

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 260 567**

⑤ Int. Cl.:  
**C08F 4/00** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧ Número de solicitud europea: **03027549 .9**

⑧ Fecha de presentación : **01.12.2003**

⑧ Número de publicación de la solicitud: **1431316**

⑧ Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2004**

⑤ Título: **Polimerización *in situ* de monómeros con saturación monoetilénica con aminas secundarias oligoméricas o poliméricas.**

③ Prioridad: **13.12.2002 EP 02027693**

④ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2006**

④ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2006**

⑦ Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.  
51368 Leverkusen, DE**

⑦ Inventor/es: **Detrembleur, Christophe;  
Rüdiger, Claus y  
Meyer, Rolf-Volker**

⑦ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

## DESCRIPCIÓN

Polimerización *in situ* de monómeros con saturación monoetilénica con aminas secundarias oligoméricas o poliméricas.

5 **Campo de la invención**

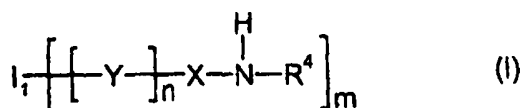
La invención se relaciona con polimerización y más particularmente con la preparación de (co)-polímeros.

10 **Resumen de la invención**

Se divulga un proceso para la preparación de (co)-oligómeros o (co)-polímeros. El proceso implica primero la preparación de una mezcla que contiene un monómero insaturado de modo monoetilénico de acuerdo con



un agente oxidante y por lo menos un polímero u oligómero conforme la fórmula (I),



25 y un iniciador opcional de radicales libres; luego, el calentamiento de la mezcla a una temperatura en el rango de 0°C hasta 220°C

30 **Antecedentes de la invención**

Hoy día, la demanda de homopolímeros, copolímeros aleatorios y copolímeros en bloque de un peso molecular específico, de una distribución de peso molecular estrecha y/o de grupos extremos bien definidos se ha incrementado continuamente en un número de industrias. La estructura controlada de estas macromoléculas las provee de propiedades novedosas y permite obtener un perfil de propiedades hecho a la medida. Muchas nuevas tecnologías requieren estructuras poliméricas controladas tales como por ejemplo en los campos de la electrónica, la ciencia de computadores, las comunicaciones, la ingeniería genética, la biotecnología y la ciencia de los materiales.

35 Muchos polímeros se producen comercialmente mediante polimerización de radicales libres debido a las condiciones mucho menos exigentes, es decir, al posible uso de agua como solvente, al rango de temperaturas mucho más amplio que puede ser empleado así como también el rango más amplio de monómeros que se pueden polimerizar. Por otra parte, la copolimerización radical ofrece muchas oportunidades para modificar las propiedades del polímero. La neutralidad de los especímenes radicales es no obstante responsable de una transferencia irreversible y de reacciones de terminación, que son responsables del pobre control de las estructuras macromoleculares incluyendo el grado de polimerización, la polimolecularidad, la funcionalidad final y la arquitectura de cadena.

45 Por otra parte, la polimerización radical controlada (PRC) es una herramienta poderosa para controlar finamente las características moleculares de las cadenas ( $M_n$ ,  $M_w/M_n$ ) y su arquitectura macromolecular. Por ejemplo, copolímeros de bloque bien definidos se pueden sintetizar mediante la adición secuencial de co-monómeros y polímeros con grupos funcionales terminales pueden hacerse disponibles mediante una elección juiciosa del iniciador (extremo de cadena  $\alpha$ ) o del agente desactivante (extremo de cadena T).

50 De todos los sistemas PRC que en la actualidad están bajo investigación, la polimerización mediante nitroxilo (PMN) es una de las más eficientes. Este proceso se basa en la captura reversible de los radicales que se propagan por radicales nitroxilo para formar cadenas latentes. Este enfoque está divulgado, por ejemplo, en US-A 4,581,429. Sin embargo, este proceso de PMN tiene la desventaja de una cinética de polimerización lenta, un rango limitado de monómeros apropiados y el coste alto de los radicales nitroxilo requeridos.

60 Muy recientemente, algunos de estos problemas de PMN han sido resueltos. Tanto la aceleración de la velocidad de polimerización como la ampliación del rango de monómeros a ser polimerizados han sido reportados por Hawker *et al.* (Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3904) y por ejemplo en WO-A 96/24620. Temperaturas de polimerización reducidas han sido reportadas por Miura *et al.* (Macromolecules 2001, 34, 447) usando radicales de nitroxilo con espiro estructuras.

65 Aunque estos procesos mejorados de PMN representan métodos atractivos para obtener nuevas estructuras poliméricas, ellos aún requieren el uso de radicales nitroxilo y/o alcóxiaminas aún no disponibles fácilmente y complicados, lo que incrementa considerablemente el coste total de un proceso técnico. Consecuentemente, aún existe una necesidad de procesos PMN más simples para polimerizar un rango amplio de monómeros.

WO-A 99/03894 y US-A 6,262,206 divulgan el uso de nitrones y compuestos nitrosos para controlar la polimerización radical de monómeros vinílicos. Cuando estos compuestos se añaden a la polimerización radical de monómeros vinílicos, los radicales nitroxilo fueron formados *in-situ* mediante la reacción de los radicales iniciadores o cadenas propagantes con los nitrones o compuestos de nitroso. La polimerización fue así controlada mediante un mecanismo de PMN.

El uso de nitrones y de compuestos de nitroso para promover la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos controlado mediante un proceso de PMN *in-situ* también ha sido reportado por ejemplo por D. F. Grishin *et al.*, Polymer Science, Ser. A, 1999, 41\_(4), 401; D. F. Grishin *et al.*, Polymer Science, Ser. B. 2000 42\_(7-8), 189; D. F. Grishin *et al.*, Russian Journal of Applied Chemistry 2001, 74\_(3), 494; D.F. Grishin *et al.* Mendeleev Commun. 1999, 250; D. F. Grishin *et al.*, Russian Journal of Applied Chemistry 2001, 74(9), 1594.

Más recientemente, la polimerización radical controlada de estireno mediada por nitroso-tert-octano fue reportada por J.M. Catala *et al.*, Macromolecules 2001, 34, 8654.

Estos procesos *in situ* que usan compuestos de nitroso o nitrones permitieron evitar la síntesis tediosa de los radicales nitroxilo. Sin embargo, estos métodos requieren el uso de reactivos preformados que pueden ser tóxicos (especialmente en el caso de compuestos de nitroso), y la mayoría de ellos aún no están fácilmente disponibles y tienen que sintetizarse por un método especial.

US-A 6,320,007 y JP-A 08208714 describen la fabricación de polímeros termoplásticos que tienen una distribución de peso molecular estrecha usando un proceso de PMN *in situ*, en el cual el radical nitroxilo estable se forma a partir de una sustancia precursora en un reactor. El proceso de polimerización transcurre en dos pasos: primero se forman los radicales de nitroxilo a partir del precursor (amina secundaria) y segundo se añade el radical de nitroxilo a la polimerización del monómero vinílico para formar un polímero termoplástico caracterizado por una distribución de peso molecular estrecha. En los dos ejemplos se usa 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TMP) como precursora del radical nitroxilo, cuando se combina con ácido m-cloroperbenzóico o una mezcla de peróxido de hidrógeno y tungstato de sodio como agente oxidante. Los inconvenientes de estos procesos son los tiempos largos de reacción para formar el radical nitroxilo antes de la polimerización y el uso de iniciadores de radicales libres (tales como peróxido de benzoilo, por ejemplo) para iniciar la polimerización que hace necesaria una reacción preliminar entre el monómero, el iniciador y el radical nitroxilo antes de la polimerización. Esto se asocia con un incremento en el coste del proceso. Además, las polimerizaciones son muy lentas y requieren varios días para completarse.

El objeto de la presente invención fue suministrar un nuevo camino de síntesis para la síntesis de homo- y copolímeros de peso molecular controlado y estructura molecular controlada. Tal proceso debe ser un método simple y no costoso de control de la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos que supere los inconvenientes encontrados en el arte previo.

#### Descripción detallada de la invención

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que es posible proporcionar un proceso para la preparación de (co) - polímeros de peso molecular controlado, polidispersividad estrecha, alta conversión de monómero y arquitectura controlada, a temperaturas relativamente bajas y con tiempos de reacción cortos, si la polimerización de monómeros vinílicos se lleva a cabo en presencia de por lo menos una amina secundaria impedida enlazada químicamente a un polímero u oligómero y un agente oxidante. La adición de un iniciador de radicales libres antes de la polimerización es sólo opcional. Además, no se requiere de una reacción preliminar entre la amina secundaria y el agente oxidante antes de la adición del o los monómeros, y el medio de polimerización puede calentarse muy rápido a la temperatura de polimerización sin ninguna reacción preliminar de los productos.

El objeto de la presente invención es un proceso para producir oligómeros, co-oligómeros, polímeros o copolímeros de bloque o aleatorios que comprende

(I) preparar una mezcla que incluye por lo menos un monómero, insaturado de modo monoetilénico, de la fórmula general (M)

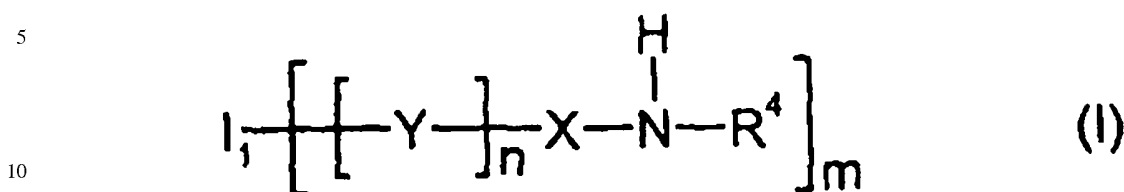


En la cual

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo de  $C_1 - C_{20}$ , cicloalquilo de  $C_1 - C_{20}$ , arilo de  $C_6 - C_{24}$ , halógeno, ciano, éster alquílico de  $C_1 - C_{20}$ , éster cicloalquílico de  $C_1 - C_{20}$ , alquilamida de  $C_1 - C_{20}$ , cicloalquilamida de  $C_1 - C_{20}$ , éster arílico de  $C_6 - C_{24}$  y arilamida de  $C_6 - C_{24}$ ,

por lo menos un agente oxidante (A), y

por lo menos un polímero u oligómero que contiene por lo menos una amina secundaria impedida de la fórmula general (I),



en la cual

15 Y es un residuo orgánico basado en monómeros etilénicamente insaturados (M) que corresponden a la fórmula general  $HR^1C=CR^2R^3$ ,

R1, R2, R3 tienen el significado antedicho,

20 m es un número entero de 1 hasta 50, preferiblemente 1 hasta 20 y más preferiblemente de 1 hasta 10,

n es número entero de 1 hasta 300, preferiblemente de 1 hasta 50 y más preferiblemente de 1 hasta 20,

I<sub>1</sub> representa un iniciador,

25 R<sup>4</sup> representa un átomo de carbono secundario o terciario y se selecciona independientemente del grupo consistente en alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquinilo de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o heterocicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, que pueden ser insustituidos o sustituidos por NO<sub>2</sub>, halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, cetona, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquilamino de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

30 X representa un átomo de carbono secundario o terciario y se selecciona independientemente del grupo consistente en alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquenilo de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquinilo de C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o heterocicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, que pueden ser insustituidos o sustituidos por NO<sub>2</sub>, halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, cetona, alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquilamino de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

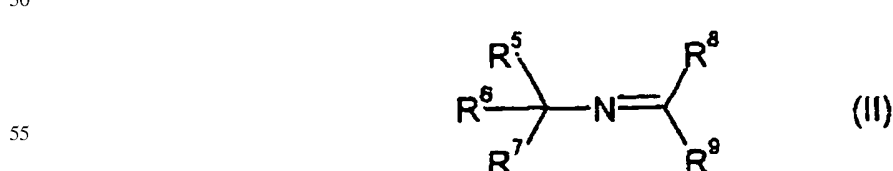
35 y un iniciador opcional de radicales libres (B) y

(II) calentar la mezcla a una temperatura en el rango de alrededor de 0°C hasta 220°C.

40 Los polímeros u oligómeros de la fórmula general (I) se pueden sintetizar por cualquiera de los métodos conocidos en el arte previo para sintetizar tales polímeros u oligómeros funcionales.

Preferiblemente, la síntesis de (I) se lleva a cabo mediante una polimerización aniónica viva de uno o varios monómeros vinílicos seguida de una reacción para acabar las cadenas aniónicas reactivas con iminas de la estructura (II), como se describe, por ejemplo en US-A 3,178,398 (columna 5, líneas 27-51) y US-A 4,816,520 (columna 2, líneas 65 hasta columna 3, línea 7).

Compuestos de nitrógeno apropiados para la preparación de los polímeros u oligómeros de la fórmula general (I) son compuestos de la fórmula general (II),



en la cual

60 cada uno de R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se selecciona independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o heterocicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> y arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> que es insustituido o sustituido por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o heterocicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>;

65 o en la cual R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> están enlazados a un átomo de carbono secundario o terciario y pueden ser idénticos o diferentes;

## ES 2 260 567 T3

o R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> forman opcionalmente, junto con el átomo de carbono que los enlaza un grupo cicloalquílico C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o un grupo heterocicloalquílico de C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> que contiene átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno;

o

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> opcionalmente forman, junto con el átomo de carbono que los enlaza, un arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> o un residuo heteroarílico de C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> que contiene oxígeno, azufre o átomos de nitrógeno;

o

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> forman opcionalmente, junto con el átomo de carbono que los enlaza, un sistema de anillo policíclico, o un sistema de anillo heterocicloalifático policíclico que contiene átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno;

y cada uno de

R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> se selecciona independientemente del grupo consistente de hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o heterocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> y arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, que es insustituido o sustituido por alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o heterocicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>.

Los compuestos preferidos de nitrógeno son N-benziliden-N-(tert-butil)amina, N-(tert-butil)-N-(2,2-dimetilpropiliden)amina, N-(tert-butil)-N-(2-metilpropiliden)amina, N-(tert-butil)-N-etilideneamina, N-(tert-butil)-N-(1-metiletiliden)amina, N-(2,2-dimetilpropiliden)-N-isopropilamina, N-isopropil-N-(2-metilpropiliden)amina, N-benziliden-N-isopropilamina, N-isopropil-N-(1-feniletiliden)amina, N-(tert-butil)-N-(1-feniletiliden)amina y N-benziliden-N-(fenil)amina.

Particularmente se prefieren N-benziliden-N-(tert-butil)amina, N-benziliden-N-(fenil)amina, N-benziliden-N-isopropilamina y N-(tert-butil)-N-(1-metil-etilidene)amina.

Los monómeros que pueden ser usados para la preparación del residuo Y de los polímeros u oligómeros de la estructura general (I) usando polimerización aniónica viva incluyen dienos conjugados y compuestos aromáticos vinilo sustituidos, como se reportó en US-A 3,178,398 (columna 2, línea 30 hasta columna 3, línea 54) y US-A 4,816,520 (columna 1, línea 56 hasta columna 2, línea 2), ambos documentos incorporados aquí por referencia. Los dienos conjugados pueden polimerizarse solos o en una mezcla unos con otros para formar copolímeros o copolímeros de bloque. Los compuestos vinilo sustituidos se pueden polimerizar solos o en una mezcla unos con otros para formar copolímeros o copolímeros de bloque. Los compuestos vinilo sustituidos y los dienos conjugados se pueden polimerizar solos o en una mezcla unos con otros para formar copolímeros o copolímeros de bloque.

El estireno y los derivados de estireno tales como  $\alpha$ -metilestireno son los monómeros preferidos para la síntesis del residuo Y de polímeros u oligómeros de la fórmula general (I).

Los iniciadores apropiados (II) pueden ser cualesquiera de los iniciadores aniónicos reportados en US-A 3,178,398 (columna 4, línea 29 hasta columna 5, línea 26) y cualquiera de los iniciadores conocidos en el arte previo para la polimerización aniónica de monómeros de vinilo y dienos.

Iniciadores multifuncionales bien conocidos en el arte previo también pueden usarse. Ejemplos de iniciadores difuncionales incluyen el anión radical naftaleno, tal como los reportó Szwarc *et al.* en J. Am. Chem. Soc. (1956, 78, 2656) y una combinación de n-butil-litio (BuLi) y divinilbenceno (DVB) (Beinert *et al.*, Makromol. Chem. 1978, 179, 55 1; Lutz *et al.*, Polymer 1982, 23, 1953).

Al variar la relación BuLi/DVB, también es posible formar iniciadores multifuncionales.

Los monómeros insaturados monoetilénicamente típicos (M) que son apropiados para el proceso de acuerdo con la presente invención son los ésteres alquílicos de ácidos acrílicos o metacrílicos, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de isobutilo; los ésteres hidroxialquílicos de los ácidos acrílico o metacrílico, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxipropilo; archilamida, metacrilamida, butilacrilamida N-terciaria, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alcohol de alilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de fosfoetilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilimidazol, acetato de vinilo, dienos conjugados tales como butadieno o isopreno, estireno, sales de ácido estirenosulfónico, sales de ácido vinilsulfónico y sales de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico y acrilóilo. Monómeros apropiados (M) pueden ser solubles en agua o insolubles en agua.

Además de los monómeros insaturados monoetilénicamente, listados arriba, se pueden utilizar adicionalmente otros monómeros etilénicamente insaturados.

Ejemplos de tales (co)comonómeros utilizados adicionalmente son los ácidos monocarboxílicos insaturados etilénicamente de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> así como las sales de metales alcalinos y las sales de amonio de los mismos. Los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> incluyen el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido protónico, ácido

## ES 2 260 567 T3

vinilacético y ácido acriloxipropiónico. El ácido acrílico y el ácido metacrílico son los monómeros preferidos de ácido monocarboxílico monoetilénicamente insaturados.

Ejemplos de compuestos fenólicos insaturados etilénicamente de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> que también pueden ser usados como tales (co)monómeros son el 4-hidroxiestireno, 4-hidroxi,  $\alpha$ -metilestireno, 2,6-ditert-butilo y 4-vinil fenol.

Otra clase de monómeros de ácido carboxílico adecuados para usar como (co)monómeros en esta invención son los ácidos dicarboxílicos insaturados etilénicamente de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> y las sales de metal alcalino y de amonio de los mismos, así como también los anhídridos de ácidos cisdicarboxílicos. Ejemplos apropiados incluyen ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico y ácido citracónico. El anhídrido maleico (y el ácido itacónico) es/son el o los monómeros preferidos de ácido dicarboxílico monoetilénicamente insaturado.

Los monómeros ácidos apropiados para usar en la presente invención pueden estar en la forma de sus ácidos o en la forma de las sales metálicas alcalinas o las sales de amonio del ácido.

Los monómeros preferidos (M) se seleccionan del grupo consistente de ésteres de ácido (meta) acrílico con alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, acrilonitrilo, ésteres de ácido cianoacrílico con alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, diésteres de ácido maleico con alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, anhídrido maleico, vinilpiridinas, vinil(alquilpirroles), viniloxazoles, viniloxazolines, viniltiazoles, vinilimidazoles, vinilpirimidinas, vinilcetonas, estireno o derivados de estireno que contienen un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno en la posición  $\alpha$  y contienen hasta 3 substitutos adicionales en el anillo aromático.

Los monómeros particularmente preferidos (M) son estireno, estireno substituido, dienos conjugados, acroleína, acetato de vinilo, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de ciclohexil, metacrilato de isobornilo y anhídrido maleico.

Los agentes oxidantes apropiados (A) para el proceso de acuerdo con la presente invención incluyen todos los agentes oxidantes conocidos del arte previo para la oxidación de aminas secundarias a radicales nitroxilo. Los agentes oxidantes preferidos son perácidos tales como el ácido peracético, el ácido perpropiónico, el ácido m-clrperbenzóico, dimetildioxirana, el ácido perbenzoico o peróxidos, tales como el peróxido de dibenzoilo, el peroximonosulfato de potasio (2 KHSO<sub>5</sub>KHSO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Oxone<sup>®</sup>, DuPont Specialty Chemistry, Estados Unidos de América), peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno / tungstato de sodio, peróxidos de hidrógeno / catalizadores que contienen titanio, tales como por ejemplo dióxido de titanio y silicalitas de titanio (EP-A 0 488 403, página 5), ácido fosfotúngstico y gases oxidantes, tales como oxígeno molecular u ozono.

Óxidos metálicos tales como óxido de plata, óxido de plomo (IV) y tungstato de sodio también pueden ser usados, opcionalmente en combinación con otro agente oxidante. También se puede usar una mezcla de diversos agentes oxidantes.

Se prefiere particularmente al ácido paracético, al ácido perpropiónico, peróxido de hidrógeno, peróxido de hidrógeno / catalizadores que contienen titanio, peroximonosulfato de potasio (2 KHSO<sub>5</sub>KHSO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), óxido de plata y óxido de plomo (IV).

Iniciadores adecuados de radicales libres (B) de la presente invención son cualesquiera agentes que producen radicales libres, tales como por ejemplo compuestos azo, peróxidos o ésters peroxi, que generan radicales mediante termólisis o precursores, como el estireno, que generan radicales por autopolimerización. También es posible generar radicales mediante sistemas redox, sistemas fotoquímicas o mediante radicación de alta energía, tal como la radiación de haz, gamma o de rayos X.

Otros sistemas para generar radicales son los compuestos organometálicos como los reactivos de Grignard (por ejemplo, Hawker *et al.*, *Macromolecules* 1996, 29, 5245) o compuestos halogenados que producen radicales en la presencia de un complejo metálico de acuerdo con el proceso de adición de radicales de transferencia de átomos (ATRA) (por ejemplo, WO-A 00/61544).

Ejemplos de iniciadores de radicales libres (B) que generan radicales libres mediante termólisis son 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(isovaleronitrilo), 2,2'-azobis-(metilisobutirato), 4,4'-azobis(4-ácido cianopen-tanoico), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2-tert-butilazo- 2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1-bis(hidroxi-metil)-2-hidroxietilpropionamida], 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietilol)propionamida], 2,2'-azobis(hidroclo-ruro de isobutiramidina), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiramina), 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1-bis(hidroximetilo)-2-etil)-propionamida], 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietilpropionamida)], 2,2'-azobis(isobutilamida) dihidrato, 2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), tert-butilperoxiacetato, tert-butilperoxibenzoato, tert-butilperoxioctoato, tert-butilperoxineodecanoato, tertbutilperoxiisobutirato, tert-amilperoxipivalato, tert-butilperoxipivalato, diisopropilperoxidicarbonato, dicitlohexilperoxidicarbonato, dicumil peróxido, dibenzoilo peróxido, di-tert-butil-peróxido, dilauoilperóxido, peroxi bisulfato de potasio, peroxi bisulfato de amonio, di-tert-butil hiponitrilo y dicumilo hiponitrilo.

Iniciadores que generan radicales mediante fotólisis son, por ejemplo, los derivados de benzoina, la benzofenona, los óxidos de fosfina de acilo y sistemas de fotoredox.

## ES 2 260 567 T3

Iniciadores que generan radicales como resultado de una reacción redox son en general una combinación de un oxidante y un agente reductor. Los oxidantes apropiados son, por ejemplo, el hidroperóxido de tert-butilo, el hidroperóxido de cumilo, el peróxido de benzoilo y el p-metanohidroperóxido.

5 Agentes reductores apropiados son por ejemplo sales de Fe (III), sales de TI (III), tiosulfato de potasio, biosulfito de potasio, ácido ascórbico y sales del mismo, ácido oxálico y sales del mismo, dextrosa y Rongalite® (sulfoxilato de formaldehído de sodio, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania).

10 Los iniciadores preferidos de radical (B) son compuestos que generan radicales libres mediante termólisis. AIBN y peróxido de benzoilo son particularmente preferidos.

Un método de llevar a cabo el proceso de la invención es que en el primer paso se mezclan juntos por lo menos un polímero o un oligómero de la fórmula general (I), por lo menos un agente oxidante (A) y por lo menos un monómero vinílico (M). La temperatura de la reacción puede oscilar desde cerca de -20°C hasta cerca de 150°C, preferiblemente desde 0° hasta 100°C, preferiblemente desde cerca de 0°C hasta cerca de 80°C, y más preferiblemente desde cerca de 15 0°C hasta cerca de 50°C. El tiempo de reacción puede oscilar desde 1 minuto hasta cerca de 72 h, preferiblemente desde cerca de 5 minutos hasta cerca de 24 h y más preferiblemente desde cerca de 15 minutos hasta cerca de 12 horas. El primer paso del proceso de la presente invención puede ser llevado a cabo en aire o e en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno o argón.

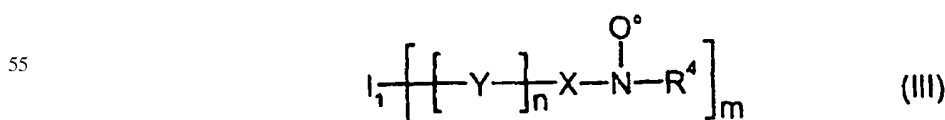
20 El polímeros u oligómero de la fórmula general (I) y el agente oxidante (A) se introducen en una cantidad en un rango desde cerca de 40% por peso hasta cerca de 0,01% por peso, preferiblemente desde cerca de 20% por peso hasta cerca de 0,05% por peso y más preferiblemente desde cerca de 10% por peso hasta cerca de 0,1% por peso, basado en el peso del o de los monómeros. El agente oxidante (A) se introduce en una cantidad que oscila desde cerca de 0,01 hasta cerca de 10 equivalentes relativo a los grupos de aminas secundarias contenidas en (I), preferiblemente en una cantidad desde cerca de 0,1 hasta cerca de 2,5 equivalentes, y más preferiblemente en una cantidad desde cerca de 0,2 hasta cerca de 1,5 equivalentes.

30 En el segundo paso del proceso de acuerdo con la invención, la polimerización ocurre calentando la mezcla del primer paso a una temperatura en un rango desde cerca de 0°C hasta cerca de 220°C, preferiblemente desde cerca de 50°C hasta cerca de 180°C y lo más preferiblemente desde cerca de 70°C hasta cerca de 150°C. El segundo paso del proceso de la presente invención se lleva a cabo generalmente en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón. El tiempo de reacción puede estar en el rango desde cerca de 10 minutos hasta cerca de 72 horas, preferiblemente desde cerca de 30 minutos hasta cerca de 32 h y más preferiblemente desde cerca de 30 minutos hasta cerca de 32 h y más preferiblemente desde cerca de 1 h hasta cerca de 24 h.

40 Opcionalmente, una cantidad de iniciador de radicales libres (B) puede ser agregada al medio de polimerización durante el primer paso del proceso y/o el segundo paso del proceso. El iniciador de radicales libres se introduce en una cantidad que oscila desde cerca de 0,01 hasta cerca de 10 equivalentes en relación con el polímero u oligómero de la fórmula (I), preferiblemente desde cerca de 0,1 hasta cerca de 5 equivalentes, y más preferiblemente en una cantidad desde cerca de 0,2 hasta cerca de 2 equivalentes.

Otro método de llevar a cabo el proceso de acuerdo con la invención es calentar una mezcla de por lo menos un polímero u oligómero de la fórmula general (I), por lo menos un agente oxidante (A) y por lo menos un monómero de 45 vinilo (M). Las temperaturas están en el rango desde cerca de 0°C hasta cerca de 220°C, preferiblemente desde cerca de 50°C hasta cerca de 180°C, y más preferiblemente desde cerca de 70°C hasta cerca de 150°C. La polimerización se lleva a cabo generalmente en una atmósfera de gas inerte como nitrógeno o argón. El tiempo de reacción oscila desde cerca de 10 minutos hasta cerca de 72 h, preferiblemente desde cerca de 30 minutos hasta cerca de 32 h, y más preferiblemente desde cerca de 1 h hasta cerca de 32 h, y más preferiblemente desde cerca de 1 h hasta cerca de 24 h.

50 Otro método de llevar a cabo el proceso de la invención es producir radicales nitroxilo de la fórmula general (III)



60 en la cual

Y es un residuo orgánico basado en monómeros etilénicamente insaturados (M) que corresponden a la fórmula general  $HR^1C=CR^2R^3$  y

65  $R^1, R^2, R^3$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_{20}$ , cicloalquilo de  $C_1-C_{20}$ , arilo de  $C_6-C_{24}$ , halógeno, ciano, éster de alquilo de  $C_1-C_{20}$ , éster de cicloalquilo de  $C_1-C_{20}$ , alquilamida de  $C_1-C_{20}$ , cicloalquilamida de  $C_1-C_{20}$ , éster de arilo de  $C_6-C_{24}$  o arilamida de  $C_6-C_{24}$ ,

## ES 2 260 567 T3

m es un número entero de 1 hasta 50, preferiblemente de 1 hasta 20, y más preferiblemente 1 hasta 10,

n es un entero de 1 hasta 300, preferiblemente 1 hasta 50, y más preferiblemente 1 hasta 20, y

5  $I_1$  representa un iniciador y

$R^4$  representa un átomo secundario o terciario de carbono y se selecciona independientemente del grupo consistente de alquilo de  $C_1-C_{18}$ , alquenilo de  $C_2-C_{18}$ , alquinilo de  $C_2-C_{18}$ , cicloalquilo de  $C_3-C_{12}$  o heterocicloalquilo de  $C_3-C_{12}$ , arilo de  $C_6-C_{24}$ , que pueden ser insustituídos o sustituidos por  $NO_2$ , halógenos, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, cetona, alcoxi de  $C_1-C_4$ , alquiltio de  $C_1-C_4$  o alquilamino de  $C_1-C_4$ ,

10 X representa un átomo secundario o terciario de carbono y se selecciona independientemente del grupo que consiste de alquilo de  $C_1-C_{18}$ , alquenilo de  $C_2-C_{18}$ , alquinilo de  $C_2-C_{18}$ , cicloalquilo de  $C_3-C_{12}$  o heterocicloalquilo de  $C_3-C_{12}$ , arilo de  $C_6-C_{24}$ , que pueden ser insustituídos o sustituidos por  $NO_2$ , halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, cetona, alcoxi de  $C_1-C_4$ , alquiltio de  $C_1-C_4$  o alquilamino de  $C_1-C_4$ ,

15 mezclando el polímero u oligómero de la estructura general (I) con el agente oxidante (A), seguida por el aislamiento del compuesto de la fórmula general (III).

20 La temperatura del primer paso de reacción puede oscilar desde cerca de  $-20^\circ C$  hasta cerca de  $150^\circ C$ , preferiblemente desde  $0^\circ C$  hasta cerca de  $80^\circ C$  y más preferiblemente desde cerca de  $0^\circ C$  hasta cerca de  $50^\circ C$ . El tiempo de reacción puede oscilar desde cerca de 1 minuto hasta cerca de 72 h, preferiblemente desde cerca de 5 minutos hasta cerca de 24 h y más preferiblemente desde cerca de 15 minutos hasta cerca de 12 h.

25 El primer paso de este proceso puede ser llevado a cabo en aire o en una atmósfera de gas inerte como nitrógeno o argón. Preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo en la presencia de solventes tales como diclorometano, tolueno o xileno. También se puede usar agua como cosolvente. Cuando se usa agua como un cosolvente, pueden ser agregadas un buffer orgánico o inorgánico o bases orgánicas o inorgánicas, tales como  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$  o  $KH_2PO_4$ , ftalato de hidrógeno de sodio o de potasio, sales metálicas de ácidos carboxílicos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido ftálico o mezclas de los mismos. Las bases preferidas son  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$  o la sal de sodio, calcio o potasio de ácido acético.

30 La proporción molar entre el agente oxidante (A) y los compuestos de la fórmula general (I) es de 0,01 hasta 50, preferiblemente de 0,1 hasta 20 y más preferiblemente de 0,25 hasta 10. El polímero u oligómero de la estructura general (I) y el agente oxidante (A) se introducen en una cantidad que oscila entre cerca de 80% por peso y hasta 0,01% por peso, preferiblemente desde 20% por peso hasta cerca de 0,1% por peso, y más preferiblemente desde cerca de 10% por peso hasta cerca de 0,5% por peso, con base en el peso del solvente. El polímero o el oligómero de la fórmula general (III) se recupera finalmente después de la síntesis y se purifica opcionalmente.

35 En el segundo paso de este proceso, el polímero o el oligómero de la fórmula general (III), como fue preparado en el paso uno, se disuelve en el o los monómeros de vinilo (M) y la polimerización ocurre haciendo reaccionar esta mezcla a una temperatura que oscila entre cerca de  $0^\circ C$  hasta cerca de  $220^\circ C$ , preferiblemente entre cerca de  $50^\circ C$  hasta cerca de  $180^\circ C$ , y más preferiblemente entre cerca de  $70^\circ C$  hasta cerca de  $150^\circ C$ . El segundo paso de este proceso se lleva a cabo generalmente en una atmósfera de gas inerte como nitrógeno o argón. El tiempo de reacción puede oscilar entre cerca de 10 minutos hasta cerca de 72 h, preferiblemente entre cerca de 30 minutos hasta cerca de 32 h y más preferiblemente entre cerca de 1 h hasta cerca de 24 h.

40 Opcionalmente, una cantidad de iniciador de radicales libres (B) puede ser agregada al medio de polimerización durante el segundo paso del proceso. El iniciador de radicales libres se introduce en una cantidad que oscila entre cerca de 0,01 hasta cerca de 10 equivalentes, en relación con (I), preferiblemente desde cerca de 0,1 hasta cerca de 5 equivalente, y más preferiblemente desde cerca de 0,2 hasta cerca de 2 equivalentes.

La presente invención también está relacionada con una mezcla polimerizable que contiene

55 a) por lo menos un monómero de vinilo o un oligómero etilénicamente insaturado,

b) por lo menos un polímero o un oligómero de la fórmula general (III), y

c) opcionalmente un iniciador (B) de radicales libres.

60 En el proceso de acuerdo con la invención se prefiere usar cuantos menos solventes como sea posible. Si se requieren solventes orgánicos, los solventes o mezclas de solventes convenientes son típicamente los alcanos puros, tales como el hexano, el heptano o el cicloalcano, hidrocarburos aromáticos, tales como el tolueno, el etilbenceno o el xileno, hidrocarburos halogenados, tales como el clorbenceno, ésteres tales como acetato de etilo, propilo, butilo o hexilo, éteres como éter dietílico, éter dibutílico o éter dimetilílico de glicol etilénico, alcoholes, tal como metanol, etanol, glicol etilénico, éter monometílico, cetonas, amidas, sulfoxidos o mezclas de los mismos. También se puede usar agua en el proceso de acuerdo con la presente invención.



Se puede usar agua en el proceso de la presente invención cuando se usan monómeros solubles en agua. También se puede usar agua para la polimerización de monómeros insolubles en agua para suministrar polimerización en emulsión, miniemulsión, suspensión o dispersión.

5 El tipo de polimerización usado puede ser polimerización a granel, en solución, miniemulsión, emulsión, dispersión o suspensión y se puede llevar a cabo ya sea a manera de lotes, de semilotes o continuamente.

Opcionalmente algunos aditivos pueden ser agregados al medio de polimerización antes de la polimerización o durante el proceso de polimerización para acelerar la polimerización. Tales aditivos son bien conocidos en el arte y  
10 son por ejemplo ácido canforsulfónico, 2-flúor-1-metilpiridinio p-toluensulfonato, compuestos acilantes tales como anhídrido acético (Tetrahedron 1997, 53 (45), 15225), glucosa, dextrosa (Macromolecules 1998, 31, 7559), ácido ascórbico (Macromolecules 2001, 34, 6531) o iniciadores de radicales de larga vida tales como los reportados en US-A 6,288,186 (columna 4, líneas 8-24).

15 Los polímeros preparados de acuerdo con la presente invención muestran una baja polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) que usualmente es más baja de 2 y preferiblemente más baja de 1,5.

El peso molecular promedio del número de cadenas poliméricas aumenta linealmente con la conversión monomérica, que permite que se obtenga un peso molecular polimérico hecho a la medida. Además, el peso molecular de los  
20 polímeros puede ser controlado variando la cantidad de amina o aminas secundarias (compuesto (I)) y/o de agente(s) oxidante(s) en relación con la cantidad de monómeros. Se pueden formar polímeros de peso molecular alto.

Una ventaja más de la presente invención es que, después de retirar los monómeros no polimerizados de los (co) polímeros o después de lograr una rata de conversión de 100%, se puede iniciar un segundo paso de polimerización  
25 simplemente adicionando al polímero sintetizado en el primer paso más del monómero fresco de vinilo o de la mezcla monomérica que puede ser diferente del monómero de vinilo o de la mezcla de monómero usada en el primer paso de polimerización. La polimerización del monómero de vinilo o de la mezcla monomérica añadida en el segundo paso se inicia entonces por las cadenas poliméricas sintetizadas en el primer paso de polimerización y se pueden producir, por  
30 ejemplo, copolímeros di-bloques si las cadenas poliméricas sintetizadas en el primer paso de polimerización consisten en cadenas lineales con un único extremo de cadena creciente. El peso molecular y la polidispersidad de cada bloque pueden controlarse independientemente durante el paso respectivo de polimerización. Este proceso puede repetirse varias veces y puede entonces suministrar copolímeros multi-bloques de peso molecular controlado y distribución controlada de peso molecular para cada bloque.

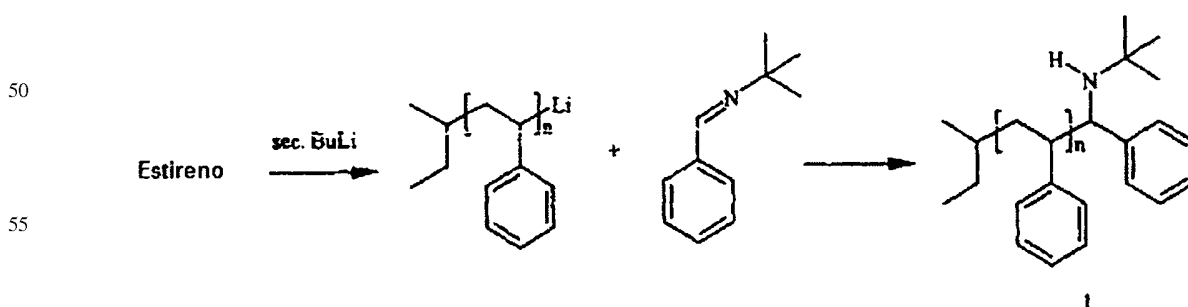
35 Los siguientes ejemplos ilustran la invención con mayor detalle.

### Ejemplos

El peso molecular se determinó mediante cromatografía de penetración de gel (GPC) usando un refractómetro  
40 diferencial Shodex RI 74. Se usó una velocidad de flujo de 1 ml/min y se prepararon muestras en THF. Se usaron estándares de poliestireno para la calibración.

#### Ejemplo 1

45 *Síntesis aniónica de un poliestireno finalizado por N-benzilideno-tert-butilamina*



#### 60 *Secado del recipiente*

A un balón de fondo plano de cuatro cuellos, de 300 ml de capacidad, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo y un termómetro, se vierte ciclohexano destilado (100 ml) y se agrega estireno (1 g) bajo  
65 una atmósfera de argón. La temperatura se hace elevar por calentamiento a 60°C y se agregan 2 ml de sec-butil - litio (Aldrich; 1,3 M). El medio de polimerización se vuelve anaranjado y después de 30 minutos, el medio de polimerización se retira. Entonces, el reactor se llena con argón y se lava con 50 ml de ciclohexano.

## ES 2 260 567 T3

### Polimerización

Al reactor secado se agregan 200 ml de ciclohexano y 10 g de estireno (0,096 mol) y se aumenta la temperatura hasta 50°C bajo una atmósfera de argón. La polimerización de estireno se inicia por la adición de 7,69 ml de sec-butil litio (Aldrich; 1.3 M; 0,01 mol). El medio de polimerización se vuelve anaranjada y la temperatura aumenta a 60,4°C (en una reacción ligeramente exotérmica).

Después de un tiempo de reacción de 1 h, la temperatura es de 50,5°C y se añaden 1,61 g de N-benzilideno-tert-butilamina (0,01 mol). El medio de polimerización se vuelve rápidamente incoloro. Después de 30 minutos a 50,5°C, se agregan 0,77 ml de isopropanol (0,01 mol). La solución orgánica se lava entonces tres veces con 100 ml de agua, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y, finalmente, se retiran el solvente y el monómero residual al vacío a 70°C. El polímero se disuelve en 100 ml de ciclohexano, se lava dos veces con 150 ml 1N HCl y una vez con agua. Finalmente, se retira al vacío a 70°C y se recogen 9,36 g de 1 como un sólido blanco.

Las características moleculares de 1, tal como se midieron por GPC, son:

$$M_n = 1136 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 1236 \text{ g/mol}$$

$$M_w/M_n = 1,09$$

### Ejemplo 2

Copolimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de 1, sintetizado en el ejemplo 1, y ácido peracético, de acuerdo con la presente invención

A un balón de fondo redondo de cuatro cuellos de 100 ml, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo se ponen 0,192 g de ácido peracético (Aldrich, 35% por peso;  $8,83 \cdot 10^{-4}$  mol). Luego se añade rápidamente por el embudo una mezcla de 1 g de 1 ( $8,83 \cdot 10^{-4}$  mol, calculado del peso molecular promedio numérico  $M_n$  de 1, tal como se determina por GPC), 14,67 g de estireno (0,141 mol) y 4,89 g de acrilonitrilo (0,092 mol). La mezcla se revuelve y se le retira el gas mediante borboteo de argón durante 10 minutos. Después de 30 minutos a temperatura ambiente de habitación, la mezcla se calienta bajo reflujo durante 2,33 h. Se extraen muestras del balón de reacción después de 2 h y 2,33 h y se secan al vacío a 70°C por 24 h. La conversión de monómero se determina por análisis gravimétrico y el peso molecular del polímero se determina mediante GPC.

TABLA 1

Resultados de GPC

Tiempo (h)	Conversión (%)	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
2	64,5	46330	65270	1,41
2,33	89,5	53460	78310	1,47

El aumento en el peso molecular del polímero con la rata de conversión del monómero y la estrecha polidispersidad son consistentes con un proceso controlado.

Adicionalmente, la polimerización de SAN en la presencia de 1 y de ácido peracético, en ausencia de cualquier iniciador adicional, tiene lugar muy rápidamente y se completa casi después de 2,5 h.

### Ejemplo comparativo A

Polimerización de estireno/acrilonitrilo en presencia de ácido peracético y en ausencia de 1

A un balón de 100 ml de fondo redondo y con cuatro cuellos, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo se agregan 0,192 g de ácido peracético (Aldrich, 35% por peso;  $8,83 \cdot 10^{-4}$  mol). Luego, se añade rápidamente a través del embudo una mezcla de 14,67 g de estireno (0,141 mol) y 4,89 g de acrilonitrilo (0,092). La mezcla se revuelve y se le retira el gas mediante borboteo con argón por 10 minutos. Después de 30 minutos a temperatura ambiente de habitación, se calienta la mezcla bajo reflujo por 45 minutos. El polímero es disuelto en cloroformo, se precipita en metanol y luego se seca al vacío a 50°C. La conversión de monómero se determina mediante análisis gravimétrico y el peso molecular del polímero se determina mediante GPC. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos por GPC.

## ES 2 260 567 T3

TABLA 2  
*Resultados de GPC*

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
0,75	94,5	116400	276100	2,37

La polimerización en ausencia de 1 tiene lugar muy rápidamente y de una manera incontrolada. Se obtienen un polímero de alto peso molecular y una polidispersidad muy amplia.

### Ejemplo comparativo B

#### *Polimerización de estireno/acrilonitrilo en presencia de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO)*

A un balón de 100 ml de fondo redondo con cuatro cuellos, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo se ponen, rápidamente a través del embudo, 14,67 g de estireno (0,141 mol), 4,89 g de acrilonitrilo (0,092 mol) y 0,137 g de TEMPO ( $8,8 \cdot 10^{-4}$  mol). La mezcla se revuelve y se le retira el gas mediante borboteo de argón por 10 minutos. Después de 30 minutos a temperatura ambiente de habitación, se calienta la mezcla bajo reflujo por 24 h. se extraen muestras del balón de reacción después de 2 h y 24 h y se secan al vacío a 70°C por 24 h. La conversión de monómero se determina mediante análisis gravimétrico y el peso molecular del polímero se determina mediante GPC.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos por GPC.

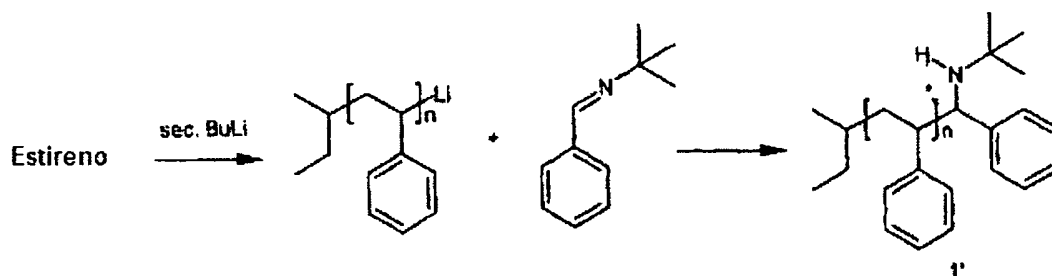
TABLA 3  
*Resultados de GPC*

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
2	0	-	-	-
24	55.1	9400	13140	1.39

Al usar la misma cantidad molar de TEMPO ( $8,8 \cdot 10^{-4}$  mol) que de 1 ( $8,8 \cdot 10^{-4}$  mol), la polimerización de SAN es mucho más lenta en presencia de TEMPO comparada con la polimerización de SAN en presencia de una combinación de 1 y ácido paracético. Realmente, se obtiene sólo una conversión de monómero de 55% después de 24 h con reflujo en presencia de TEMPO, comparada con una conversión de monómero de 89,5% después de 2,33 h en presencia de 1 y ácido paracético.

### Ejemplo 3

#### *Síntesis aniónica de un poliestireno finalizado con N-benzilideno tert-butilamina en una solución más concentrada que en el ejemplo 1*



#### *Secado del recipiente*

A un balón de 300 ml con fondo plano y cuatro cuellos, provisto de un agitador mecánico, un condensador de reflujo y un termómetro se pone ciclohexano destilado (100 ml) y estireno (1 g) bajo una atmósfera de argón. Se calienta luego la mezcla hasta 60°C y se añaden 2 ml de *sec*-butil litio (Aldrich; 1,3 M). El medio de polimerización se vuelve anaranjado y, después de 30 minutos, el medio de polimerización se retira. Luego, se llena el reactor con argón y se lava con 50 ml de ciclohexano destilado.

*Polimerización*

Al reactor seco se añaden 200 ml de ciclohexano y 20 g de estireno (0,192 mol) y se aumenta la temperatura hasta 40°C bajo una atmósfera de argón. La polimerización de estireno se inicia por la adición de 15,4 ml de sec-butil litio (Aldrich; 1,3 M; 0,02 mol). El medio de polimerización se vuelve anaranjado y la temperatura se aumenta hasta 64,4°C (en una reacción exotérmica). Después de un tiempo de reacción de 1 h, la temperatura es de 41,1°C y se añaden 3,22 g de N-benzilideno tert-butilamina (0,02 mol). Luego se lava una vez la solución orgánica con 200 ml de agua, dos veces con 200 ml de 1N de HCl y una vez con 200 ml de agua y se seca entonces con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y finalmente se retiran al vacío el solvente y el monómero residual a 70°C. Se recogen 22,71 g de 1' como un sólido blanco.

Las características moleculares de 1', como se han medido por GPC, son como siguen:

$$M_n = 1054 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 1140 \text{ g/mol}$$

$$M_w/M_n = 1,08$$

## Ejemplo 4

*Copolimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de 1', sintetizado en el Ejemplo 3, y ácido peracético, de acuerdo con la presente invención*

A un balón de 100 ml con fondo redondo de cuatro cuellos provisto con un agitador mecánico, un condensador por reflujo, un termómetro y un embudo, se añaden 0,096 g de ácido peracético (Aldrich, 35% por peso;  $4,418 \cdot 10^{-4}$  mol). Luego se agrega rápidamente por el embudo una mezcla de 0,5 g de 1', 14,67 g de estireno (0,141 mol) y 4,89 g de acrilonitrilo (0,092 mol). La mezcla se revuelve y se le retira el gas mediante borboteo con argón por 10 minutos. Después de 30 minutos a temperatura ambiente, se calienta la mezcla bajo reflujo por 2 h. Se extraen muestras del balón de reacción después de 1 h y 2 h y se secan al vacío a 50°C por 24 h. La conversión de monómero se determina por análisis gravimétrico y el peso molecular del polímero se determina por GPC. La tabla 4 muestra los resultados obtenidos por GPC.

TABLA 4

*Resultados de GPC*

Tiempo (h)	Conversión (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	15.9	24420	34540	1.41
2	71.7	59780	86240	1.44

El aumento en el peso molecular del polímero con la conversión de monómero y la poli-dispersidad estrecha son consistentes con un proceso controlado.

Adicionalmente, en contraste con los otros sistemas de NMP reportados en la actualidad en la literatura, la polimerización de SAN en presencia de 1' y ácido peracético, en ausencia de cualquier iniciador adicional, tiene lugar muy rápidamente (y casi se completa después de 2,5 h).

## Ejemplo 5

*Copolimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de 1', sintetizado en el ejemplo 3, y ácido peracético: síntesis de SAN con alto peso molecular controlado*

A un balón de 250 ml de fondo redondo con cuatro cuellos, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo, se adicionan 0,192 g de ácido peracético (Aldrich, 35% por peso;  $8,83 \cdot 10^{-4}$  mol). Luego, se adiciona rápidamente por el embudo una mezcla de 1 g de 1', 58,68 g de estireno (0,563 mol) y 19,56 g de acrilonitrilo (0,369 mol). La mezcla se revuelve y se le retira el gas por medio de borboteo con argón por 10 minutos. Después de 30 minutos a temperatura ambiente de habitación, se calienta la mezcla bajo reflujo por 5,2 h. Se extraen muestras del balón de reacción después de 1,5 h, 4 h y 5,33 h y se seca al vacío a 50°C por 24 h. La conversión de monómero se determina por GPC.

## ES 2 260 567 T3

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.

TABLA 5

*Resultados de GPC*

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
1.5	16.9	49930	77980	1.56
4	48.2	82280	129200	1.57
5.33	71.7	112600	181700	1.61

El aumento en el peso molecular del polímero con la conversión del monómero y la estrecha poli dispersidad son consistentes con un proceso controlado. SAN de alto peso molecular controlado puede ser sintetizado en un tiempo corto de reacción usando 1'.

### Ejemplo comparativo C

#### *Copolimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de TEMPO*

A un balón de 100 ml de fondo redondo con cuatro cuellos, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo se pone una mezcla de 0,0548 g de TEMPO ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  mol), 29, 34 g de estireno (0,563 mol) y 9,78 g acrilonitrilo (0,369 mol). La mezcla se revuelve y se le retira el gas mediante borboteo con argón por 10 minutos. Luego, se calienta la mezcla bajo reflujo por 24 h. Se extraen muestras del balón de reacción después de 2 h, 12 h y 24 h y se seca al vacío a 50°C por 24 h. La conversión de monómero se determina mediante análisis gravimétrico y el peso molecular del polímero se determina por GPC.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 6.

TABLA 6

*Resultados de GPC*

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
2	0,3	-	-	-
12	25.6	26120	36470	1.39
24	64.8	44440	73930	1.66

La polimerización es muy lenta (solo se obtienen vestigios de polímero después de 2 h de polimerización) y sólo se obtiene una conversión de monómero de 64,8% después de un tiempo de reacción de 24 h.

### Ejemplo 6

#### *Copolimerización de n-butylacrilato, estireno y acrilonitrilo en presencia de 1', sintetizado en el ejemplo 3, y ácido peracético*

A un balón de 100 ml de fondo redondo de 100 ml de fondo redondo con cuatro cuellos, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo, se ponen 0,192 g de ácido peracético (Aldrich, 35% por peso;  $8,83 \cdot 10^{-4}$  mol). Luego se añade rápidamente por el embudo una mezcla de 1 g de 1', 19,56 g de n-butyl acrilato (0,092 mol).

La mezcla se revuelve y se le retira el gas por medio de borboteo con argón por 10 minutos. Después de 30 minutos a temperatura ambiente de habitación se calienta la mezcla a 110°C por 4 h. Se extraen muestras del balón de reacción después de 1 h, 2 h y 4 h y se secan al vacío a 80°C por 24 h. La conversión de monómero se determina por análisis gravimétrico y el peso molecular del polímero se determina por GPC.

## ES 2 260 567 T3

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 7.

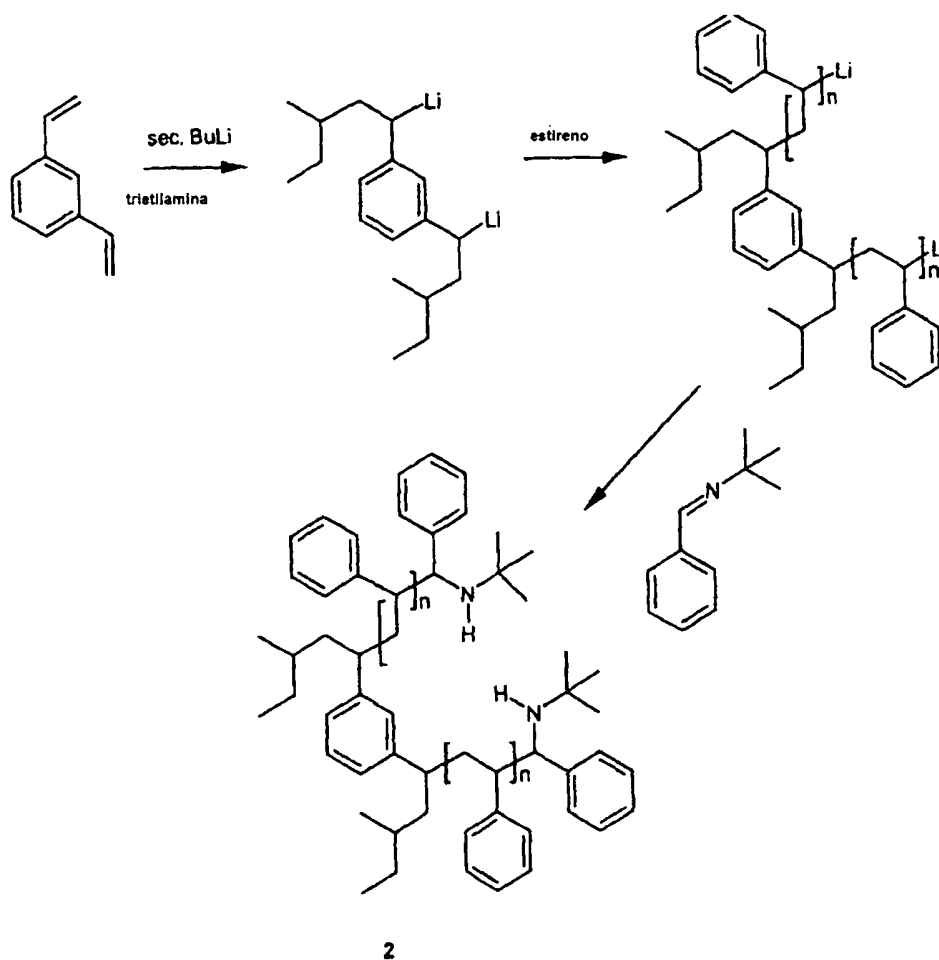
TABLA 7  
*Resultados de GPC*

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
1	21.1	32090	50200	1.56
2	50.0	54100	82470	1.52
4	76.5	73370	129000	1.75

El aumento en el peso molecular del polímero con la conversión de monómeros y la estrecha polidispersidad son consistentes con un proceso controlado. Adicionalmente, la polimerización tiene lugar rápidamente sin adición de ningún activador: 76,5% de conversión de monómero después de 4 horas a baja temperatura (110°C).

### Ejemplo 7

*Síntesis aniónico de un poliestireno finalizado con N-benzilideno tert-butilamina en ambos extremos de la cadena*



### *Secado del recipiente*

A un balón de 300 ml de fondo plano con cuatro cuellos, provisto con un agitador mecánico, un condensador con reflujo y un termómetro, se añade ciclohexano destilado (100 ml) y estireno (1 g) bajo una atmósfera de argón. La temperatura se calienta luego a 60°C y se añaden 2 ml de sec-butil litio (Aldrich; 1,4 M). El medio de polimerización se vuelve anaranjado y después de 30 minutos se retira. Luego, el reactor se llena con argón y se lava con 50 ml de ciclohexano destilado.

## ES 2 260 567 T3

### Polimerización

Al reactor secado se añaden 200 ml de ciclohexano y 14,3 ml de sec-butil litio (Aldrich; 1,4 M). La solución se calienta a 40°C y se añaden 2 ml de trietilamina seca (1 M en ciclohexano). Luego, por un período de 15 minutos, se añade lentamente al balón de reacción una solución de divinilbenceno en ciclohexano (1,3 g en 10 ml de ciclohexano; 0,01 mol; 0,5 equivalentes con base en sec-butil litio). La solución de reacción se vuelve de color rojo profundo. Después de 30 minutos a 40°C se añaden 20 g de estireno (0,192) y se agita la reacción por 30 minutos a 60°C. Después de este período de tiempo, se añaden 3,23 g de N-bencilideno tert-butilamina (0,02 mol). El medio de polimerización se vuelve rápidamente incoloro. Después de 30 minutos a 60°C, se añaden 2 ml de isopropanol (0,026 mol). Luego, la solución orgánica se lava dos veces con 200 ml de 1N HCl, una vez con 100 ml de agua y dos veces con 200 ml de 1N NaOH y se seca luego con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y, finalmente, se retiran el solvente y el monómero residual al vacío a 70°C. Se recogieron 24,33 g de 2 como un sólido blanco.

Las características moleculares de 2, tal como se midieron por GPC, son las siguientes:

$$M_n = 1946$$

$$M_w = 2348$$

$$M_w/M_n = 1,20$$

### Ejemplo 8

*Copolimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de 2, sintetizado en el ejemplo 7, y ácido peracético*

A un balón de 100 ml de fondo redondo con cuatro cuellos, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo, se adicionaron 0,222 de ácido peracético (Aldrich, 35% por peso; 1.10<sup>-3</sup> mol). Luego, se añade rápidamente por el embudo una mezcla de 1 g de 2, 29,34 g de estireno (0,281 mol) y 9,78 g de acrilonitrilo (0,184 mol). La mezcla se agita y se le retira el gas por borboteo de argón por 10 minutos. Después de 30 minutos a temperatura ambiente de habitación, se calienta la mezcla bajo reflujo por 2 h. Las muestras se extraen del balón de reacción después de 1 h y 2 h y se secan al vacío a 50°C por 24 h. La conversión de monómero se determina por análisis gravimétrico y el peso molecular del polímero se determina por GPC.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 8.

TABLA 8

*Resultados de GPC*

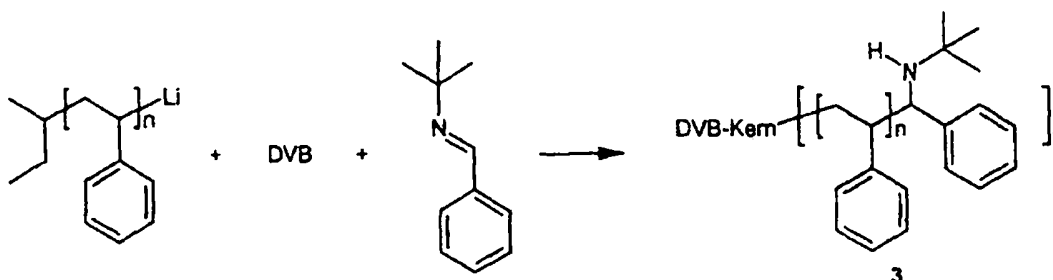
Tiempo (h)	Conversión (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	20.3	43500	70000	1.61
2	73.2	80000	132400	1.65

Se observa polimerización controlada, como se muestra por el aumento en el peso molecular con la conversión de monómero y la estrecha polidispersidad.

Sorprendentemente, a pesar de que se forma SAN de alto peso molecular, la polimerización tiene lugar muy rápidamente comparada con el proceso convencional de NMP: después de sólo 2 horas bajo reflujo se obtienen 73,2% de conversión monomérica.

### Ejemplo 9

*Síntesis aniónico de un poliestireno de forma de estrella, finalizada por N-bencilideno tert-butilamina en cada extremo de los brazos*



## ES 2 260 567 T3

### *Secado del recipiente*

A un balón de 300 ml de fondo plano con cuatro cuellos, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo y un termómetro, se añaden ciclohexano destilado (100 ml) y estireno (1 g) bajo una atmósfera de argón. La mezcla se calienta luego a 60°C y se añaden 2 ml de sec-butil litio (Aldrich; 1,4 M). El medio de polimerización se vuelve anaranjado y después de 30 minutos se retira. Luego, el reactor se llena de argón y se lava con 50 ml de ciclohexano destilado.

### *Polimerización*

Al reactor secado se adicionan 200 ml de ciclohexano y 14,3 ml de sec-butil litio (Aldrich; 1,4 M). La solución se calienta a 40°C y se agregan 2 ml de trietilamina (1M en ciclohexano). Luego, al balón de reacción se añade lentamente, durante 15 minutos, una solución de divinilbenceno en ciclohexano (1,95 g de divinilbenceno disueltos en 10 ml de ciclohexano). Después de 30 minutos a 40°C, se añaden 20 g de estireno (0,192 mol) y se continúa la reacción por 30 minutos a 60°C.

Después de este período de tiempo, se añaden 3,23 g de N-benzilideno tert-butilamina (0,02 mol). El medio de polimerización se vuelve rápidamente incoloro. Después de 30 minutos a 60°C, se adicionan 2 ml de isopropanol (0,026 mol). La solución orgánica se lava entonces dos veces con 200 ml de 1N HCl, una vez con 100 ml de agua y dos veces con 200 ml de 1N NaOH y se seca luego con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y, finalmente, el solvente y el monómero residual se retiran al vacío a 70°C. Se recogieron 24,52 g de 3 en calidad de un sólido blanco.

Las características moleculares de 3 tal como fueron medidas por GPC son las siguientes:

$$M_n = 2795$$

$$M_w = 3603$$

$$M_w/M_n = 1,28$$

### Ejemplo 10

#### *Copolimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de 3, sintetizado en el ejemplo 9, y ácido peracético*

A un balón de 100 ml de fondo redondo con cuatro cuellos, provisto de un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo, se adicionan 0,2336 g de ácido peracético (Aldrich, 35% por peso;  $1 \cdot 10^{-3}$  mol). Luego se adiciona rápidamente por el embudo una mezcla de 1 g de 3, 14,67 g de estireno (0,14 mol) y 4,89 g de acrilonitrilo (0,092 mol). La mezcla se revuelve y se le retira el gas por medio de borboteo con argón durante 10 minutos. Después de 30 minutos a temperatura ambiente, se calienta la mezcla bajo reflujo por 3 h.

Se extraen muestras del balón de reacción después de 2 h y 3 h y se secan al vacío a 50°C por 24 h. La conversión de monómero se determina por análisis gravimétrico y el peso molecular del polímero se determina por GPC.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 9.

TABLA 9  
*Resultados de GPC*

Tiempo (h)	Conversión (%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2	60.4	64300	106900	1.66
3	79.5	76200	143700	1.88

El aumento en el peso molecular con la conversión de monómero y la estrecha polidispersidad son indicadores de un proceso controlado. Además y sorprendentemente, la polimerización tiene lugar muy rápidamente (una conversión de monómero de aproximadamente 80% después de sólo 3 h bajo reflujo).

### Ejemplo 11

#### *Copolimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de 3, sintetizado en el ejemplo 9, y ácido peracético*

A un balón de 1 litro, de fondo redondo con cuatro cuellos, provisto con un agitador mecánico, un condensador de reflujo, un termómetro y un embudo, se adicionan 3,58 g de ácido peracético (Aldrich, 35% por peso;  $1.64 \cdot 10^{-2}$  mol). Luego, se adiciona rápidamente por el embudo una mezcla de 15,337 g de 3, 450 g de estireno (4,32 mol) y 150 g de acrilonitrilo (2,82 mol). Luego, la mezcla se revuelve y se le retira el gas mediante borboteo con argón por 10 minutos.



## ES 2 260 567 T3

Después de 30 minutos a temperatura ambiente se calienta la mezcla bajo reflujo por 8 h. Luego, la reacción se detiene y se seca el polímero al vacío a 60°C por 24 h. La conversión de monómero se determina por análisis gravimétrico y el peso molecular del polímero se determina por GPC.

5 Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 10.

TABLA 10  
*Resultados de GPC*

10

Tiempo (h)	Conversión (%)	Mn	Mw	Mw/Mn
8	58.48	176000	298300	1,69

15

Un SAN de alto peso molecular se sintetiza con una estrecha polidispersidad.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de (co) oligómeros o (co) polímeros que comprende preparar una mezcla que incluye por lo menos un monómero monoetilénicamente insaturado de la fórmula general (M),

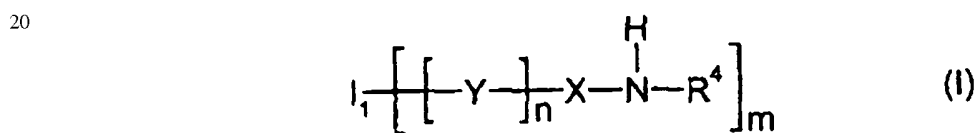


En la cual

Cada uno de  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  se selecciona independientemente del grupo que consta de hidrógeno, alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , cicloalquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , arilo de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ , halógeno, ciano, alquiléster de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , cicloalquiléster de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , alquilamida de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , cicloalquilamida de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , ariléster de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$  o arilamida de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ ,

Por lo menos una agente oxidante (A) y

Por lo menos un polímero u oligómero de la fórmula general (I),



en la cual

Y es un residuo orgánico basado en monómeros etilénicamente insaturados (M) que corresponden a la fórmula general  $\text{HR}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{R}^3$  y

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  tienen los significados ya antes precisados

m es un número entero de 1 a 50,

n es un número entero de 1 a 300 y

$\text{I}_1$  representa un iniciador y

$\text{R}^4$  representa un átomo de carbono secundario o terciario y se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , alqueno de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ , alquino de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ , cicloalquilo de  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  o heterocicloalquilo de  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ , arilo de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ , que pueden ser insustituidos o sustituidos por  $\text{NO}_2$ , halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, cetona, alcoxi de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , alquiltio de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  o alquilamino de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ,

X representa un átomo de carbono secundario o terciario y se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ , alqueno de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ , alquino de  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ , cicloalquilo de  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$  o heterocicloalquilo, arilo de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ , que pueden estar insustituidos o sustituidos por  $\text{NO}_2$ , halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, cetona, alcoxi de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , alquiltio de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  o alquilamino de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  y

un iniciador de radicales libres opcional (B), y

(II) calentar la mezcla a una temperatura en el rango de  $0^\circ\text{C}$  hasta  $220^\circ\text{C}$ .

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la mezcla además contiene un solvente seleccionado del grupo que consiste de agua, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas, amidas, sulfoxidos e hidrocarburos.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el monómero (M) se selecciona del grupo que consiste de estireno, estireno sustituido, dienos conjugados, acroleína, acetato de vinilo, acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo y anhídrido maléico.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el agente oxidante (A) se selecciona del grupo que consiste de ácido peracético, ácido perpropiónico, peróxido de hidrógeno, catalizadores que contienen peróxido de hidrógeno/titanio, peroximonosulfato de potasio ( $2 \text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ), óxido de plata y óxido de plomo (IV).

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la temperatura en (II) es de 50 hasta  $180^\circ\text{C}$ .

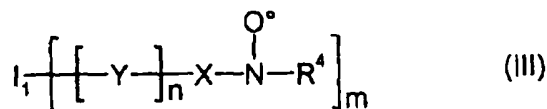
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la temperatura en (II) es de 70 hasta  $150^\circ\text{C}$ .

## ES 2 260 567 T3

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la mezcla se prepara a una temperatura de 0 hasta 100°C.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la mezcla se prepara a una temperatura de 0 a 50°C.

9. Un proceso para la preparación de radicales de nitroxilo de la fórmula general (III)



en el cual

Y es un residuo orgánico basado en monómeros etilénicamente insaturados (M) que corresponden a la fórmula general  $HR^1C=CR^2R^3$  y

$R^1, R^2, R^3$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste de hidrógeno, alquilo de  $C_1-C_{20}$ , cicloalquilo de  $C_1-C_{20}$ , arilo de  $C_6-C_{24}$ , halógeno, ciano, éster de alquilo de  $C_1-C_{20}$ , éster de cicloalquilo de  $C_1-C_{20}$ , alquilamida de  $C_1-C_{20}$ , arilamida de  $C_6-C_{24}$ ,

m es un número entero de 1 a 50,

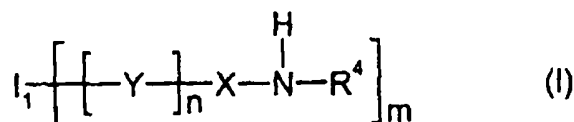
n es un número entero de 1 a 300, y

$I_1$  representa un iniciador y

$R_4$  representa un átomo de carbono secundario o terciario y se selecciona independientemente del grupo que consiste de alquilo de  $C_1-C_{18}$ , alqueno de  $C_2-C_{18}$ , alquino de  $C_2-C_{18}$ , cicloalquilo de  $C_3-C_{12}$  o heterocicloalquilo de  $C_3-C_{12}$ , arilo de  $C_6-C_{24}$ , que pueden estar insustituidos o sustituidos por  $NO_2$ , halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, cetona, alcoxi de  $C_1-C_4$ , alquiltio de  $C_1-C_4$  o alquilamino de  $C_1-C_4$ ,

X representa un átomo de carbono secundario o terciario seleccionado del grupo que consiste de alquilo de  $C_1-C_{18}$ , alqueno de  $C_2-C_{18}$ , alquino de  $C_2-C_{18}$ , cicloalquilo de  $C_3-C_{12}$  o heterocicloalquilo de  $C_3-C_{12}$ , arilo de  $C_6-C_{24}$ , que pueden estar insustituidos o sustituidos por  $NO_2$ , halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, cetona, alcoxi de  $C_1-C_4$ , alquiltio de  $C_1-C_4$  o alquilamino de  $C_1-C_4$ ,

que comprende formar una mezcla que contiene un polímero o un oligómero de conformidad con la fórmula (I)



en la cual

$I_1, Y, n, X, R^4$  y n son como ya se ha definido arriba, y un agente oxidante, y aislar el compuesto de fórmula (III).