo.

19. Il procedimento secondo una qualunque delle
rivendicazioni da 1 a 18 in cui il metallo alcalino del
(bi)carbonato è scelto fra Li, Na, K, Rb, Cs.

20. Il procedimento secondo una qualunque delle
20 rivendicazioni da 1 a 19 in cui all'inizio o durante la
reazione di polimerizzazione sono aggiunti composti
riducenti scelti fra acido ascorbico, un sale di metallo
alcalino dell'acido ascorbico, composti organici di
stagno, acidi organici, sali ed esteri dell'acido
25 ascorbico, aldeidi o fenoli, 2-etilesanoato di stagno
(II), tocoferolo, alcol alifatico, il legante amminico
multidentato.

21. Il procedimento secondo la rivendicazione 20 in cui i
riducenti sono scelti fra 2-etilesanoato di stagno, acido
30 citrico, acido ossalico, terz-butilcatecolo.

22. Il procedimento secondo una qualunque delle
rivendicazioni da 1 a 21 in cui i composti riducenti sono
presenti in quantità molari inferiori al sale
(bi)carbonato.