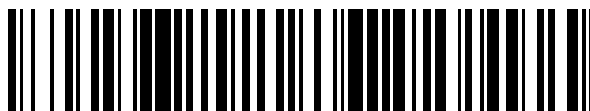


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 385**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
C08F 8/18 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01)
C08F 22/00 (2006.01)
C08F 4/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2009 E 09767612 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2291412**

54 Título: **Aparato y métodos para la polimerización radical controlada**

30 Prioridad:

18.06.2008 US 73626 P

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

03.12.2013

73 Titular/es:

**HENKEL CORPORATION (100.0%)
1001 Trout Brook Crossing
Rocky Hill, CT 06067, US**

72 Inventor/es:

**GLASER, DAVID M.;
COFFEY, RODERICK;
JACOBINE, ANTHONY F. y
WOODS, JOHN G.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 432 385 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aparato y métodos para la polimerización radical controlada

5 CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a métodos para la polimerización radical controlada de monómeros. Más particularmente, la invención se refiere a métodos para la polimerización radical viva de monómeros con, entre otros, una conversión incrementada, una baja polidispersividad, una elevada funcionalidad de los productos poliméricos finales y una distribución monomodal del peso molecular.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Existe una demanda constante de maneras económicas y eficientes de producir polímeros. La polimerización radical por transferencia atómica (en lo sucesivo PRTA) proporciona un método para construir polímeros. Sin embargo, este procedimiento presenta una utilización limitada y presenta desventajas tanto en el método como en los productos finales obtenidos a partir del método. La PRTA puede llevarse a cabo con un abanico estrecho de monómeros utilizando un abanico limitado de iniciadores. Además, la PRTA típicamente está catalizada por un metal en el estado de oxidación +1 (o M^{+1}) u otro estado de oxidación más bajo, tal como un catalizador sal $Cu(I)$. Debido a que el procedimiento de polimerización es lento, resultan necesarias concentraciones elevadas del catalizador para impulsar la reacción, además de temperaturas elevadas que deben mantenerse durante un periodo de tiempo prolongado. Aunque los extremos funcionales resultan deseables para el producto polimérico final, el catalizador de PRTA puede ser inestable e inducir la terminación concomitantemente con la formación de grupos terminales no funcionalizados. De esta manera, la PRTA generalmente proporciona material que contiene cierta cantidad de polímero no funcionalizado con grupos terminales no reactivos. Como consecuencia, un polímero típico producido mediante PRTA puede producir la terminación del orden de 10% a 15% de los extremos de cadena, proporcionando material con propiedades y características mecánicas y del material menos deseables. Tanto el peso molecular como el índice de polidispersividad del producto en teoría divergen debido a la terminación prematura de los extremos del polímero, lo que con frecuencia resulta en un control reológico pobre y la imposibilidad práctica en diversas aplicaciones y usos. De esta manera, la falta de control del procedimiento de PRTA resulta en productos poliméricos con defectos estructurales, características menos deseables y características menos predecibles. Además, las sales de $Cu(I)$ son inestables en el aire y requieren una manipulación cuidadosa.

Debido a que se requiere una concentración elevada de catalizador para impulsar la reacción, este procedimiento requiere la purificación para eliminar el catalizador, lo que con frecuencia resulta extenso y difícil. Con el fin de mejorar la predicibilidad y reproducibilidad, la PRTA típicamente se lleva a cabo en reacciones a pequeña escala. De esta manera, existe la necesidad en la técnica de un método de polimerización radical que resulte eficiente, efectivo y pueda producir productos poliméricos controlados con propiedades, características y rasgos deseables de manera fiable, así como a gran escala.

Es conocido un procedimiento para la PRTA de monómeros, en el que el catalizador de cobre se inmoviliza sobre diversos soportes de sílice y de poliestireno reticulado (Matyjaszewski *et al.*, *Macromolecules* 32:2941-2947, 1999).

40 DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

Un primer aspecto de la invención proporciona: un método para llevar a cabo la polimerización radical controlada, que incluye: (a) cargar un recipiente de reacción con una mezcla de: por lo menos un monómero; por lo menos un solvente del monómero; por lo menos un compuesto capaz de coordinarse con un metal y por lo menos un iniciador, (b) enviar la mezcla de reacción a un caudal sobre una superficie catalizadora sólida contenida en una cámara externa al recipiente de reacción, incluyendo la superficie catalizadora un metal o compuesto metálico capaz de encontrarse en dos estados de oxidación, (c) realizar un seguimiento de la temperatura del recipiente de reacción dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas, (d) ajustar el caudal en el caso de que la temperatura se encuentre fuera del intervalo seleccionado de temperaturas, y (e) permitir que transcurra la polimerización hasta alcanzar un nivel deseado de conversión.

Un segundo aspecto de la invención proporciona: un método para llevar a cabo la polimerización radical controlada, que incluye: (a) cargar un recipiente de reacción con una mezcla de por lo menos un monómero; por lo menos un solvente para el monómero; por lo menos un compuesto capaz de coordinarse con un metal, y por lo menos un iniciador, (b) enviar la mezcla de reacción a un caudal a través de por lo menos una cámara de conversión catalítica externa a la mezcla, separada de dicha mezcla por como mínimo una unidad intercambiadora de calor, y sobre una superficie de conversión catalítica que incluye un metal o compuesto metálico capaz de encontrarse en por lo menos dos estados de oxidación, (c) realizar un seguimiento de la temperatura del recipiente de reacción dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas, (d) mantener la temperatura de la mezcla de reacción mediante el ajuste del caudal a través de las cámaras catalíticas y unidades intercambiadoras de calor en el caso de que la temperatura se encuentre fuera del intervalo seleccionado de temperaturas.

65

Un tercer aspecto de la invención proporciona: un método para llevar a cabo la polimerización radical controlada, que incluye: (a) cargar un recipiente de reacción con una mezcla de por lo menos dos de entre: por lo menos un monómero; por lo menos un solvente para facilitar la desproporcionación de un catalizador y por lo menos un ligando, (b) enviar la mezcla de reacción a un caudal sobre una superficie de conversión catalítica externa a la mezcla, incluyendo la superficie de conversión catalítica un metal o compuesto metálico capaz de encontrarse en por lo menos dos estados de oxidación, (c) determinar en qué momento se ha solubilizado un nivel deseado de catalizador en la mezcla de reacción, y posteriormente incorporar por lo menos un iniciador en la mezcla de reacción, (d) realizar un seguimiento de la temperatura del recipiente de reacción dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas, (e) ajustar el caudal en el caso de que la temperatura se encuentre fuera del intervalo seleccionado de temperaturas, y (f) permitir que transcurra la polimerización hasta alcanzar un nivel deseado de conversión.

Un cuarto aspecto de la invención proporciona: un método de obtención de una distribución monomodal de pesos moleculares de polímero, que incluye: proporcionar una composición de reacción que sea capaz de desproporcionar un metal o un compuesto metálico, incluyendo la composición: por lo menos un monómero; por lo menos un solvente del monómero; por lo menos un ligando y por lo menos un iniciador; enviar la composición a un caudal sobre una superficie de conversión catalítica externa a la composición con el fin de permitir la desproporcionación, (c) realizar un seguimiento de la temperatura del recipiente de reacción dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas, (d) ajustar el caudal en el caso de que la temperatura se encuentre fuera del intervalo seleccionado de temperaturas, y (e) permitir que transcurra la polimerización hasta alcanzar un nivel deseado de conversión.

Una quinta realización de la invención proporciona un aparato para la polimerización radical viva controlada, que incluye: un recipiente de reacción, estando configurado el recipiente para alojar un material, presentando el recipiente una entrada y una salida; por lo menos un convertor catalítico, estando dispuesto el convertor externamente al recipiente de reacción y presentando una entrada del convertor y una salida del convertor, estando configurado el convertor para alojar un catalizador metálico sólido y para proporcionar una superficie para que el material entre en contacto con el catalizador, estando el catalizador en comunicación con el recipiente de reacción; una bomba para controlar la tasa a la que se bombea el material hacia el interior del convertor y se pone en contacto con el catalizador, y por lo menos un intercambiador de calor, en el que el intercambiador de calor está dispuesto entre la salida del convertor y la entrada del recipiente de reacción.

Estas características y otras de la invención se entenderán mejor mediante el estudio de la descripción detallada y dibujos adjuntos siguientes.

35 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La fig. 1 ilustra una realización de un diagrama de flujo del aparato de la presente invención.

40 La fig. 2 ilustra una realización de un método para llevar a cabo la polimerización radical controlada.

La fig. 3 ilustra otra realización de un método para llevar a cabo la polimerización radical controlada.

La fig. 4 ilustra todavía otra realización de un método para llevar a cabo la polimerización radical controlada.

45 La fig. 5 ilustra una realización de un método de obtención de una distribución monomodal de pesos moleculares de polímero.

50 La fig. 6 ilustra un diagrama de flujo de un camino propuesto de la mezcla de reacción mediante una representación de diagrama de bloques del aparato de la presente invención.

La fig. 7 ilustra un mecanismo propuesto para el mecanismo de transferencia de un solo electrón.

55 La fig. 8 ilustra un mecanismo propuesto para el mecanismo de polimerización radical mediante transferencia atómica. La fig. 9 ilustra un gráfico de flujo en etapas para obtener los productos poliméricos finales con diferente funcionalidad de los grupos.

La fig. 10 ilustra un mecanismo ejemplar de reacción sustitución funcionalizadora de polímero.

60 La fig. 11 ilustra un mecanismo ejemplar de reacción de adición de caperuza terminal funcionalizadora de polímero.

La fig. 12 ilustra un diagrama esquemático de diseño de reactor para llevar a cabo reacciones de PRV-TSE.

65 La fig. 13 ilustra los perfiles de tiempo-temperatura y de conversión de la polimerización del acrilato de metilo con bombeo intermitente controlado mediante la utilización de una cámara catalítica externa.

La fig. 14 ilustra cromatogramas de CET de polímeros sintetizados mediante PRTA y PRV-TSE.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

5 Las realizaciones de la presente invención satisfacen la necesidad de la técnica de un método de polimerización radical que resulte eficiente, efectivo y pueda producir fiablemente productos poliméricos controlados con propiedades, características y rasgos deseables. Además, los métodos de la presente invención pueden ponerse en práctica a pequeña escala, a gran escala o a escala comercial con el mismo nivel de viabilidad y predicibilidad de los resultados.

10 Se está realizando un esfuerzo constante en la química de los polímeros para desarrollar nuevos procedimientos de polimerización y nuevos polímeros. De esta manera, la polimerización radical viva por transferencia de un solo electrón (en lo sucesivo, PRV-TSE) se ha desarrollado como alternativa a la PRTA. Aunque ambos procedimientos se refieren a métodos de polimerización radical de polímeros, la PRV-TSE y la PRTA presentan varias diferencias, las cuales dan lugar a diferencias contrastadas en sus usos, así como en las propiedades y características de los productos finales obtenidos mediante los mismos. Mediante los métodos de la presente invención puede ponerse en práctica cualquiera de los procedimientos o ambos, rindiendo mejores resultados, incluyendo: tasas de conversión más altas, procedimientos más eficientes y productos de predicibilidad y deseabilidad más elevadas.

20 Un procedimiento de polimerización controlada o viva es un procedimiento en el que las reacciones de transferencia de cadena y de terminación son esencialmente inexistentes en comparación con la reacción de propagación polimérica. Estos desarrollos han conducido a la producción de polímeros que muestran una funcionalidad precisa y cuantitativa y al desarrollo de polímeros funcionales que presentan una reactividad química específica. Los métodos de la presente invención se expanden el nivel de control del que disponen los ingenieros de materiales durante el procesamiento de los polímeros y la utilización de los mismos como bloques constructivos o componentes de reacciones posteriores de formación de materiales, tales como las copolimerizaciones, las extensiones de cadena y las reacciones de reticulación, y la interacción con sustratos, incluyendo los sólidos dispersos. La invención satisface la necesidad de un sistema catalítico para la polimerización controlada que es fácilmente separable del medio de reacción y proporciona suficiente control del procedimiento.

30 Se ha realizado un esfuerzo continuado para que la polimerización radical controlada sea tan medioambientalmente benigna y de bajo coste como resulte posible para la preparación de materiales funcionales. Algunos factores tales como el control del peso molecular del polímero, la distribución de pesos moleculares, la composición, la arquitectura y la funcionalidad son consideraciones importantes en el diseño y ejecución de dichos métodos. Los métodos de la presente invención permiten un mayor control de los productos poliméricos finales, de manera que la longitud de cadena, polidispersividad, peso molecular y funcionalidad deseadas se incorporan fácilmente en el producto final. De esta manera, la presente invención supera el pobre control de la distribución de pesos moleculares, la baja funcionalidad, el pobre control de la reología del polímero y una polidispersividad no deseable. Además, debido a que este procedimiento es tan predecible, puede implementarse fácilmente a gran escala con una elevada predicibilidad y/o utilizarse para adaptar las propiedades de los productos poliméricos finales a nuevos niveles, y pueden diseñarse productos basados en estas propiedades. Además, debido a que se realiza menos terminación, la estructura y la composición del polímero son más precisas y el producto final presenta propiedades y características más deseables, induciendo la formación de un mejor producto. Además, debido a que se requieren niveles muy bajos de catalizador para impulsar la reacción, se facilita la purificación del producto final y, en ocasiones, resulta innecesaria. Además, los componentes del sistema pueden optimizarse para proporcionar un control todavía más preciso de la (co)polimerización de los monómeros.

50 Los productos de la presente invención pueden utilizarse para proporcionar composiciones de resina curables que resulten útiles como adhesivos de contacto con un periodo de retención de la pegajosidad prolongado sin afectar a la composición adhesiva final. Los polímeros de los métodos muestran además buenas resistencia al aceite, resistencia al calor, adhesividad y flexibilidad. Además, los productos comprendidos por los métodos de la presente invención pueden utilizarse ampliamente como plásticos, elastómeros, adhesivos, emulsionantes, elastómeros termoplásticos, etc.

55 Los polímeros deseables obtenidos del método presentan determinadas propiedades y características. Por ejemplo, el producto polimérico final debería presentar una elevada resistencia térmica para su utilización en diversas aplicaciones y campos de la tecnología. Deseablemente, el producto polimérico final puede producirse predeciblemente para que presente una elevada funcionalidad de los extremos del polímero, una baja polidispersividad y un peso molecular similar al peso molecular teórico. Aunque se proporcionan valores y mediciones de dichas características en la sección de Ejemplos de la presente memoria, a continuación se proporciona un breve comentario de cada una de las propiedades.

65 El grado de polimerización es el peso molecular medio en número dividido por el peso molecular medio ponderado de todos los monómeros alimentados, que, en una polimerización controlada, es una función lineal de la conversión de monómero. La polimerización radical controlada (en lo sucesivo, "PRC") requiere las dos condiciones siguientes:

el inicio debe ser suficientemente rápido para que prácticamente todas las cadenas inicien el crecimiento simultáneamente, y se produzca poca o ninguna transferencia de cadena para incrementar el número total de cadenas. Es bien conocido por el experto en la materia de los polímeros que en el caso de que el índice de polidispersividad de un polímero sea amplio, el polímero contiene segmentos poliméricos con segmentos sustanciales de peso molecular más pequeño y más grande que el peso molecular medio en número del polímero. Por una parte, los segmentos de bajo peso molecular pueden presentar un efecto negativo sobre las propiedades físicas del polímero, tales como la resistencia ténsil, los módulos de alargamiento y flexural, mientras que por otra parte, los segmentos de peso molecular muy grande pueden resultar en una elevada viscosidad del fundido de polímero, lo que puede generar limitaciones a la procesabilidad del polímero. De esta manera, existen claras ventajas en el caso de que el polímero final presente un índice de polidispersividad bien definido y estrecho. Lo anterior permite un producto polimérico más predecible desde una perspectiva de las propiedades y minimiza las desventajas anteriormente indicadas.

La presente invención proporciona una funcionalidad de grupos terminales más predecible, es decir, una eficiencia más alta de los grupos terminales funcionalizados deseados, con sustancialmente menos reacciones de terminación prematura, que de otra manera resultarían en un truncado no deseado de la cadena de polímero, en la falta de grupos terminales funcionales y en un peso molecular no predecible del producto final. Los grupos terminales halofuncionales reactivos pueden experimentar reinicio y polimerización adicional para producir copolímeros en bloque, o pueden funcionalizarse adicionalmente mediante reacciones de sustitución nucleofílica, eliminación o adición de caperuza terminal. La presente invención permite una funcionalidad de grupo terminal más eficiente y predecible del producto polimérico final.

Resulta deseable disponer de una distribución estrecha de pesos moleculares, es decir, un índice de polidispersividad del producto polimérico final. Puede conseguirse una distribución estrecha de pesos molecular a partir de la polimerización controlada según la presente invención, ya que la longitud de cadena, la funcionalidad de los grupos terminales y la consistencia del polímero son sustancialmente constantes. Para conseguir una distribución estrecha de pesos moleculares pueden inducirse varios factores. Entre algunos de los factores que contribuyen a una distribución estrecha de pesos moleculares se incluyen: (1) una tasa de inicio que pueda competir con la tasa de propagación (permitiendo el crecimiento simultáneo de todas las cadenas de polímero), (2) un intercambio entre especies de diferente reactividad más rápido que la propagación (garantizando que todos los extremos de cadena activos son igualmente susceptibles a la reacción con monómero para un crecimiento uniforme), (3) transferencia o terminación de cadenas reducida o nula, (4) la tasa de activación frente a la de desactivación, y (5) un sistema homogéneo en el que la mezcla sea suficientemente rápida (se introducen todos los centros activos al inicio de la polimerización). Una polimerización que satisfaga dichos factores puede presentar una polidispersividad próxima al valor teórico de la distribución de Poisson $1+1/DP$. Por ejemplo, la DP de los productos poliméricos de los presentes métodos puede ser inferior a 1,4 DP, más concretamente puede ser inferior a 1,2 DP; en determinados casos, inferior a 1,1.

Otra característica del producto final son las cadenas poliméricas de vida prolongada. Ello se refiere a que todas las cadenas conservan sus centros activos tras el total consumo del monómero. De esta manera, se reinicia la propagación tras la introducción de un monómero adicional. Este factor permite preparar copolímeros en bloque mediante la adición secuencia de monómeros.

La polimerización controlada proporciona la mejor oportunidad de controlar las propiedades volumétricas mediante la selección y el control de diversos aspectos de la multitud de variaciones de la composición, funcionalidad y topología al nivel molecular. Con los métodos de la presente invención, pueden controlarse muchas de las características y factores comentados anteriormente con el fin de garantizar que la polidispersividad, peso molecular, funcionalidad y longitud de cadena de vida prolongada resulten estimuladas en el producto polimérico final. Por ejemplo, la polidispersividad puede controlarse en la presente invención garantizando que la tasa de desactivación sea igual o superior a la tasa de propagación inicial (activación).

Algunas realizaciones de la presente invención se refieren a un procedimiento de polimerización para el control de la microestructura de los polímeros y copolímeros. Algunas realizaciones de la presente invención se refieren a la polimerización radical viva de monómeros halogenados y acrílicos utilizando iniciadores organohaluro y a la formación de polímeros a partir de los mismos. Los procedimientos de las diversas realizaciones proporcionan productos poliméricos finales que presentan distribuciones estrechas de pesos moleculares que se obtienen mediante la conversión elevada y eficiente y reacciones de polimerización rápidas o ultrarrápidas. De esta manera, los productos poliméricos finales obtenidos mediante los presentes métodos presentan pesos moleculares predecibles, un bajo índice de polidispersividad y elevadas funcionalidades.

La fig. 1 proporciona una realización de un aparato **10** de la invención ilustrado en forma de diagrama de flujo. El aparato **10** para la polimerización radical viva controlada incluye un recipiente de reacción **20**, un convertor catalítico **30**, una bomba **40** y un intercambiador de calor **50**. El recipiente de reacción **20** puede configurarse para alojar un material **12**. El material **12** puede incluir diversos reactivos, componentes, intermediarios, productos y similares. El recipiente de reacción **20** puede configurarse con por lo menos una entrada **22** del recipiente y una salida **24** del

recipiente. Debe entenderse que el recipiente de reacción **20** puede configurarse para que incluya una pluralidad de entradas y salidas para diversas funciones y aplicaciones, como sería deseable.

5 El convertor catalítico **30** puede ser independiente del recipiente de reacción **20**, aunque unido al mismo. Pueden utilizarse diversos tubos y líneas para conectar los diversos componentes entre sí, tal como se indica mediante las líneas que conectan los diversos componentes en la fig. 1. El convertor catalítico **30** puede disponerse externamente al recipiente de reacción, de manera que los materiales **12** en el recipiente de reacción **20** puedan enviarse al exterior del recipiente de reacción **20** y al interior del convertor catalítico **30**. De esta manera, el convertor catalítico **30** puede presentar una entrada del convertor **32** y una salida del convertor **34**. El convertor catalítico **30** aloja un catalizador metálico sólido **16**. El catalizador metálico sólido puede ser de una o más formas, tal como se comenta posteriormente. Preferentemente, el catalizador metálico sólido es un tamiz. El convertor catalítico puede ser de un tamaño, forma y configuración que permitan y estimulen la alimentación del material **12** por la entrada **32** del convertor y la puesta en contacto con el catalizador **16**. El tiempo de contacto y el área superficial pueden optimizarse según se desee. Tras entrar en contacto el material **12** con el catalizador en el convertor catalítico, el material puede conducirse por la salida **34** del convertor para su salida del convertor catalítico **30**.

20 El aparato **10** incluye además una bomba **40**. La bomba **40** puede utilizarse para controlar el caudal al que se bombea el material **12** desde el recipiente de reacción **20** hacia el convertor catalítico **30**. De esta manera, la bomba **40** puede controlar la tasa a la que el material **12** entra en contacto con la superficie del catalizador **16**. La bomba **40** puede ser una combinación de componentes mecánicos, eléctricos y electromecánicos y puede utilizar, entre otros, la gravedad (tal como se muestra en la línea de salida **34** del convertor catalítico **30** de retorno al recipiente de reacción).

25 Haciendo todavía referencia a la fig. 1, el aparato **10** puede incluir por lo menos un intercambiador de calor **50**. El intercambiador de calor **50** puede disponerse entre la salida del convertor **34** y la entrada **22** del recipiente de reacción. De esta manera, el intercambiador de calor **50** puede utilizarse para intercambiar calor de entrada o de salida del material **12** con el fin de mantener el material **12** y de esta manera el recipiente de reacción **20**, a una temperatura o intervalo de temperaturas deseado. Puede utilizarse más de un intercambiador de calor **50**, por ejemplo situado en el recipiente de reacción **20**, en línea con la bomba **40** ó antes de la entrada del convertor **32** para el convertor catalítico **30**. De manera similar, puede resultar deseable medir la temperatura en diversos puntos a lo largo del aparato **10** o en la mezcla **12** ó en la superficie del catalizador **16** con uno o más termómetros con el fin de garantizar que se mantiene una temperatura deseada durante toda una secuencia de reacción.

35 El aparato **10** puede incluir un instrumento de análisis **70**. El instrumento de análisis **70** puede ser un instrumento de análisis en línea. El instrumento de análisis **70** puede configurarse mediante una segunda entrada **26** en el recipiente de reacción **20**. Además, pueden extraerse muestras del recipiente de reacción **20** con el fin de aplicarlas al instrumento de análisis **70**, que puede ser independiente del aparato **10**. El instrumento de análisis **70** puede ser uno o más, tal como se ha da a conocer y comenta posteriormente, incluyendo la resonancia magnética nuclear, la espectroscopia, la espectrofotometría, la cromatografía de permeación a alta presión y similares. El instrumento de análisis **70** puede utilizarse en línea para determinar, por ejemplo, la velocidad de la reacción, el nivel de conversión, el rendimiento relativo, la existencia de reacciones secundarias, las impurezas, las características de los intermediarios, etc.

45 El aparato **10** también puede incluir un agitador **28** que puede disponerse en el recipiente de reacción. El agitador puede agitar el material **12** en el recipiente de reacción **20** con el fin de resistir la elevada tensión superficial de material resistente o resiliente al bombeo. Además, el agitador **28** puede garantizar que los reactivos se mezclen uniformemente para maximizar la superficie de contacto y estimular la reacción. Por ejemplo, el agitador **28** puede ser un impulsor, una barra de agitación mecánica, o una barra de agitación magnética con un agitador correspondiente de RPM ajustables en la parte inferior del recipiente de reacción **20**.

50 El aparato **10** puede presentar un entorno sellado al aire y particularmente al oxígeno, en la atmósfera. De esta manera, el aparato **10** puede comprender además una fuente de gases **80** que presenta una entrada de gases **82** y una salida de gases **84**. La entrada de gases **82** y la salida de gases **84** puede configurarse en el recipiente de reacción **20** para permitir que un gas **14** purgue el recipiente de reacción **20** y el convertor catalítico **30**. Entre los gases que pueden utilizarse con el aparato **10** se incluyen los gases no reactivos. Entre los ejemplos de dichos gases pueden incluirse el argón y el nitrógeno. Además, puede resultar deseable filtrar el gas **14** que sale de la salida de gases **84** con un desecante u otros componentes para eliminar material **12** del gas **14** de manera que pueda gestionarse correctamente.

60 El aparato **10** puede comprender además un condensador **60**. El condensador **60** puede configurarse para insertar una línea de entrada entre el recipiente de reacción **20** y la salida de gases **84** de la fuente de gases **80**. El condensador **60** puede incluirse en una camisa de agua fría o de hielo seco (aire frío) con el fin de impedir la salida de material **12** del recipiente de reacción **20** con el gas **14** a su salida como condensado por la salida de gases **84**. Los diversos componentes químicos, incluyendo el catalizador **16**, el material **12** y el gas **14**, utilizados en las

realizaciones de la presente invención, se comentan en mayor detalle haciendo referencia a los métodos de la invención. Los métodos de la invención pueden ponerse en práctica en el aparato ejemplar de la fig. 1 ó en los equivalentes del mismo, tal como es conocido de la técnica.

5 La fig. 2 proporciona una realización de un método de la invención ilustrado en un diagrama de flujo para llevar a cabo una polimerización radical controlada. El método **100** puede incluir las etapas de: (a) cargar **110** un recipiente de reacción **20** con una mezcla de: por lo menos un monómero; por lo menos un solvente del monómero; por lo menos un compuesto capaz de coordinarse con un metal y por lo menos un iniciador, (b) enviar **120** la mezcla de reacción a un caudal sobre una superficie catalizadora sólida **16** contenida en una cámara externa **30** al recipiente de reacción **20**, incluyendo la superficie catalizadora **16** un metal o compuesto metálico capaz de encontrarse en dos estados de oxidación, (c) realizar un seguimiento **130** de la temperatura del recipiente de reacción **20** dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas, (d) ajustar **140** el caudal en el caso de que la temperatura se encuentre fuera del intervalo seleccionado de temperaturas, y (e) permitir **150** que transcurra la polimerización hasta alcanzar un nivel deseado de conversión. Las etapas del método **100** pueden repetirse, tal como se muestra en la fig. 2. Por ejemplo, las etapas (b) a (d) pueden repetirse **160** hasta alcanzar un nivel deseado de conversión.

Otra realización de la presente invención proporciona un método **200** de llevar a cabo una polimerización radical controlada, tal como se muestra en la fig. 3. El método **200** incluye las etapas de: (a) cargar **210** un recipiente de reacción **20** con una mezcla de: por lo menos un monómero; por lo menos un solvente para el monómero; por lo menos un compuesto capaz de coordinarse con un metal, y por lo menos un iniciador, (b) enviar **200** la mezcla de reacción a un caudal a través de por lo menos una cámara de conversión catalítica o una serie de cámaras de conversión catalítica externas a la mezcla y deseablemente externas al recipiente de reacción, y sobre una superficie de conversión catalítica, incluyendo la superficie de conversión catalítica un metal o compuesto metálico capaz de encontrarse en por lo menos dos estados de oxidación, (c) realizar un seguimiento **230** de la temperatura del recipiente de reacción **20** dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas, (d) mantener **240** la temperatura de la mezcla de reacción mediante el ajuste del caudal a través de las cámaras catalíticas **30** y unidades intercambiadoras de calor **50** en el caso de que la temperatura se encuentre fuera del intervalo seleccionado de temperaturas. De manera similar, puede repetirse o reiterarse una o más de las etapas según se desee.

El método **200**, así como otras realizaciones, puede llevarse a cabo utilizando una pluralidad de intercambiadores de calor **50**, que pueden utilizarse para limitar la exoterma de una reacción a gran escala. Puede disponerse uno o más unidades intercambiadoras de calor **50** en serie, en paralelo o en otra disposición respecto a una o más cámaras de conversión catalítica **30**, por ejemplo pueden disponerse unidades de intercambio de calor **50** en serie de manera alternada con los conversos catalíticos **30**. También pueden disponerse múltiples unidades intercambiadoras de calor **50** entre dos cámaras de conversión catalítica **30**. Además, puede utilizarse una pluralidad de cámaras de conversión catalítica **30**. Los conversores catalíticos **30** pueden disponerse en serie, en paralelo o a modo de rutas alternativas. Por ejemplo, puede utilizarse una ruta alternativa para cambiar la dirección de flujo tras agotarse la superficie de un conversor catalítico **30**.

Una realización adicional de la presente invención incluye un método **300** de llevar a cabo una polimerización radical controlada, tal como se muestra en la fig. 4. El método **300** incluye: (a) cargar **310** un recipiente de reacción **20** con una mezcla de por lo menos dos de entre: por lo menos un monómero; por lo menos un solvente para facilitar la desproporcionación de un catalizador y por lo menos un ligando, (b) enviar **320** la mezcla de reacción a un caudal sobre una superficie de conversión catalítica externa a la mezcla y deseablemente externa al recipiente de reacción, incluyendo la superficie de conversión catalítica un metal o compuesto metálico capaz de encontrarse en por lo menos dos estados de oxidación, (c) determinar **330** en qué momento se ha solubilizado un nivel deseado de catalizador en la mezcla de reacción, y posteriormente incorporar por lo menos un iniciador en la mezcla de reacción, (d) realizar un seguimiento **340** de la temperatura del recipiente de reacción **20** dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas, (e) ajustar el caudal **350** en el caso de que la temperatura se encuentre fuera del intervalo seleccionado de temperaturas, y (f) permitir **360** que transcurra la polimerización hasta alcanzar un nivel deseado de conversión.

Todavía otra realización de la presente invención proporciona un método **400** para obtener una distribución monomodal de pesos moleculares de polímero, tal como se muestra en la fig. 5. El método **400** incluye proporcionar **410** una composición de reacción que sea capaz de desproporcionar un metal o un compuesto metálico, incluyendo la composición: por lo menos un monómero; por lo menos un solvente del monómero; por lo menos un ligando y por lo menos un iniciador; (b) enviar **420** la composición a un caudal sobre una superficie de conversión catalítica externa a la composición, y deseablemente en el exterior del recipiente de reacción **20**, con el fin de permitir la desproporcionación, (c) realizar un seguimiento **430** de la temperatura del recipiente de reacción **20** dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas, (d) ajustar **440** el caudal en el caso de que la temperatura se encuentre fuera del intervalo seleccionado de temperaturas, y (e) permitir **450** que transcurra la polimerización hasta alcanzar un nivel deseado de conversión.

Uno o más de los métodos referenciados **100**, **200**, **300** y **400** puede incluir además la etapa de medir un nivel de conversión de la mezcla de reacción con un instrumento de análisis. El aparato de análisis **70** puede ser uno o más

comúnmente conocidos y utilizados en la técnica para medir características identificadoras de diversos compuestos y mezclas. Deseablemente, el método de análisis puede controlarse en línea para medir la tasa de conversión como función del tiempo a medida que transcurre el procedimiento. Alternativamente, pueden extraerse alícuotas o muestras de la mezcla y medirse fuera de línea la conversión.

5 Pueden seleccionarse ejemplos no limitativos de aparatos de análisis **70** y métodos útiles de entre: dispositivos de espectroscopía, aparatos de cromatografía, aparatos de resonancia magnética nuclear, aparatos de espectrometría de masas, técnicas de cromatografía de permeación en gel y combinaciones de estos aparatos o técnicas. Tal como se ha indicado anteriormente, el aparato de análisis **70** puede encontrarse en línea o ser independiente del aparato **10**, extrayendo las muestras del recipiente de reacción **20**.

15 El nivel de conversión puede medirse mediante análisis espectroscópico. Por ejemplo, el análisis y la caracterización del producto final pueden completarse mediante espectroscopía de infrarrojos. Lo anterior puede incluir UV-VIS IR, espectrofotometría, análisis de FTIR, así como otras técnicas espectroscópicas. Por ejemplo, un aparato de análisis **70** útil puede ser un espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier configurado con una sonda en el recipiente de reacción para realizar mediciones periódicas del nivel de conversión de la mezcla de reacción a medida que transcurre la reacción.

20 Alternativamente, el incremento de viscosidad relativa de la mezcla de reacción puede determinarse mediante un agitador dotado de un analizador de par y correlacionarse con la conversión de monómero mediante una calibración independiente. Además, debe indicarse que pueden extraerse muestras periódicamente del reactor y analizarse externamente mediante técnicas tales como RMN, CPG, índice refractivo, absorción de la luz, colorimétricamente, etc.

25 Además, aunque el grado de conversión puede medirse analíticamente, también puede medirse teóricamente. Ello puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante la medición de la entrada en el conversor catalítico **30** y el cálculo de la oxidación del catalizador utilizado **16** para determinar cuánto catalizador **16** se ha consumido en la reacción.

30 Concretamente, uno o más de los métodos **100**, **200**, **300** y **400** puede incluir una reacción de polimerización radical viva de un solo electrón (PRV-TSE). Sin deseo de restringirse a ningún mecanismo en particular, se muestra un mecanismo propuesto para este procedimiento en la fig. 7. Puede encontrarse un comentario del mecanismo propuesto tal como se ilustra en la fig. 7 en, por ejemplo, Percec V. *et al.*, "Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Mass Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25 °C", 9 J. AM. CHEM. SOC. 128:14156-14165, 2006. Puede llevarse a cabo PRV-TSE a energías de activación más bajas y, de esta manera, a temperaturas más bajas. En referencia a la fig. 7, puede utilizarse metal elemental, incluyendo, por ejemplo, el cobre, con determinados solventes que estimulan la desproporción, proporcionando Cu (0) y Cu (II). De esta manera, se encuentra inmediatamente disponible Cu (II) para la etapa de desactivación, lo que reduce la cantidad del producto terminado (creando una distribución de pesos moleculares más estrecha y polidispersión). Además, el catalizador metal, tal como cobre, se regenera a sí mismo, de esta manera el procedimiento de polimerización está vivo. El incremento de la concentración del solvente en la mezcla de reacción conduce a una polimerización más rápida, manteniendo simultáneamente un buen control del peso molecular y de la distribución de pesos moleculares.

45 La reacción de PRV-TSE se inicia con una reacción de PRV entre la especie Cu(0) y el sustrato halogenado (iniciador o extremo de cadena polimérica terminado en halógeno). Cualquier solvente polar facilita la reducción de la interacción entre el anión (X-) y el radical electrófilo (R[•]) de la pareja de radical-anión. La agrupación de radical-anión y el contracción Cu/L+ deben encontrarse en estrecha proximidad en la denominada pareja iónica enjaulada, facilitando de esta manera en mayor grado la descomposición del anión radical en el radical electrofílico y el anión (X-). La reacción entre un radical y el desactivador CuX2/ligando en medio polar es un proceso más complejo. Uno de los posibles mecanismo podría implicar la transferencia del anión haluro X desde el desactivador hasta el macrorradical en propagación R[•], conduciendo a una jaula iónica similar compuesta de un anión radical [R- X] y un contracción CuX/L+. Con PRV-TSE, se produce una aceleración de la TSE catalizada por "Cu(I)X" iniciada con haluros de alquilo, haluros de sulfonilo y N-haluros, observada en H₂O, alcoholes, etilenglicol, DMSO, DMF y líquidos iónicos, incluyendo, por ejemplo, un material de elevada masa molar como el polimetacrilato.

55 Esta polimerización transcurre mediante un mecanismo de PRV en esfera externa en el que la especie Cu(0) actúa como donante de electrones, y el iniciador inactivo y la especie R-X propagadora actúan como aceptores de electrones. En contraste con otras TSE catalizadas por metal, incluyendo la PRTA, en la que se crea un exceso de especies Cu(II)X₂ por la dimerización radical no deseada, en la presente memoria, se forman las especies Cu(II)X₂ responsables de la desactivación reversible de los radicales mediante la desproporción de Cu(I)X. El procedimiento de PRV en esfera externa implicado en esta nueva polimerización presenta una energía de activación muy baja. Por lo tanto, la PRV-TSE implica etapas muy rápidas de activación y desactivación y una terminación bimolecular negligible a temperatura ambiente.

65 Alternativamente puede llevarse a cabo uno o más de los métodos **100**, **200**, **300** y **400** en forma de polimerización

radical por transferencia atómica (PRTA). Sin deseo de restringirse a ningún mecanismo en particular, se muestra un mecanismo propuesto para este procedimiento en la fig. 8. Puede encontrarse un comentario del mecanismo propuesto tal como se ilustra en la fig. 8 en, por ejemplo, K. Matyjaszewski, K. *et al.*, "Competitive Equilibria in Atom Transfer Radical Polymerization" *Macromol. Symp.* 2007, 248, 60-70, (DOI 10.1002/masy.200750207). Las reacciones de radical orgánico catalizadas por metales y las polimerizaciones radicales vivas (PRV) llevadas a cabo en solventes no polares, incluyendo la polimerización radical por transferencia atómica (PRTA), transcurren mediante un mecanismo de transferencia electrónica en esfera interna que requiere elevadas energías de activación. La PRTA se considera que transcurre mediante un mecanismo de transferencia electrónica en esfera interna en el que un complejo metálico de bajo estado de oxidación actúa como el catalizador, mediando en un rápido intercambio entre radicales y sus especies inactivas de haluro de alquilo. El equilibrio entre las especies activas e inactivas se desplaza hacia la especie inactiva mediante un exceso de un catalizador de alto estado de oxidación generado por un grado reducido de dimerización radical bimolecular durante las etapas iniciales de la polimerización. Este concepto es conocido como supresión interna de las reacciones rápidas o efecto radical persistente (ERP). El procedimiento de radicales en esfera interna también es conocido como adición de radicales por transferencia atómica, y por lo tanto, la polimerización de radicales correspondiente se denomina polimerización radical por transferencia atómica (PRTA). Además, puede encontrarse un comentario comparativo entre los mecanismos propuestos de la PRTA y la PRV-TSE en, por ejemplo, Percec V. *et al.*, "A Comparative Computational Study of the Homolytic and Heterolytic Bond Dissociation Energies Involved in the Activation Step of ATRP and SET-LRP of Vinyl Monomers", *Journal of Polymer Science*, DOI 10.1002/pola (publicado en Internet en Wiley InterScience, disponible en <http://www.interscience.wiley.com>).

Opcionalmente, uno o más de los métodos **100**, **200**, **300** y **400** de la presente invención puede incluir una combinación de polimerización radical viva de un solo electrón y una polimerización radical por transferencia atómica. Es decir, el método puede llevarse a cabo como secuencia de reacción híbrida PRTA/PRV-TSE. De esta manera, el método puede incluir la adición de un metal elemental y un metal en el estado de oxidación +1 (como mínimo). Mediante la utilización de dos formas de catalizador puede acelerarse la reacción de polimerización. Con una combinación de mecanismos de PRTA y PRV-TSE, los resultados pueden ser aditivos, sinérgicos o proporcionar otros beneficios, por ejemplo resulta posible utilizar reactivos de menor coste o pueden obtenerse características mejores del producto final.

El ajuste de la etapa de tasa de flujo a la que se hace referencia en diversas realizaciones e indicada en los métodos **100**, **200**, **300** y **400** puede incluir, por ejemplo, incrementar el caudal, reducir el caudal, detener el caudal, revertir el flujo y combinaciones de los mismos, realizados a lo largo de la secuencia de reacción. Lo anterior puede llevarse a cabo mediante la modificación de la tasa de una bomba, ajustando un aparato de adición por gravedad **10**, o de otra manera incrementando, reduciendo, iniciando, deteniendo o revertiendo el contacto de la mezcla de reacción con la superficie del catalizador **16**.

La reacción general de los métodos, tal como en **100**, **200**, **300** y **400** puede completarse con un diseño y reactivos de reacción similares. En referencia a la fig. 9, se proporcionan las etapas para llevar a cabo uno o más de los métodos **100**, **200**, **300** y **400**. La fig. 6 se refiere a un camino del flujo de la mezcla de reacción a través del aparato **10**, en el que puede utilizarse un ordenador para, por ejemplo, controlar el flujo por la bomba **40** y recoger y procesar los datos procedentes del aparato de análisis **70**. La fig. 1 proporciona un diagrama de bloques de un diseño de reacción ejemplar que puede utilizarse para poner en práctica o completar uno o más de los métodos **100**, **200**, **300** y **400** de la presente invención. La fig. 11 proporciona una ilustración de una realización de un aparato para llevar a cabo uno o más de los métodos, tal como se ha comentado. En referencia a las figuras y a uno o más de los métodos **100**, **200**, **300** y **400**, tal como se ha dado a conocer anteriormente, los componentes de reacción y reactivos se comentan posteriormente en mayor detalle.

Las reacciones que se encuentran comprendidas en los métodos **100**, **200**, **300** y **400** de la presente invención tienen lugar en un recipiente de reacción **20**. El recipiente de reacción **20** puede ser de cualquier volumen de control según se desee, y puede ser de cualquier tamaño, forma o dimensión, tal como es conocido de la técnica. El recipiente de reacción **200** puede configurarse para incluir un agitador (por ejemplo el agitador **28**) para agitar mecánicamente la mezcla de reacción, uno o más embudos de adición para añadir uno o más componentes o reactivos a la mezcla durante el tiempo, una camisa/elemento de calentamiento/enfriamiento y una salida y una entrada para el flujo de un gas **14** a través del recipiente de reacción **20**. Además, el recipiente de reacción **20** puede configurarse de manera que pueda adaptarse al mismo un aparato de análisis **70** con el fin de, por ejemplo, obtener una muestra en línea o *in situ* de la mezcla de reacción.

El convertidor externo del aparato de reacción **10** puede asociarse, unirse o incorporarse en el recipiente de reacción **20** de manera que la mezcla de reacción pueda transportarse o de otra manera manipularse desde el recipiente de reacción **20** hasta el convertidor externo **30**. El convertidor externo **30** también puede encontrarse en un sistema cerrado con el recipiente de reacción **20**, de manera que los dos componentes pueden compartir las mismas condiciones atmosféricas. El convertidor externo **30** también puede denominarse intercambiamente, por ejemplo, convertidor catalítico o convertidor catalítico externo. El convertidor externo **30** puede mantenerse independiente del recipiente de reacción **20** con el fin de, por ejemplo, controlar la tasa a la que puede fluir la mezcla de reacción por el

conversor externo **30**.

El conversor externo **30** puede alojar un catalizador sólido **16** que se utilice como reactivo en uno o más de los diversos métodos **100, 200, 300 y 400** de la presente invención. El catalizador **16** puede presentar uno o más tamaños, formas y caracteres relativos, según se desee, para facilitar una mayor superficie de contacto entre la mezcla de reacción y el catalizador **16** para impulsar efectiva, eficiente y predeciblemente la reacción hasta que se complete, con rendimiento y pureza elevados y otras características deseables. El conversor catalítico externo **30** puede dominar el procedimiento mediante el control de la velocidad a la que la mezcla se pone en contacto con el catalizador **16**. Es decir, mediante el control de la tasa a la que se alimenta la mezcla de reacción al conversor catalítico externo **30**, puede controlarse la tasa de reacción exotérmica en el recipiente de reacción **20** y las condiciones globales de reacción. En contraste, sin dicho control, la exoterma del recipiente de reacción **20** puede calentarse en exceso, de manera que, como resultado, se eliminen por ebullición los monómeros o solventes. La pérdida de solvente puede resultar, a su vez, en una menor desproporción del catalizador, mientras que la pérdida de uno o más tipos de monómero puede conducir a niveles desconocidos de los constituyentes en las mezclas de monómeros. Estos factores contribuyen a que el intervalo de pesos moleculares sea menos predecible, a una polimerización más lenta y/o a una menor conversión.

Puede disponerse de más de un conversor catalítico externo **30** conectado al aparato **10** ó asociado de otra manera al recipiente de reacción **20** de la presente invención. Para una pluralidad de conversores catalíticos externos, los conversores pueden disponerse en serie, en paralelo o alternarse con determinados conversores catalíticos externos que pueden encontrarse conectados pero no utilizarse hasta que resulte necesario. Por ejemplo, durante la producción a gran escala, en el caso de que en un conversor **30** se reduzca el área disponible de catalizador **16**, el flujo de la mezcla de reacción puede desviarse y continuarse en el conversor siguiente. Cada uno de los conversores puede purgarse con gas inerte **14** separadamente con el fin de inducir condiciones de reacción consistentes con el recipiente de reacción **20** con el fin de impulsar hacia delante la reacción y reducir las reacciones secundarias menos deseables. Preferentemente, los métodos **100, 200, 300 y 400** de la presente invención deberían llevarse a cabo en una atmósfera inerte con el fin de reducir las reacciones secundarias e inducir rendimientos elevados y resultados predecibles. De esta manera, el recipiente de reacción **20**, el conversor externo **30** y cualesquiera otros componentes unidos al mismo deberían purgarse a fondo con gas no reactivo **14**, es decir gas inerte, antes del inicio de una o más de las reacciones según las realizaciones de la presente invención. De esta manera, los métodos **100, 200, 300 y 400** preferentemente pueden llevarse a cabo en ausencia sustancial de oxígeno. Es decir, el recipiente de reacción **20** y el conversor catalítico externo **30** pueden purgarse con un gas no reactivo y/o gas inerte **14** antes de la adición de reactivos y el inicio del procedimiento de polimerización. Entre dichos gases puede incluirse, por ejemplo, argón o nitrógeno. Además, el recipiente de reacción puede purgarse en continuo con un gas no reactivo, mientras se llevan a cabo los métodos **100, 200, 300 y 400** de la presente invención. De manera similar, la reacción puede llevarse a cabo bajo un vacío sustancial, bajo presión positiva o bajo un volumen de control de otra manera cerrado que es impermeable al oxígeno.

Generalmente, a mayor temperatura, más rápida es la velocidad de reacción de las reacciones según la presente invención. Sin embargo, una desventaja actual de la técnica es que con la mezcla de reacción a una temperatura elevada, existe un menor control de la reacción. De esta manera, las diversas realizaciones de la presente invención, incluyendo, por ejemplo, el conversor catalítico externo **30** y uno o más intercambiadores de calor **50** facilitan un mayor control de la temperatura de la mezcla de reacción. Los métodos de la presente invención pueden llevarse a cabo consistente y exactamente a temperaturas más bajas y controladas. Por lo tanto, los productos poliméricos finales de la presente invención resuelven las actuales desventajas al inducir una temperatura controlada: una exoterma controlada; una tasa reducida de reacciones secundarias y reacciones a gran escala predecibles/de alto rendimiento. Las temperaturas de la mezcla de reacción pueden mantenerse en cualquier intervalo deseable. Preferentemente, la temperatura puede mantenerse a 40 grados centígrados o a una temperatura inferior. Concretamente, la presente invención puede llevarse a cabo a una temperatura de tan sólo aproximadamente 6-7 grados centígrados. La temperatura óptima de los métodos **100, 200, 300 y 400** puede depender, por ejemplo, del monómero, solvente, catalizador y del peso molecular ideal del producto polimérico.

Debido a que el conversor externo **30** facilita en gran medida el control de la reacción, también pueden incorporarse intercambiadores de calor **50** en el procedimiento y aparato. Por ejemplo, puede acoplarse un intercambiador de calor **50** al conversor externo **30**. El intercambiador de calor **50** puede ser la interfaz principal para reducir la exoterma; el conversor externo **30** puede adaptarse o dotarse de otra manera con un intercambiador de calor **50**. De manera similar, el recipiente de reacción **20** puede dotarse de un intercambiador de calor **50**. Puede llevarse a cabo uno o más de los métodos **100, 200, 300 y 400** con uno o más intercambiadores de calor **50** en el aparato de reacción **10**. Ello puede inducir la eliminación eficiente del calor exotérmico del reactivo y de la mezcla de reacción, que de otra manera podría provocar la degradación de reactivos térmicamente inestables, la ebullición de solventes, monómeros o reactivos de bajo punto de ebullición, o causar de otra manera una reacción descontrolada en la que el solvente y/o los reactivos hiervan dentro del material de vidrio, condensador **60** y/o entrada/salidas de gas **82/84**. El intercambiador de calor **50** puede asistir en el mantenimiento de la mezcla de reacción dentro del intervalo seleccionado de temperaturas. El mantenimiento de la temperatura dentro del intervalo seleccionado de temperaturas facilita la reacción hacia la conversión, manteniendo simultáneamente una proporción constante de

reactivos en el recipiente de reacción **20**. Puede utilizarse uno o más intercambiadores de calor **50** conjuntamente con el conversor externo **30**, el recipiente de reacción **20** y combinaciones de los mismos. De esta manera, la temperatura de la mezcla de reacción puede controlarse dentro de los intervalos umbral deseados durante toda la secuencia de reacción.

5 El catalizador **16** utilizado en los métodos **100**, **200**, **300** y **400** podría contribuir a determinar la posición del equilibrio de transferencia atómica y la dinámica del intercambio entre las especies inactivas y activas. De esta manera, el catalizador **16** utilizado preferentemente debería ser un buen donador de electrones. El catalizador **16** puede ser, por ejemplo: Cu(0); Cu₂S; Cu₂Te; Cu₂Se; Mn; Ni; Pt; Fe; Ru; V; combinaciones de los mismos, tal como es conocido de la técnica. De manera similar, pueden utilizarse con los presentes métodos otros catalizadores, incluyendo, por ejemplo, Au, Ag, Hg, Rh, Co, Ir, Os, Re, Mn, Cr, Mo, W, Nb, Ta, Zn y compuestos que incluyen uno o más de los mismos. Un catalizador particularmente efectivo es el metal cobre elemental y los derivados del mismo.

15 El catalizador **16** puede presentar una o más formas. Por ejemplo, el catalizador **16** puede encontrarse en forma de un alambre, malla, tamiz, virutas, polvo, tubos, pellet, cristales u otra forma sólida. La superficie de catalizador puede ser de uno o más metales, tal como se ha dado a conocer anteriormente, o una aleación de metales. Más particularmente, el catalizador **16** puede encontrarse en forma de un alambre de cobre, una malla de cobre, un tamiz de cobre, unas virutas de cobre, unos polvos de cobre, una gasa de cobre, escoria de cobre, un filtro de cobre, una porción de cobre, un tubo de cobre, cristales de cobre, pellets de cobre, un recubrimiento de cobre elemental sobre materiales no reactivos, y combinaciones de los mismos.

25 La etapa de inicio (activación) de las reacciones de los presentes métodos puede encontrarse mediada por la transferencia de un solo electrón desde el catalizador elemental donante de electrones (u otra especie donante) hasta el iniciador aceptor de electrones. Bajo las condiciones de polimerización, los derivados del catalizador **16** se desproporcionan y, por lo tanto, su función en la catálisis puede determinarse a partir de la proporción entre su tasa de desproporción y la activación directa mediante transferencia de electrones solos. El catalizador **16** puede retenerse en el conversor catalítico externo **30** en forma sólida y de esta manera utilizarse repetidamente.

30 El catalizador **16** es deseablemente un buen agente reductor con elevada solubilidad y desproporción en un solvente aprótico dipolar. Debido a que el catalizador **16** se encuentra en forma sólida y más deseablemente se mantiene en el conversor catalítico externo **30**, las reacciones de los presentes métodos resultan más fáciles y de más eficiente purificación para la utilización en reacciones adicionales para generar los productos finales. Además, con un catalizador externo sólido, la superficie para el contacto entre la mezcla de reacción y el catalizador se maximiza y es controlable, por ejemplo mediante el control del caudal, el tiempo de exposición y el área del catalizador. De esta manera, la mezcla de reacción puede interactuar más eficiente y fácilmente con el catalizador (buena dispersión), induciendo simultáneamente las condiciones de reacción ideales (exoterma reducida). A niveles bajos de catalizador, el polímero puede utilizarse sin purificación adicional para eliminar los residuos de catalizador.

40 Los métodos **100**, **200**, **300** y **400** también pueden incluir la presencia de un ligando, por ejemplo un ligando nitrogenado que puede ayudar a la extracción del catalizador en la medida en que el catalizador metálico puede ser solubilizado por el ligando de manera que se encuentra disponible en su estado de oxidación más alto. De esta manera, el ligando puede resultar deseable para impulsar la reacción de polimerización en el sentido de que puede ayudar a inducir una mezcla de los diversos componentes de la mezcla de reacción al nivel molecular. Una amplia diversidad de ligandos nitrogenados resulta adecuada para la utilización en la presente invención. Entre estos compuestos se incluyen alquilaminas o aminas aromáticas primarias, secundarias y terciarias, así como poliaminas que pueden ser poliaminas lineales, ramificadas o dendríticas y poliamidas. Entre los ligandos adecuados para la utilización en la presente invención se incluyen ligandos que presentan uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre, los cuales pueden coordinar el metal de transición mediante un enlace sigma, y ligandos que contienen dos o más átomos de carbono que pueden coordinarse con el metal de transición mediante un enlace pi. Por ejemplo, entre los ligandos adecuados pueden incluirse tris(2-dimetilaminoetil)amina (Me6-TREN), tris(2-aminoetil)amina (TREN), 2,2-bipiridina (bpy), N,N,N,N,N-pentametiltidilenti-triamina (PMDETA) y muchos otros N-ligandos.

55 El ligando puede formar preferentemente un complejo soluble con el conjugado redox del metal de transición, es decir, el estado de oxidación más alto del metal de transición, formando un complejo que es activo en la desactivación de la cadena radical en crecimiento, lo que puede contribuir a producir una distribución estrecha de pesos moleculares del producto polimérico.

60 Los iniciadores del presente método pueden iniciar la reacción de radicales libres y, de esta manera, pueden considerarse contribuyentes del número de cadenas poliméricas en crecimiento en el recipiente de reacción **20**. Entre los iniciadores adecuados se incluyen, por ejemplo, compuestos halogenados. Entre los ejemplos de iniciadores se incluyen cloroformo, bromoformo, yodoformo, tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, etano hexahalogenado, mono-, di- y trihaloacetatos, acetofenonas, amidas halogenadas y poliamidas tales como nilones, uretanos y poliuretano halogenados, incluyendo sus copolímeros en bloque (imidias halogenadas RO, acetona, y cualesquiera otros iniciadores que se ha demostrado que funcionan con la polimerización radical viva convencional

catalizada por metal, incluyendo la PRTA y PRV-TSE. Una amplia diversidad de iniciadores resulta adecuada para la utilización en la presente invención. Los compuestos halogenados resultan particularmente adecuados para la utilización en la invención. Entre estos iniciadores se incluyen compuestos de fórmula $R-X$ de $R'C(=O)OR''$, en la que X es un halógeno y R es alquilo- C_1-C_6 . Por ejemplo, el iniciador puede incluir: *meso*-2,5-dibromoadipato de dietilo, 2,6-dibromoheptanodioato de dimetilo, bis(2-bromopropionato) de etilenglicol, mono-2-bromopropionato de etilenglicol, tris(2-bromopropionato) de trimetilopropano, tetrakis(2-bromopropionato) de pentaeritritol, 2,2-dicloroacetofenona, 2-bromopropionato de metilo, 2-cloropropionato de metilo, N-cloro-2-pirrolidinona, N-bromosuccinimida, bis(2-bromopropionato) de polietilenglicol, mono(2-bromopropionato) de polietilenglicol, 2-bromopropionitrilo, dibromoclorometano, 2,2-dibromo-2-cianoacetamida, α,α' -dibromo-*orto*-xileno, α,α' -dibromo-*meta*-xileno, α,α' -dibromo-*para*-xileno, α,α' -dibromo-*para*-xileno, ácido 2-bromopropiónico, tricloroacetato de metilo, cloruro de *para*-toluenosulfonilo, cloruro de bifenil-4,4'-disulfonilo, cloruro de difeniléter-4,4'-disulfonilo, bromoformo, tetracloruro de carbono, yodoformo y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el iniciador puede ser un haluro de alquilo, de sulfonilo o de nitrógeno. El haluro de nitrógeno también puede ser nilón, péptido o proteína halogenados. Alternativamente, también pueden utilizarse como iniciadores un polímero que contiene grupos haluro activos, por ejemplo cloruro de poli(vinilo), el grupo clorometilo o policlorometilestireno de los polímeros y copolímeros.

El solvente puede implementarse con la presente invención con el fin de, por ejemplo, reducir la viscosidad de la mezcla de reacción, incrementar la conversión del ligando e inducir la rápida desproporción del catalizador con el fin de facilitar la polimerización ultrarrápida. Además, el solvente debería ser no reactivo con el fin de evitar la transferencia de cadenas, las reacciones secundarias o el envenenamiento del catalizador. Entre los solventes preferentes de los presentes métodos se incluyen los solventes dipolares, próticos o apróticos. Entre algunos solventes preferentes se incluyen agua, alcohol, alcoholes poliméricos naturales o sintéticos, solventes apróticos dipolares, carbonato de etileno, carbonato de propileno, líquido iónico o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, entre dichos solventes puede incluirse: H_2O , MeOH, EtOH, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 2-(2-etoxietoxi)etanol, tetraetilenglicol, glicerina, HEMA, fenoles, DMSO, DMF, DMAc, NMP, etc., líquidos iónicos, carbonato de etileno y carbonato de propileno. Entre los alcoholes adecuados se incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol y terc-butanol, glicerina y otros polímeros naturales y sintéticos a partir de grupos OH. Deseablemente, el solvente o mezcla de solventes seleccionado no provoca la precipitación del producto polimérico durante la reacción.

Los monómeros utilizados en los métodos **100**, **200**, **300** y **400** pueden actuar como los bloques constructivos del producto polimérico final. Entre los monómeros alqueno adecuados se incluyen acrilatos, acrilatos halogenados, metacrilatos, alquenos con sustitución de halógeno, acrilaminas, metacrilamidas, vinilsulfonas, vinilcetonas, vinilsulfóxidos, vinilaldehídos, vinilnitrilos, estirenos, y cualesquiera otros monómeros activados y no activados que contengan sustituyentes aceptores de electrones. Estos monómeros pueden encontrarse sustituidos. En algunas realizaciones, los monómeros opcionalmente contienen grupos funcionales que asisten en la desproporción del catalizador metálico en otros estados de oxidación. Entre los grupos funcionales pueden incluirse, aunque sin limitación, amida, sulfóxido, carbamato u onio. Entre los alquenos con sustitución de halógenos se incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, trifluoroetileno, trifluoroclorometileno o tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y ésteres de vinilo fluorados. Pueden utilizarse combinaciones de los monómeros. Pueden polimerizarse mezclas de monómeros utilizando las realizaciones de la presente invención. Los monómeros pueden mezclarse en el recipiente de reacción. A título de ejemplo, pueden utilizarse mezclas de monómeros de acrilato con los métodos de la presente invención, ya que determinados acrilatos muestran reactividades similares; de esta manera, el producto final puede presentar una mayor predicibilidad. Las mezclas del producto polimérico final, en forma de mezcla de dos copolímeros, de mezcla de dos homopolímeros y de una combinación de por lo menos un copolímero y por lo menos un homopolímero, pueden formarse según se desee. Además, pueden prepararse polímeros mezclados a modo de productos finales. Los productos poliméricos mezclados pueden resultar preferentes respecto a otros debido a que una mezcla de copolímeros puede proporcionar e inducir una buena resistencia al aceite en juntas. Concretamente, el monómero puede ser uno o más de entre, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo, (met)acrilatos de alcoxilalquilo, (met)acrilonitrilo, cloruro de vinilidino, monómeros estirénicos, fumaratos y maleatos de alquilo y de alcoxilalquilo y sus semiésteres, cinamatos y acrilamidas, N-alquil- y aril-maleimidias, ácidos (met)acrílicos, ácidos fumáricos, ácido maleico, ácido cinámico y combinaciones de los mismos. Más concretamente, los monómeros utilizados para crear polímeros en las realizaciones de la presente invención no se encuentran limitados a ninguna especie particular, sino que incluyen diversos monómeros, por ejemplo: monómeros de ácido (met)acrílico, tales como ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de toluilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de 3-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 2-aminoetilo, (met)acrilato de 2-trifluorometilmetilo, (met)acrilato de 2-trifluorometiletilo, (met)acrilato de 2-perfluoroetiletilo, (met)acrilato de 2-perfluoroetil-2-perfluorobutiletilo, (met)acrilato de 2-perfluoroetilo, (met)acrilato de perfluorometilo, (met)acrilato de

diperfluorometilmetilo, (met)acrilato de 2-perfluorometil-2-per-fluoroetiletilo, (met)acrilato de 2-perfluorohexiletilo, (met)acrilato de 2-perfluorodeciletilo y (met)acrilato de 2-per-fluorohexadeciletilo; monómeros estirénicos, tales como estireno, viniltolueno, α -metilestireno, cloroestireno, ácido estirenosulfónico y sales de los mismos; monómeros de vinilo fluorados, tales como perfluoroetileno, perfluoropropileno y fluoruro de vinilideno; monómeros de vinilo que contienen silicio, tales como viniltrimetoxisilano y viniltrietoxisilano; anhídrido maleico, ácido maleico, monoalquil-ésteres de ácido maleico y ésteres dialquílicos; ácido fumárico, monoalquil-ésteres de ácido fumárico y ésteres dialquílicos; monómeros de maleimida, tales como maleimida, metilmaleimida, etilmaleimida, propilmaleimida, butilmaleimida, hexilmaleimida, octilmaleimida, dodecilmaleimida, estearilmaleimida, fenilmaleimida y ciclohexilmaleimida; monómeros de vinilo que contienen nitrilo, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; monómeros de vinilo que contienen amido, tales como acrilamida y metacrilamida; ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, benzoato de vinilo y cinamato de vinilo; alquenos, tales como etileno y propileno; dienos conjugados, tales como butadieno e isopreno; cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloruro de alilo, cloruro de alilo y alcohol alílico. Los monómeros anteriormente indicados pueden utilizarse individualmente, secuencialmente o en combinación. A partir de la deseabilidad de las propiedades físicas de los productos pueden resultar preferentes una o más clases de monómero.

En referencia a las figs 9, 10 y 11, el intermediario producto dihalo de los métodos **100**, **200**, **300** y **400** puede funcionalizarse, reiniciarse para el crecimiento continuado en longitud de la cadena, o utilizarse como bloque constructivo para copolímeros en bloque. La fig. 9 proporciona una guía por etapas con respecto a la secuencia de reacción en etapas. Aunque la fig. 9 puede proporcionar una herramienta de referencia general para el comentario en la presente memoria, también demuestra mediante ilustraciones los diversos caminos que pueden seguirse para reaccionar adicionalmente el producto polimérico final y puede utilizarse en referencia a la sección de ejemplos, posteriormente. Tras completarse la polimerización, el método puede incluir además hacer reaccionar el polímero resultante para formar por lo menos un grupo terminal funcional en el polímero. La funcionalidad del producto intermediario crea un producto final multiuso que puede convertirse en uno o más productos finales. A continuación, los productos finales pueden implementarse en diversos productos o procedimientos comerciales, según se desee. Con el fin de desactivar la reacción y terminar el procedimiento, pueden añadirse nucleófilos fuertes a la mezcla de reacción. Entre dichos nucleófilos se incluyen, por ejemplo: tiolato, amina, azida, carboxilato, alcóxido y carboxilato sódico. Puede utilizarse uno o una combinación de nucleófilos según se desee con el fin de terminar la reacción, manteniendo simultáneamente la estabilidad e integridad de la cadena. La creación de extremos funcionales en el polímero puede realizarse, por ejemplo, llevando a cabo una reacción de adición de caperuza terminal o una reacción de sustitución.

Para funcionalizar el producto polimérico final mediante una reacción de adición de caperuza terminal **520**, tal como se muestra en la fig. 1, las etapas requeridas pueden llevarse a cabo *in situ* en el recipiente de reacción al final de la reacción inicial, previamente al tratamiento final. Para llevar a cabo una funcionalización mediante adición de caperuza terminal de por lo menos un extremo de polímero, entre las etapas se incluye: proporcionar **510** un producto polimérico final; añadir **522** un agente de adición de caperuza al recipiente; desactivar **514** la reacción, y purificar **516** el producto polimérico con caperuza.

El agente de adición de caperuza puede incluir uno o una combinación de compuestos, según se desee para añadir una caperuza al grupo terminal del producto final con un grupo terminal funcional deseado, manteniendo simultáneamente la estabilidad e integridad de la cadena. Por ejemplo, entre los agentes de adición de caperuza pueden incluirse: 2-alil-alkil-etanol, alcohol alílico, éter alil-glicidílico, 1,6-heptadieno, ciclooctil-dieno, norbomadieno y otras olefinas con una tendencia conocida a no formar homopolímeros bajo condiciones de PRV-TSE.

La etapa de desactivación puede incluir, por ejemplo, desactivar la reacción con oxígeno, o con un agente de terminación.

La etapa de purificación del producto polimérico con caperuza resultante puede incluir eliminar el catalizador del producto polimérico final. La purificación puede llevarse a cabo haciendo pasar la mezcla de reacción, incluyendo el producto final, por una columna de alúmina, una columna de sílice, carbono activado, polímeros reticulados con grupos secuestrantes de cobre, o mediante el tratamiento de la mezcla de reacción con un material con un grupo quelante de cobre.

Para funcionalizar el producto final mediante una reacción de sustitución, tal como se muestra en la fig. 10, entre las etapas puede incluirse: proporcionar **510** un producto polimérico final; desactivar **514** la reacción; purificar **516** la mezcla de reacción; sustituir **518** los átomos de halógeno de un intermediario polímero por un nucleófilo, y purificar **516** el producto polimérico sustituido.

La etapa de desactivación puede incluir, por ejemplo: desactivar la reacción con oxígeno, o con un agente de terminación.

La etapa de purificación de la mezcla de reacción puede incluir la eliminación del catalizador del producto polimérico final. La purificación puede llevarse a cabo haciendo pasar la mezcla de reacción, incluyendo el producto final, por

una columna de alúmina, una columna de sílice, carbono activado, polímeros reticulados con grupos secuestrantes de cobre, o mediante el tratamiento de la mezcla de reacción con un material con un grupo quelante de cobre.

5 Entre los agentes nucleofílicos para la sustitución de los átomos de halógeno se incluyen, por ejemplo, fosfina, tiolato, amina, azida, carboxilato, alcóxido y carboxilato sódico.

10 La etapa de purificación final puede incluir hacer pasar la mezcla de reacción, incluyendo el producto final, por una columna de alúmina. El método incluye además la formación de copolímeros y/o copolímeros en bloque. De esta manera, el método incluye la etapa de añadir un monómero secuencial diferente del monómero cargado inicialmente en el recipiente, y reiterar las etapas (b) a (d) hasta alcanzar el nivel deseado de conversión. En el recipiente de reacción, tras progresar una primera reacción hasta un nivel deseado de conversión, puede añadirse un monómero diferente al recipiente de reacción. La reacción transcurre con el bloque constructivo monomérico diferente. A modo de alternativa, tras progresar la reacción hasta un nivel deseado de conversión, puede desactivarse la reacción y purificarse. A continuación, en el aparato **10**, conjuntamente con ligando y catalizador frescos, puede utilizarse el producto polimérico dihalo con un segundo monómero, y el producto polimérico dihalo puede actuar como macroiniciador para la polimerización secuencial. El polímero resultante puede ser un copolímero en bloque, adoptando una o más formas diversas. Entre estas formas pueden incluirse, por ejemplo, polímeros telequéricos (polímero que porta grupos terminales funcionalizados) y/o copolímeros en bloque.

20 Entre los productos finales de los métodos de la presente invención se incluyen, por ejemplo, homopolímeros y/o (co)polímeros, los cuales pueden ser polímeros en bloque, aleatorios, estadísticamente periódicos, en gradiente, en estrella, injertados, en peine, (hiper)ramificados o dendríticos. El prefijo entre paréntesis "(co)" en la terminología convencional es una alternativa, viz., "(co)polímero" se refiere a un copolímero o polímero, incluyendo homopolímeros. De manera similar, "(hiper)" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a un grado comparativamente elevado de ramificación de tipo dendrítico a lo largo del esqueleto del polímero en comparación con un grado de ramificación bajo.

30 La presente invención puede utilizarse para preparar copolímeros periódicos o alternantes. Los métodos de la presente invención pueden resultar particularmente útiles para producir copolímeros alternantes en los que uno de los monómeros presenta uno o dos sustituyentes voluminosos, a apartir de los que pueden resultar difíciles de preparar homopolímeros, debido a consideraciones estéricas. La copolimerización de monómeros con propiedades donantes y aceptoras resulta en la formación de productos con estructura monomérica predominantemente alternante.

35 Los copolímeros denominados "alternantes" pueden producirse mediante los métodos **100, 200, 300 y 400** de la presente invención. Los copolímeros "alternantes" se preparan mediante copolimerización de uno o más monómeros que presentan propiedades donadoras de electrones con uno o más monómeros que presentan propiedades de tipo aceptor de electrones (acrilatos, metacrilatos, nitrilos insaturados, cetonas insaturadas, etc.). El presente copolímero aleatorio o alternante también puede servir de bloque en cualquiera de los presentes copolímeros en bloque, en estrella, injertado, en peine o hiperramificado.

45 El producto final puede caracterizarse mediante una o más características, incluyendo: peso molecular, polidispersión, distribución monomodal de pesos moleculares, etc. Uno o más de los métodos de la presente invención puede rendir un producto polimérico con un peso molecular de entre 2.000 y 20.000.000 g/mol. Además, el producto polimérico presenta una distribución monomodal de pesos moleculares del polímero. Además, el producto polimérico también puede presentar una polidispersividad de entre 1,01 y 2. En determinadas realizaciones, el polímero producido mediante el procedimiento descrito en la presente memoria presenta un peso molecular medio en número de por lo menos 500. En todavía otras realizaciones, el polímero presenta un peso molecular medio en número de por lo menos 1.000.000.

50 Aunque la invención se ha descrito en relación a las realizaciones preferentes, el experto en la materia entenderá que pueden llevarse a cabo diversos cambios sin apartarse del alcance de la invención según las reivindicaciones adjuntas. Puede utilizarse cualquiera de las realizaciones dadas a conocer en la presente memoria en combinación con otras características.

55 EJEMPLOS:

Descripción del reactor de polimerización

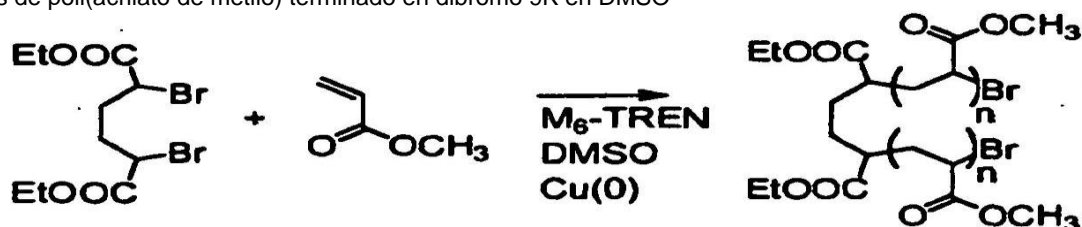
60 El diseño del reactor, mostrado esquemáticamente en la fig. 12, incluía un reactor de vidrio de tres litros de doble pared dotado de un agitador mecánico (A), termoacoplador (B), purga de argón y línea de corte (C), una sonda detectora de infrarrojos de RTA conectada a un espectrofotómetro de FTIR remoto por medio de una guía óptica de luz de IR (D) y un condensador de hielo seco (E). La mezcla de polimerización se encontraba contenida en la cámara interna, mientras se bombeaba refrigerante en circulación (F) por la cámara externa para ayudar a controlar la exoterma de la reacción. El reactor se encontraba conectado a una cámara externa de acero (G) que contenía un

catalizador sólido (por ejemplo de cobre) (H) sobre el que puede iniciarse y mantenerse una reacción de polimerización mediante bombeo (I) del monómero y polimerización de la mezcla a través del catalizador. El reactor estaba dotado además de un condensador de hielo seco conectado a una línea de vacío/venteo (J). La fig. 12 ilustra un diagrama esquemático del diseño de un reactor para la realización de reacciones de PRV-TSE, con referencias cruzadas a las figs. 1 y 6 y descripciones de las mismas.

El diseño experimental permitió controlar cómodamente y con precisión la temperatura de reacción durante una reacción de polimerización exotérmica mediante la alteración de la tasa de bombeo de la mezcla por la cámara catalítica externa. Mediante la reducción del caudal se enlenteció la tasa de polimerización y se redujo la temperatura. Al detener por completo el flujo, podía pararse temporalmente la reacción de polimerización. En contraste, un flujo incrementado sobre la superficie de catalizador incrementaba las tasas de polimerización y la temperatura. El flujo puede modificarse o suspenderse cualquier número de veces, según se desee, durante el procedimiento sin afectar adversamente a la estructura o composición del polímero resultante o la naturaleza viva del proceso de polimerización. La sonda de infrarrojos permitió medir el consumo medio de monómero en tiempo real mediante el seguimiento del cambio de la absorbancia a 1.637 cm^{-1} debido a la desaparición de los dobles enlaces de acrilato.

Ejemplo 1. (DG 320205-W)

Síntesis de poli(acrilato de metilo) terminado en dibromo 9K en DMSO



A un reactor de polimerización 3 litros con cámara catalítica externa (dotada tal como se describe en el Ejemplo 1) se añadió acrilato de metilo (959,90 g, 11,15 moles), DMSO (277,8 g) y tris(2-metilaminoetil)amina (0,638 g, 11,11 mmoles). A continuación, se agitó la mezcla de reacción y se enfrió a 3°C y se evacuó a 30 torr durante 45 minutos bajo purga de argón (o hasta el reflujo suave de la reacción en un refrigerador dedo frío de hielo seco en la parte superior que contenía una mezcla de acetona y hielo seco). Se rompió el vacío con argón y bajo una ligera presión positiva de argón respecto a la atmósfera, se añadió *meso*-2,5-dibromoadipato de dietilo (40,00 g, 0,11 moles). La mezcla resultante se agitó y se evacuó a 30 torr durante 20 minutos bajo purga de argón, en cuyo estadio el adipato se había disuelto por completo. El vacío se rompió con argón. La mezcla bajo agitación seguidamente se bombeó a un caudal de 400 ml/minuto por una cámara catalítica externa que contenía un rollo de malla trenzada de cobre de 30x30 de dimensiones 40,6X8,9X0,03 cm.

Tras un tiempo de inducción de 0,6 horas, la temperatura de reacción y la conversión de monómero empezaron a incrementarse rápidamente (fig. 13). Tras bombear durante 1,2 h, la temperatura de reacción y la conversión de monómero se habían incrementado a 26°C y 20%, respectivamente. En este momento, se detuvo el bombeo de catalizador y prácticamente de inmediato cedió la exoterma de la reacción y se detuvo el consumo de monómero. Tras 0,3 h adicionales, la temperatura de la mezcla bajo agitación había caído a 9°C y se reinició el bombeo. La reacción de polimerización se reinició inmediatamente. Tras 0,5 h adicionales de bombeo (a 200 ml/min), la temperatura de reacción y las conversiones de monómero eran de 41°C y 36%, respectivamente. Se detuvo nuevamente el bombeo de catalizador y nuevamente, prácticamente de inmediato, cedió la exoterma y se detuvo el consumo de monómero. Al iniciar y detener el bombeo de catalizador una tercera y cuarta veces (a 400 ml/min), se reiniciaron y cayeron la exoterma de la reacción y la conversión de monómero correspondientemente hasta alcanzar una conversión final de monómero de 98%. Se muestran gráficamente los resultados en la fig. 13, en la que la adición de iniciador está indicada por el tiempo cero ($t=0$).

Se disolvió una alícuota de la mezcla de reacción en bruto (100 g) en diclorometano (208 g) y se filtró bajo presión por un lecho de alúmina neutra contenida en un filtro de presión de acero inoxidable. El filtrado se lavó con agua (3x100 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (20 g), se filtró y se eliminó el solvente bajo presión reducida (11 torr y 50°C), proporcionando el polímero terminado en dibromo en forma de un líquido viscoso (30,86 g, rendimiento: 40%).

Se confirmó la estructura del polímero mediante análisis cromatográficos y espectroscópicos. La cromatografía de exclusión por tamaño (CET: THF, 1 ml/min; detector de IR; calibración con PMMA) indicó un peso molecular medio en número (M_n) de 11.900 y una polidispersividad de 1,11. Estos valores corresponden estrechamente al M_n teórico de 8.900 y distribución de Poisson de aproximadamente 1,01. El espectro de RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) muestra tres señales características del polímero terminado con dibromo. (a) δ 4,23, t, [-CH(COOR)Br]; (b) δ 4,12, q, [-OCH₂-Me]; y (c) δ 3,64, s, [-C(O)-OCH₃]. La integración de estas señales indica una proporción de grupos

terminales/fragmento iniciador [(b)/(a)] de dos y un grado medio de polimerización, DP_m [2/3(c)/(a)] de 111. Este valor es muy próximo al valor teórico correspondiente de 103 predicho a partir de la relación:

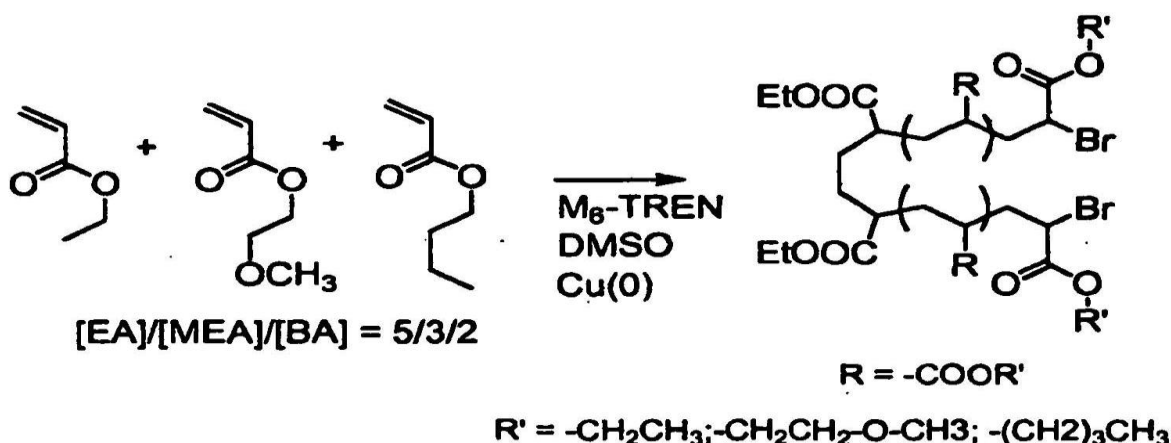
$$DP_m = [M]/[I](f_{conv}) + PM \text{ de iniciador}$$

5 en la que $[M]/[I]$ es la proporción molar de monómero a iniciador y f_{conv} representa la fracción de conversión de monómero. Los resultados indican que, dentro de los límites del error experimental, el polímero es perfectamente difuncional. La fig. 13 ilustra los perfiles de tiempo-temperatura y de conversión para la polimerización del acrilato de metilo con bombeo intermitente controlado mediante la utilización de una cámara catalítica externa.

10 El presente experimento demuestra claramente que el bombeo intermitente del monómero en polimerización por la cámara catalítica externa permite el control de la exoterma de la reacción sin afectar negativamente a la naturaleza viva del proceso de polimerización. La reacción se produce prácticamente en exclusiva en la superficie catalítica sólida o en proximidad a la misma contenida en la cámara externa y en comparación en menor grado en el medio de reacción aislado del catalizador. La polimerización rápida de un monómero volátil, el acrilato de metilo, se consiguió a temperatura baja y con elevado grado de conversión mediante el procedimiento. Además, la baja polidispersividad y valores prácticamente equivalentes de los pesos moleculares teóricos y experimentales, confirma que el proceso es vivo.

Ejemplo 2. (DG 311370-2)

20 Síntesis de terpolímero de EA/MEA/BA 5/3/2 17K terminado en dibromo



25 Al reactor de polimerización de 3 l indicado anteriormente se añadió acrilato de etilo (854,4 g, 8,53 moles), acrilato de 2-metoxietilo (666,3 g, 5,12 moles), acrilato de n-butilo (437,5 g, 3,41 moles), dimetilsulfóxido (DMSO, 541,5 g, 6,93 moles) y tris(2-metilaminoetil)amina (1,356 g, 5,89 mmoles) (Me_6 -TREN, preparado tal como se indica en M. Ciampolini, Inorg. Chem. 5(1):41, 1966). La mezcla de reacción se agitó y se enfrió a 10°C y se evacuó a 20 torr durante 45 minutos bajo purga de argón. Se rompió el vacío con argón y bajo una ligera presión positiva de argón respecto a la atmósfera, se añadió *meso*-2,5-dibromo adipato de dietilo (42,38 g, 0,118 moles). La mezcla resultante se agitó y se evacuó a 20 torr durante 30 minutos bajo purga de argón, en cuyo estadio el adipato se había disuelto por completo. La mezcla bajo agitación seguidamente se bombeo a un caudal de 400 ml/minuto por una cámara catalítica externa que contenía un rollo de malla trenzada de cobre de 30x30 de dimensiones 43,7X7,6X0,03 cm. Tras 2 horas, se redujo la tasa de bombeo a 200 ml/minuto y la solución de reacción desarrolló un color verde. Durante las siguientes 1,5 horas, la temperatura de reacción se incrementó a 40°C y la absorbancia de IR a ~ 1.637 cm⁻², debido al doble enlace del acrilato, se observó que se reducía, a medida que transcurría la reacción de polimerización. Se detuvo el bombeo de catalizador e inmediatamente la reacción se enlenteció drásticamente y se detuvo en 20 minutos, tal como indicaba la absorbancia de IR a ~ 1.637 cm⁻¹ (a una conversión de 75,4%). Se sumergió en la reacción una malla trenzada de cobre de 30X30 que presentaba las dimensiones 15,2X2,5X0,03 cm. Se dejó que la mezcla de reacción se enfriase a 23°C y se mantuvo a esta temperatura durante 13 horas adicionales, momento en el que se observó un consumo de >99% de los monómeros (desaparición de la banda de absorbancia a 1.635 cm⁻¹ en el espectro de IR). Se transfirió una mezcla de polímero en bruto a un recipiente de 5 litros, se diluyó con diclorometano (2,5 l) y se alimentó bajo presión por un lecho de alúmina neutra (1 kg) contenida en un filtro de presión de acero inoxidable. Se eliminó el diclorometano y parte del DMSO bajo presión reducida (11 torr y 50°C), proporcionando el terpolímero en bruto terminado en dibromo en forma de un líquido viscoso (1.876 gramos, 83% en peso de polímero terminado en dibromo y 17% en peso de DMSO; rendimiento estimado de polímero de 73%). Se confirmaron la estructura y composición del producto mediante espectroscopía de infrarrojos y de RMN-¹H y cromatografía de exclusión por tamaño (CT), tal como se describe de manera general a continuación.

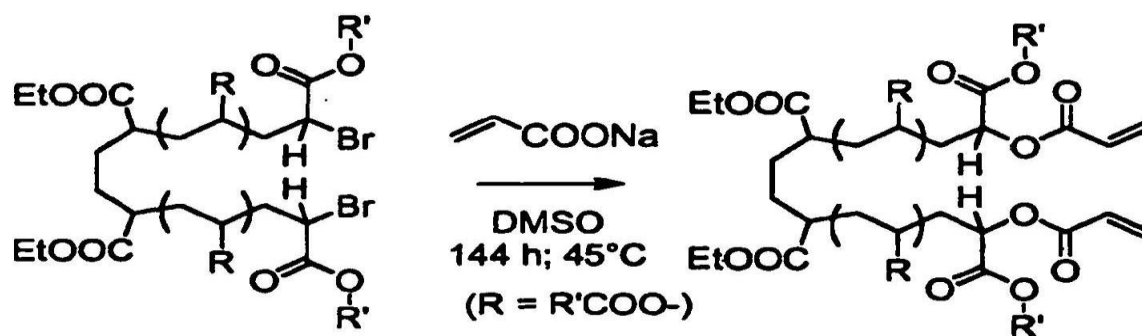
IR (modo RTA): IR confirmó que se habían consumido los picos en $\sim 1.661\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1.637\text{ cm}^{-1}$ asociados al doble enlace del acrilato.

RMN- ^1H (300 MHz: CDCl_3): δ 4,28, t, hombro de la curva en δ 3,90-4,30 [-CH(COOR)Br]; δ 3,90-4,30, 350H (-OCH₂-); δ 3,53, m, 103H (-CH₂OMe); δ 3,32, s, 148H (-OCH₃); δ 2,29, m ancho, 178H {esqueleto α -metino [(-CH(COOR)CH₂)_n]; δ 1,26-1,97, m; {esqueleto β -metileno [(-CH(COOR)CH₂)_n, -CH₂CH₂-butilo y adipato]; δ 1,21, t, (-CH₃ethyl); δ 0,90, t, 92H.

CET (THF, 1 ml/min, detector de IR): Mn medio (calibración con PMMA)=19.800; polidispersividad=1,24 (distribución monomodal); M_n (teórico)=17.100.

Ejemplo 3. (RC 316919)

Síntesis de terpolímero poliacrilato 17K de extremo acrilato funcionalizado



A un reactor de vidrio de 5 l dotado de un agitador mecánico y doble turbina tipo aspa, termoacoplador, condensador de reflujo y manta calefactora, se añadió 4-metoxifenol (0,32 g, 0,026 moles), terpolímero de acrilato terminado en dibromo del Ejemplo 1 (1.546,00 g) y DMSO (2.319 g). La mezcla se agitó y se calentó a 45°C durante aproximadamente una hora para disolver el polímero, añadiendo seguidamente acrilato sódico pulverizado (73,45 g, 0,78 moles). Se continuó con el calentamiento y la agitación durante 144 horas adicionales. Se añadió Celite (45 g), la mezcla se agitó durante 25 minutos y se filtró bajo presión. El filtrado se transfirió a un matraz de destilación y se concentró en un evaporador rotatorio mediante la eliminación de 772 g de DMSO (70°C y ~ 20 torr). La solución concentrada se transfirió a un matraz de 12 litros dotado de agitador mecánico, diluida con 3,3 l de diclorometano y se lavó con 3X 3,3 l de agua. La solución de diclorometano se procesó en una centrífuga a 2.000 rpm durante 30 minutos y se separó el agua residual. Se añadió sulfato de magnesio (150 g), la mezcla se filtró bajo presión y se eliminó el solvente bajo presión reducida, rindiendo un polímero líquido ligeramente turbio que presentaba grupos acrilato sustituidos en los extremos de la cadena (1.202 g, rendimiento de 78%). Se confirmaron la estructura y composición del producto mediante espectroscopía de infrarrojos y de RMN- ^1H y cromatografía de exclusión por tamaño, tal como se describe de manera general a continuación. Se estimó a partir del espectro de RMN que el número medio de grupos acrilato terminales por cada cadena de polímero era de 1,9.

IR (modo RTA): 1.727 cm^{-1} éster carbonilo de poliacrilato.

RMN- ^1H (300 MHz: CDCl_3): δ 6,45, d, 2H (alqueno terminal C1; cisoides); δ 6,15, m, 1H (alqueno terminal C2); δ 5,90, d, 2H (alqueno terminal C1; transoides); δ 5,00, m, 2H (metino C4, α -éster); δ 3,90 -4,30, m, 309H (-OCH₂-) (M_n medio estimado a partir del espectro de RMN=18.200).

ESPEC. (THF: 1 ml/min: detector de IR): Mn medio (calibración con PMMA)=20.600; polidispersividad=1,30 (distribución monomodal).

Ejemplo 4. (DG 311388)

Síntesis de terpolímero de EA/MEA/BA 5/3/2 30K terminado en dibromo

Al reactor de polimerización de 3 l indicado anteriormente se añadió acrilato de etilo (431,3 g, 4,31 moles), acrilato de 2-metoxietilo (336,6 g, 2,58 moles), acrilato de n-butilo (220,8 g, 1,72 moles), dimetilsulfóxido (DMSO, 273,4 g, 3,50 moles) y tris(2-metilaminoetil)amina (0,428g, 1,86 mmoles). La mezcla de reacción se agitó y se enfrió a 10°C y se evacuó a 20 torr durante 45 minutos bajo purga de argón. Se rompió el vacío con argón y bajo una ligera presión positiva de argón respecto a la atmósfera, se añadió *meso*-2,5-dibromoadipato de dietilo (13,36 g, 0,0371 moles). La mezcla resultante se agitó y se evacuó a 20 torr durante 30 minutos bajo purga de argón, en cuyo estadio el adipato

se había disuelto por completo. A continuación, la mezcla bajo agitación se bombeó a un caudal de 500 ml/minuto por una cámara catalítica externa que contenía un rollo de malla trenzada de cobre de 30X30 que presentaba las dimensiones 38,6X17,8X0,03 cm. La reacción era ligeramente exotérmica a 28,8°C y después se enfrió lentamente hasta 25°C durante 11,7 horas, momento en el que la reacción había alcanzado una conversión de 92,7% (la absorbancia de IR a ~ 1.637 y 1.621 cm^{-1} debido al doble enlace del acrilato se observó que caía a medida que transcurría la reacción de polimerización). Se detuvo la bomba y seguidamente se sumergió en el reactor un catalizador que consistía de una malla trenzada de cobre de 30X30 de dimensiones 2,54X15,24X0,03 cm para suministrar un nivel bajo continuo de Cu(0) a la reacción durante la noche. Tras 12,1 horas adicionales, la reacción había alcanzado una conversión de 98,6%, tal como indicaba los IR (la desaparición de la absorbancia de IR a ~ 1.637 y 1.621 cm^{-1} asociada al doble enlace del acrilato).

Se aisló el terpolímero dibromo en bruto tal como se ha descrito en el Ejemplo 1 (822 gramos de polímero en bruto que contenía $\sim 15\%$ de DMSO, rendimiento de 82% de poli(acrilato con terminación de bromo). El análisis de CET mostró que el terpolímero presentaba un peso molecular medio (M_n) de 30.200 y una polidispersividad de 1,13 (monomodal). El análisis del polímero mediante espectroscopía de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (EEP-AI) indicó que el nivel residual de cobre era inferior a 1 ppm (límite inferior de detección del método).

Ejemplo 5. (RC 316928)

Síntesis de terpolímero poli(acrilato 30K de extremo acrilato funcionalizado

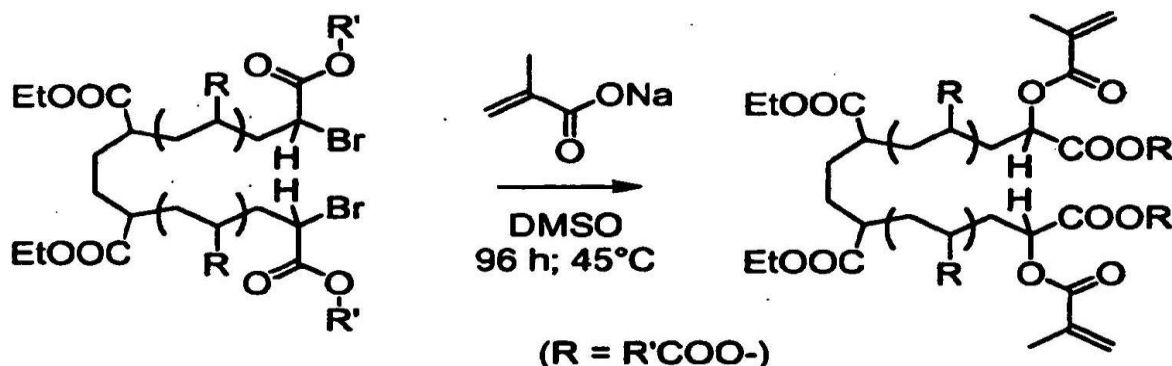
A un reactor de vidrio con camisa de 0,5 l dotado de un agitador mecánico y doble turbina tipo aspa, termoacoplador y condensador de reflujo, se añadió terpolímero de acrilato terminado en dibromo del Ejemplo 4 (156,40 g), DMSO (242,6 g) y 4-metoxifenol (0,051 g). La mezcla se agitó y se calentó a 45°C durante aproximadamente una hora para disolver el polímero, añadiendo seguidamente acrilato sódico pulverizado (4,87 g, 0,052 moles). Se continuó con el calentamiento y la agitación durante 96 horas adicionales, momento en el que la mezcla de reacción se enfrió a 23°C, se diluyó con diclorometano (1.620 g) y se filtró a través de un lecho de Celite para eliminar las sales insolubles. Se lavó el filtrado con 3x1,0 l de agua utilizando una centrífuga para acelerar la separación de las fases orgánica y acuosa tras cada lavado. Se secó la fracción orgánica con sulfato de magnesio, se filtró y se eliminó el solvente bajo presión reducida, proporcionando el terpolímero terminado en acrilato que se requería en forma de un líquido viscoso de color amarillo (102,54 g, 67%). Se confirmaron la estructura y composición del polímero mediante análisis de RMN- ^1H y CET, tal como se describe de manera general a continuación. Se estimó a partir del espectro de RMN que el número medio de grupos acrilato terminales por cada cadena de polímero era de 1,8.

RMN- ^1H (300 MHz: CDCl_3): δ 6,45, d, 2H (alqueno terminal C1; cisoides); δ 6,15, m, 1H (alqueno terminal C2); δ 5,90, d, 2H (alqueno terminal C1; transoides); δ 5,00, m, 2H (metino C4, α -éster); δ 3,90 -4,30, m, 534H (-OCH $_2$ -) (M_n medio estimado a partir del espectro de RMN=30.900).

CET (THF, 1 ml/min, detector de IR): M_n medio (calibración con PMMA)=30.200; polidispersividad=1,15 (distribución monomodal).

Ejemplo 6. (RC 316930)

Síntesis de terpolímero de poli(acrilato 30K de extremo metacrilato funcionalizado



A un reactor de vidrio con camisa de 0,5 l dotado de un agitador mecánico y doble turbina tipo aspa, termoacoplador y condensador de reflujo, se añadió terpolímero de acrilato terminado en dibromo del Ejemplo 4 (156,40 g), DMSO (349,6 g) y 4-metoxifenol (0,051 g). La mezcla se agitó y se calentó a 45°C durante aproximadamente una hora para disolver el polímero, añadiendo seguidamente metacrilato sódico pulverizado (5,60 g, 0,052 moles). Se continuó con el calentamiento y la agitación durante 96 horas adicionales, momento en el que la mezcla de reacción se enfrió a 23°C, se diluyó con diclorometano (750 g) y se filtró para eliminar sólidos insolubles. Se lavó el filtrado con 3x1,0 l de

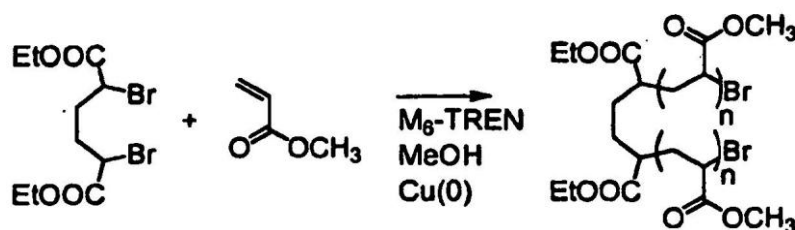
agua utilizando una centrífuga para acelerar la separación de las fases orgánica ya cuosa tras cada lavado. Se secó la fracción orgánica con sulfato de magnesio, se filtró y se eliminó el solvente bajo presión reducida, proporcionando el terpolímero terminado en metacrilato que se requería en forma de un líquido viscoso de color amarillo (88,21 g, 59%). Se confirmaron la estructura y composición del polímero mediante análisis de RMN-¹H y CET, tal como se describe de manera general a continuación. Se estimó a partir del espectro de RMN que el número medio de grupos metacrilato terminales por cada cadena de polímero era de 1,7.

RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 6,15, s, 2H (alqueno terminal C1); δ 5,60, s, 2H (alqueno terminal C1); δ 5,00, m, 2H (metino C4, α-éster); δ 3,90 -4,30, m, 554H (-OCH₂-) (M_n medio estimado a partir del espectro de RMN=32.000).

CET (THF, 1 ml/min, detector de IR): M_n medio (calibración con PMMA)=29.900; polidispersividad=1,13.

Ejemplo 7. (DG 320212-W)

Síntesis de poli(metacrilato de metilo) 9K terminado en dibromo en metanol



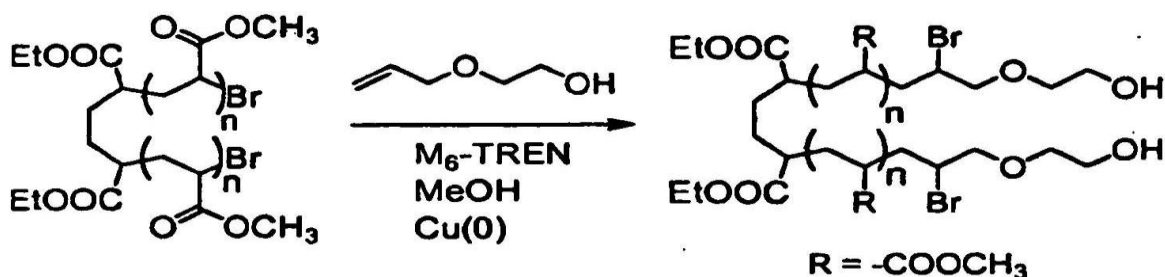
A un reactor de polimerización 3 litros con cámara catalítica externa (dotada tal como se describe en el Ejemplo 1) se añadió metacrilato de metilo (959,90 g, 11,15 moles), metanol (386,3 g) y tris(2-metilaminoetil)amina (2,56 g, 11,11 mmoles). A continuación, se agitó la mezcla de reacción y se enfrió a 3°C y se evacuó a 50 torr durante 45 minutos bajo purga de argón (o hasta el reflujo suave de la reacción en un refrigerador dedo frío de hielo seco). Se rompió el vacío con argón y bajo una ligera presión positiva de argón respecto a la atmósfera, se añadió *meso*-2,5-dibromo-adipato de dietilo (40,00 g, 0,11 moles). La mezcla resultante se agitó y se evacuó a 45 torr durante 20 minutos bajo purga de argón, en cuyo estadio el adipato se había disuelto por completo. El vacío se rompió con argón. La mezcla bajo agitación seguidamente se bombeo a un caudal de 400 ml/minuto por una cámara catalítica externa que contenía un rollo de malla trenzada de cobre de 30x30 de dimensiones 40,6X8,9X0,03 cm. Tras 1,2 horas, se incrementó la temperatura de la camisa a 20°C y se produjo una reacción estable de polimerización durante aproximadamente 2 horas. Durante este periodo, la exoterma de la reacción alcanzó un máximo en 43°C y los picos de absorbancia en 1.637 y 1.621 cm⁻¹ en el espectro de infrarrojos se redujeron, correspondiendo a una conversión de monómero del 85%. La temperatura de la camisa se mantuvo a 25°C. La conversión de monómero se incrementó a 88% durante las siguientes 1,5 horas. Se eliminó una parte de la mezcla de reacción (80,85 g) y se añadió a la mezcla una cantidad adicional de tris(2-etilaminoetil)amina (0,697 g, 3,03 mmoles). Se continuó la reacción durante 4 horas adicionales, momento en el que el consumo de monómero era >98% (solución de polímero en bruto).

Se extrajo una alícuota (96 g) de la solución de polímero y se destilaron los solventes bajo presión reducida (11 torr y 50°C) para aislar el polímero en bruto (69,9 g). Se disolvió la muestra de polímero en diclorometano (208 g) y se filtró bajo presión por un lecho de alúmina neutra (100 gramos) contenida en un filtro de presión de acero inoxidable. La solución filtrada se lavó con agua (3x100 ml), se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (20 g), se filtró y se eliminaron los solventes bajo presión reducida (11 torr y 50°C), proporcionando el polímero terminado en dibromo en forma de un líquido altamente viscoso/semisólido (53,1 g, rendimiento proyectado de 76%). Se confirmó la estructura del polímero mediante análisis espectrales de RMN y de IR.

CET (THF, 1 ml/min, detector de IR): M_n medio (calibración con PMMA)=11.883; polidispersividad=1,11.

Ejemplo 8. (DG 320212)

Síntesis de poli(acrilato de metilo) 9K de extremo hidroxil funcional



5 A la solución de polímero en bruto restante del Ejemplo 6 se añadió una cantidad adicional de tris(2-
 metilaminoetil)amina (0,62 g, 2,7 mmoles) y 2-aliloxietanol (95,8 g, 0,94 moles) y la mezcla se bombeó por la cámara
 catalítica externa durante 12 horas adicionales. La mezcla de reacción se diluyó con THF (3 l) y se filtró dos veces
 por un lecho de alúmina neutra (1 kg). Se enjuagó el lecho de alúmina con THF adicional (1 l), los filtrados
 agrupados se evaporaron bajo presión reducida para eliminar el solvente y el 2-aliloxietanol no reaccionado residual
 y el poli(acrilato de metilo) terminado en dihidroxilo requerido se aisló en forma de un líquido altamente viscoso (700
 g, rendimiento de 63%).

10 Ejemplo comparativo 1.

Síntesis de terpolímero de poli(acrilato de metilo) de extremo acrilato funcionalizado mediante PRTA

15 Se sintetizó un terpolímero terminado en acrilato de etilo, 2-metoxietilo y acrilatos de butilo en las mismas
 proporciones que las indicadas en el Ejemplo 2, mediante el método de polimerización radical por transferencia
 atómica (PRTA) según el método descrito en la patente CA nº 2.540.698 utilizando bromuro cuproso como
 catalizador. Tanto IR como RMN-¹H mostraron que el polímero era estructuralmente similar al producto obtenido en
 el Ejemplo 3. Sin embargo, el análisis de CET indicó una distribución bimodal de pesos moleculares, un componente
 20 de bajo peso molecular, $M_n=20.900$, próximo al valor predicho teóricamente de 20.000 y un componente de peso
 molecular más alto, $M_n=39.800$, en una proporción aproximada de 10/1. Este resultado contrasta con el del Ejemplo
 3, en el que el polímero correspondiente producido mediante PRV-TSE se encontró que presentaba una única
 distribución con $M_n=20.600$ próximo al valor esperado (fig. 14). El resultado sugiere que se forma una cantidad
 reducida aunque significativa de polímero inactivo en el método de PRTA con un catalizador de bromuro cuproso
 25 mediante acoplamiento bimolecular de los radicales activos. Este producto secundario no deseable se encuentra
 ausente en el polímero correspondiente producido mediante PRV-TSE en el Ejemplo 3. La fig. 14 ilustra los
 cromatogramas de CET contrastantes de los terpolímeros de acrilato sintetizados mediante PRTA tal como en la
 patente CA nº 2.540.698 y en el PRV-TSE del Ejemplo 3 (THF, 1 ml/min).

REIVINDICACIONES

1. Método de llevar a cabo la polimerización radical controlada, que comprende:
 5 (a) cargar un recipiente de reacción con una mezcla de:
 por lo menos un monómero; por lo menos un solvente para dicho monómero; por lo menos un compuesto capaz de coordinarse con un metal y por lo menos un iniciador,
 (b) dirigir dicha mezcla de reacción a un caudal sobre una superficie catalítica sólida contenida en una cámara catalítica
 10 externa al recipiente de reacción, comprendiendo dicha superficie catalítica un metal o compuesto metálico capaz de encontrarse en por lo menos dos estados de oxidación,
 (c) realizar un seguimiento de la temperatura de dicho recipiente de reacción dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas,
 (d) ajustar dicho caudal en el caso de que la temperatura se encuentre fuera de dicho intervalo seleccionado de temperaturas, y
 15 (e) permitir que transcurra dicha polimerización hasta alcanzar un nivel deseado de conversión.
2. Método según la reivindicación 1, que comprende además repetir las etapas (b) a (d) hasta alcanzar el nivel deseado de conversión.
- 20 3. Método según la reivindicación 1, que comprende además medir un nivel de conversión de la mezcla de reacción con un aparato de análisis.
4. Método según la reivindicación 1, en el que además el catalizador comprende uno seleccionado de entre el grupo que consiste de: Cu(0); Cu₂S; Cu₂Te; Cu₂Se; Mn; Ni; Pt; Fe; Ru; V; y combinaciones de los mismos.
- 25 5. Método según la reivindicación 1, que comprende además la adición de por lo menos un compuesto de cobre (I) para acelerar la polimerización.
6. Método según la reivindicación 1, en el que la superficie de catalizador comprende además metal cobre o una aleación de metal cobre.
- 30 7. Método según la reivindicación 1, en el que además el catalizador es uno de entre: un alambre, una malla, un tamiz, unas virutas, unos polvos, una gasa, unas escorias, un trozo, unos tubos, un cristal o combinaciones de los mismos.
- 35 8. Método según la reivindicación 1, en el que el método comprende además una polimerización radical viva por transferencia de un solo electrón o una polimerización radical por transferencia atómica o una combinación de una polimerización radical viva por transferencia de un solo electrón y una polimerización radical por transferencia atómica.
- 40 9. Método según la reivindicación 1, que comprende además hacer reaccionar el polímero resultante para formar por lo menos un grupo terminal funcional en dicho polímero.
10. Método según la reivindicación 9, en el que además dicha reacción adicional comprende una reacción de adición de caperuza o una reacción de sustitución.
- 45 11. Método según la reivindicación 10, en el que dicha reacción de adición de caperuza terminal comprende: añadir un agente de adición de caperuza al recipiente, desactivar la reacción, y purificar un producto polimérico con caperuza.
- 50 12. Método según la reivindicación 10, en el que dicha reacción de sustitución comprende: desactivar la reacción, purificar la mezcla de reacción, y sustituir los átomos de halógeno de un intermediario polimérico por un nucleófilo, y purificar un producto polimérico sustituido.
- 55 13. Método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de añadir un monómero secuencial diferente del monómero cargado inicialmente en el recipiente, y reiterar las etapas (b) a (d) hasta alcanzar el nivel deseado de conversión.
- 60 14. Método de llevar a cabo la polimerización radical controlada, que comprende:
 (a) cargar un recipiente de reacción con una mezcla de:
- 65

- por lo menos un monómero; por lo menos un solvente para dicho monómero; por lo menos un compuesto capaz de coordinarse con un metal y por lo menos un iniciador,
- 5 (b) enviar dicha mezcla de reacción a un caudal por como mínimo una cámara de conversión catalítica externa a la mezcla, estando dicha cámara de conversión catalítica separada de dicha mezcla por como mínimo una unidad intercambiadora de calor y sobre una superficie de conversión catalítica, comprendiendo dicha superficie de conversión catalítica un metal o compuesto metálico capaz de encontrarse en por lo menos dos estados de oxidación,
- 10 (c) realizar un seguimiento de la temperatura de dicho recipiente de reacción dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas, y
- (d) mantener la temperatura de la mezcla de reacción mediante el ajuste de dicho caudal por las cámaras catalíticas y unidades intercambiadoras de calor en el caso de que la temperatura se encuentre fuera de dicho intervalo seleccionado de temperaturas.
15. Método de llevar a cabo la polimerización radical controlada, que comprende:
- 15 (a) cargar un recipiente de reacción con una mezcla de como mínimo dos de entre: por lo menos un monómero, por lo menos un solvente para facilitar la desproporción del catalizador, y por lo menos un ligando, (b) enviar dicha mezcla de reacción a un caudal sobre una superficie de conversión catalítica externa a la mezcla, comprendiendo dicha superficie de conversión catalítica un metal o compuesto metálico capaz de encontrarse en por lo menos dos estados de oxidación,
- 20 (c) determinar en qué momento se ha solubilizado un nivel deseado de catalizador en dicha mezcla de reacción y posteriormente incorporar por lo menos un iniciador en la mezcla de reacción,
- (d) realizar un seguimiento de la temperatura de dicho recipiente de reacción dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas,
- 25 (e) ajustar dicho caudal en el caso de que la temperatura se encuentre fuera de dicho intervalo seleccionado de temperaturas, y
- (f) permitir que transcurra dicha polimerización hasta alcanzar el nivel deseado de conversión.
16. Método para obtener una distribución monomodal de pesos moleculares de polímero, que comprende: proporcionar una composición de reacción que sea capaz de desproporcionar un metal o un compuesto metálico, comprendiendo dicha composición:
- 30 por lo menos un monómero; por lo menos un solvente para dicho monómero; por lo menos un ligando, y por lo menos un iniciador, enviar dicha composición a un caudal sobre una superficie de conversión catalítica externa a dicha composición para permitir dicha desproporción,
- 35 (c) realizar un seguimiento de la temperatura de dicho recipiente de reacción dentro de un intervalo seleccionado de temperaturas,
- (d) ajustar dicho caudal en el caso de que la temperatura se encuentre fuera de dicho intervalo seleccionado de temperaturas, y
- 40 (e) permitir que transcurra dicha polimerización hasta alcanzar un nivel deseado de conversión.
17. Aparato para la polimerización radical viva controlada, que comprende: un recipiente de reacción, estando configurado dicho recipiente para alojar un material, presentando dicho recipiente una entrada al recipiente y una salida del recipiente; por lo menos un convertor catalítico, estando dispuesto dicho convertor externamente al recipiente de reacción y presentando una entrada al convertor y una salida del convertor, estando configurado dicho convertor para alojar un catalizador metálico sólido y proporcionando una superficie para que dicho material entre en contacto con dicho catalizador, estando dicho catalizador en comunicación con dicho recipiente de reacción; una bomba para controlar la tasa a la que se bombea dicho material al interior de dicho convertor y se hace contactar con dicho catalizador, y por lo menos un intercambiador de calor, en el que dicho intercambiador de calor se dispone entre dicha salida del convertor y dicha entrada del recipiente de reacción.
- 50
18. Aparato según la reivindicación 17, que comprende además un aparato de análisis en línea configurado en dicha segunda entrada en dicho recipiente de reacción.
- 55
19. Aparato según la reivindicación 17, que comprende además un agitador, estando dispuesto dicho agitador dentro de dicho recipiente de reacción para agitar el material dentro del mismo.
20. Aparato según la reivindicación 17, que comprende además una fuente de gases que presenta una entrada para los gases y una salida para los gases, estando configurados dicha entrada y salida para los gases en el recipiente de reacción para permitir que un gas purgue el recipiente de reacción y el convertor catalítico.
- 60
21. Aparato según la reivindicación 18, que comprende además un condensador configurado para insertarse entre el recipiente de reacción en la salida para los gases con el fin de impedir que escapen materiales del recipiente de reacción.
- 65

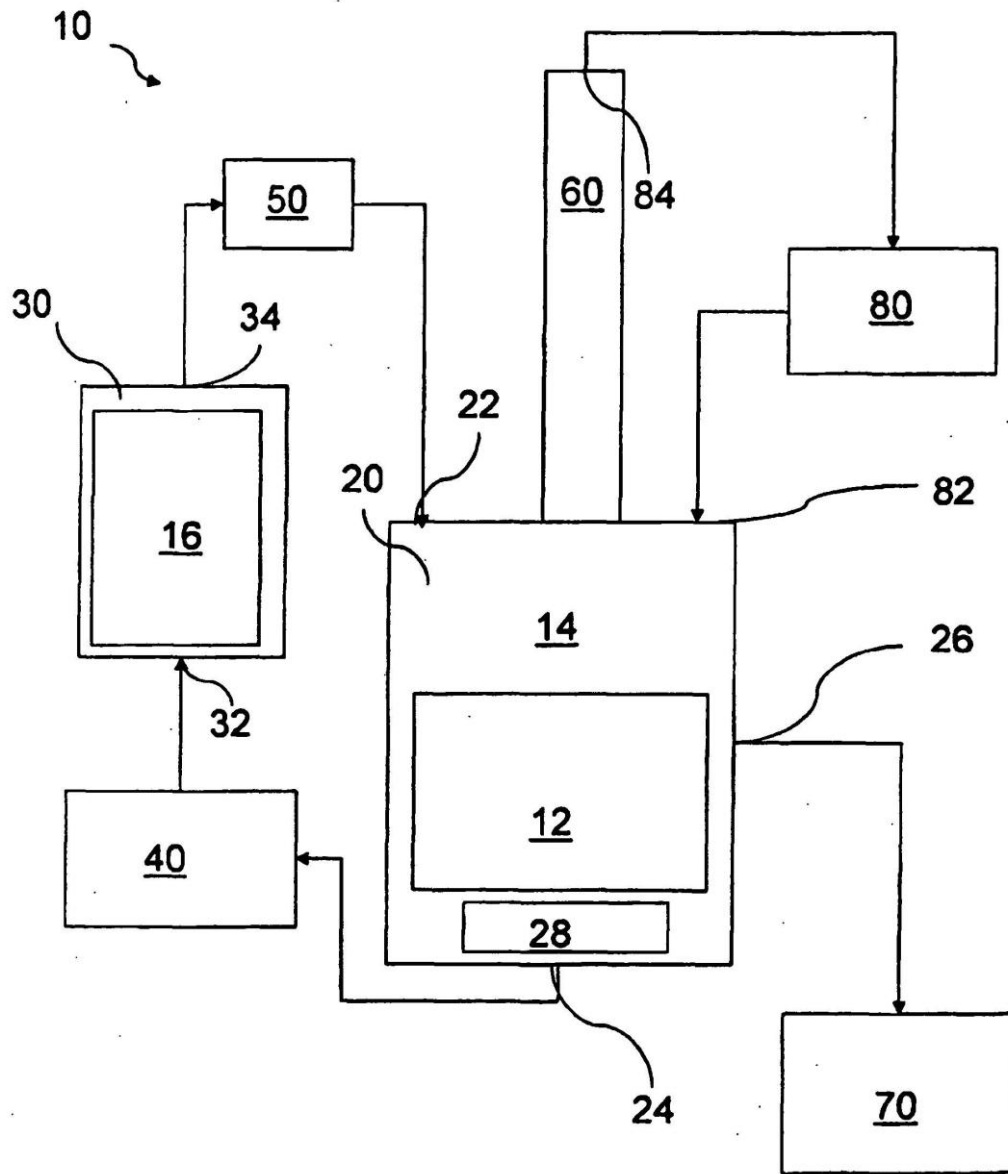


FIG. 1

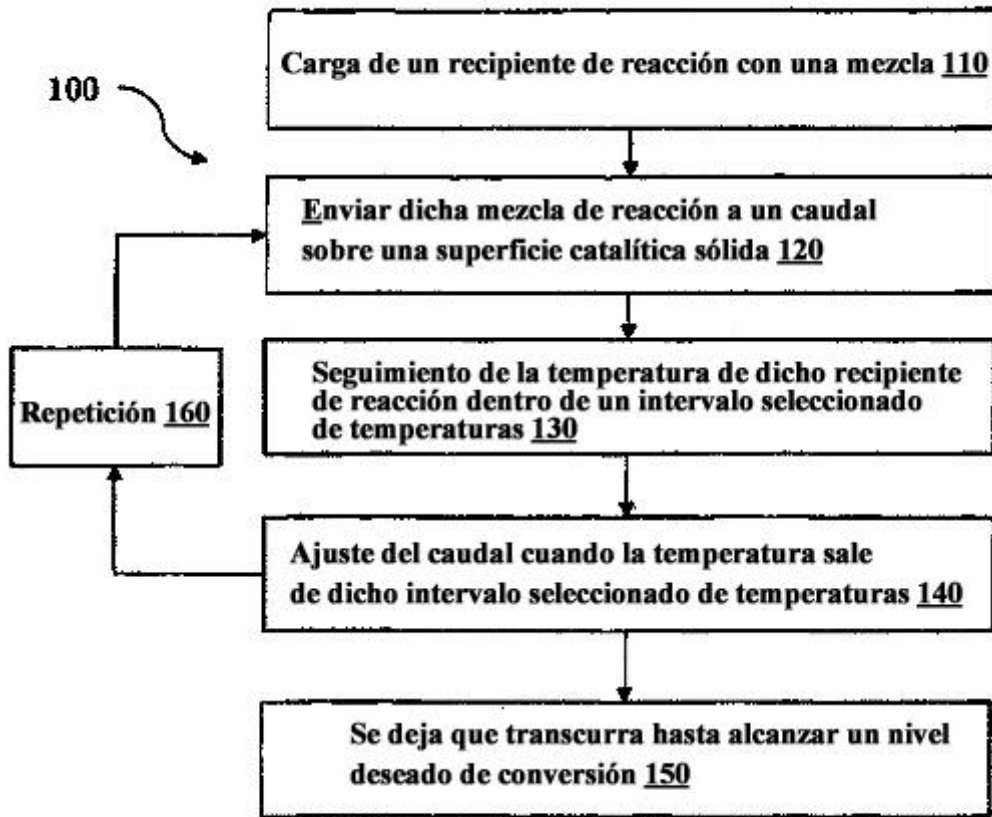


FIG. 2

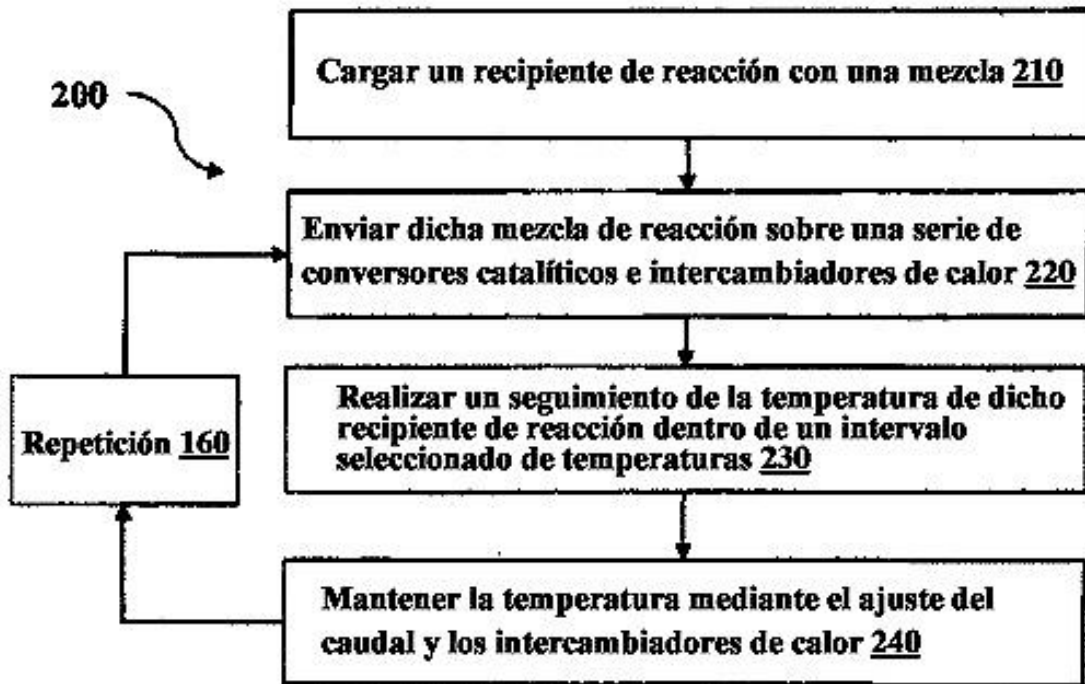


FIG. 3

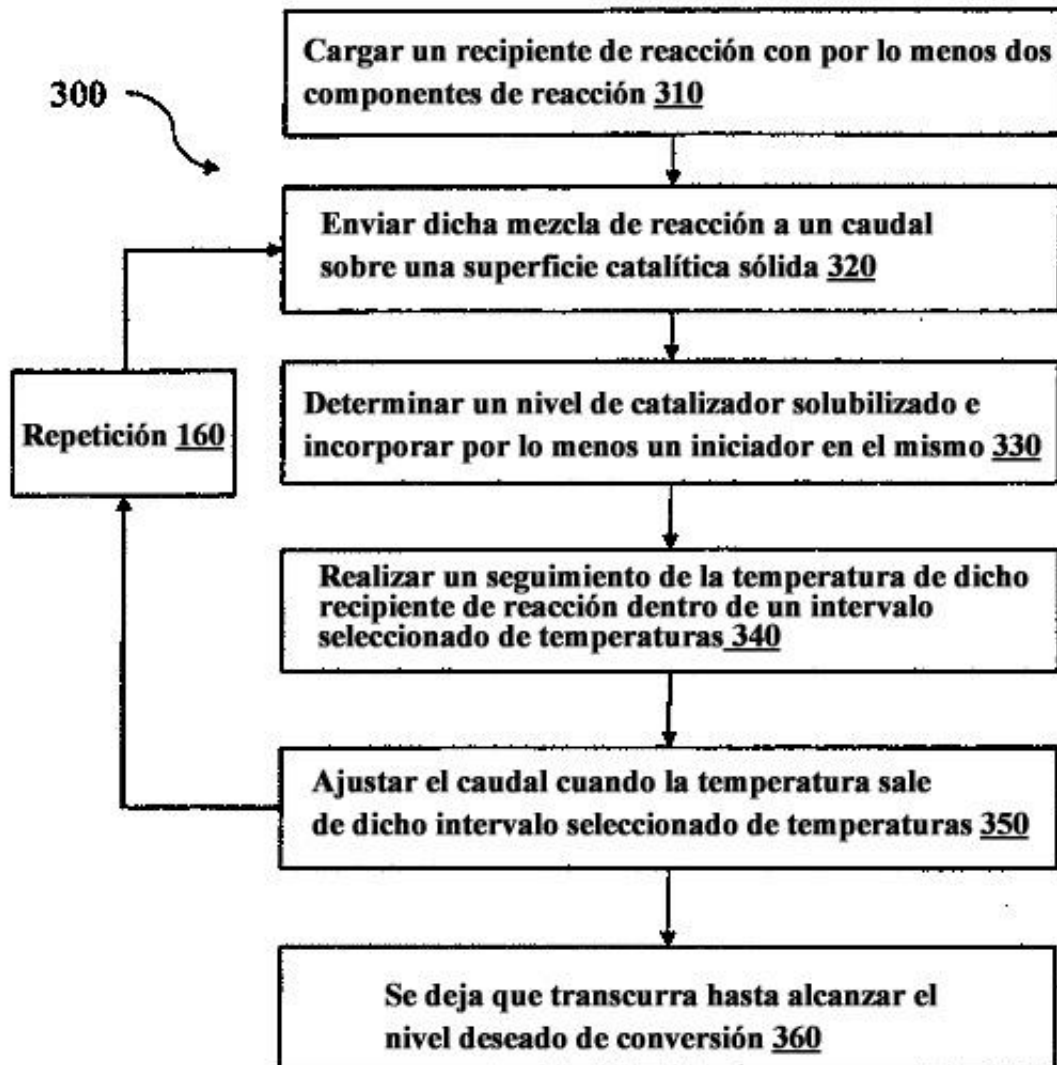


FIG. 4

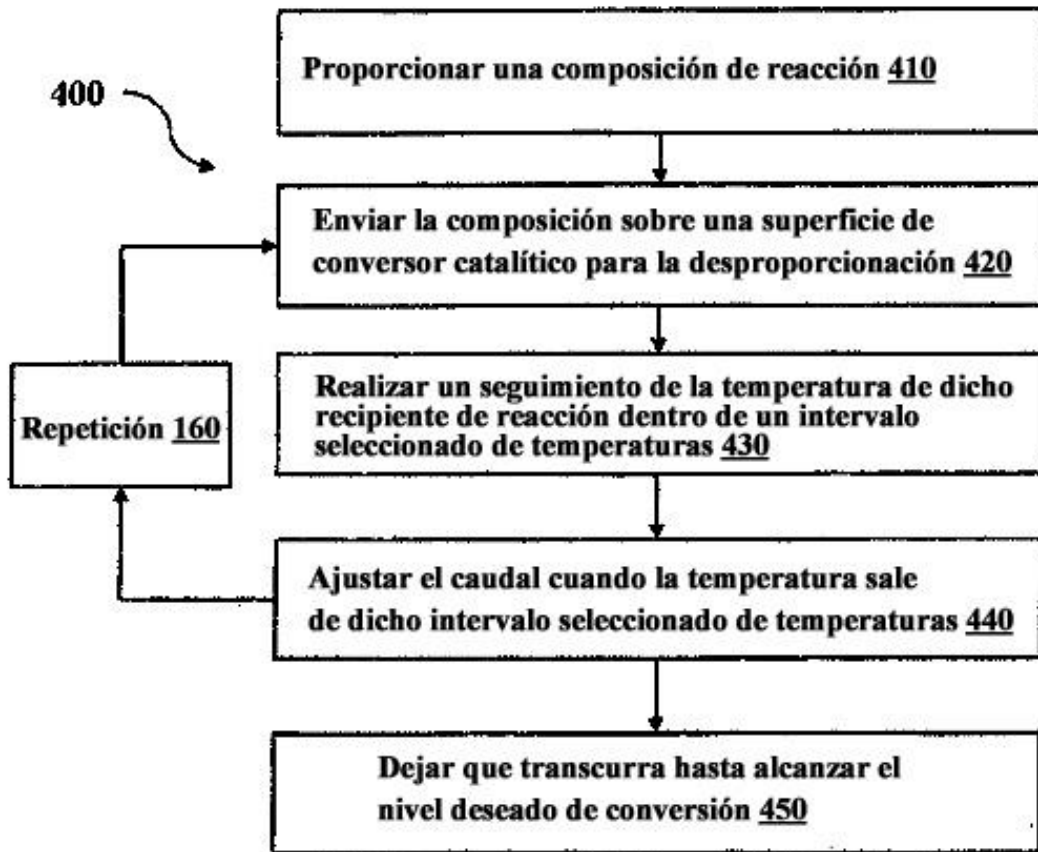


FIG. 5

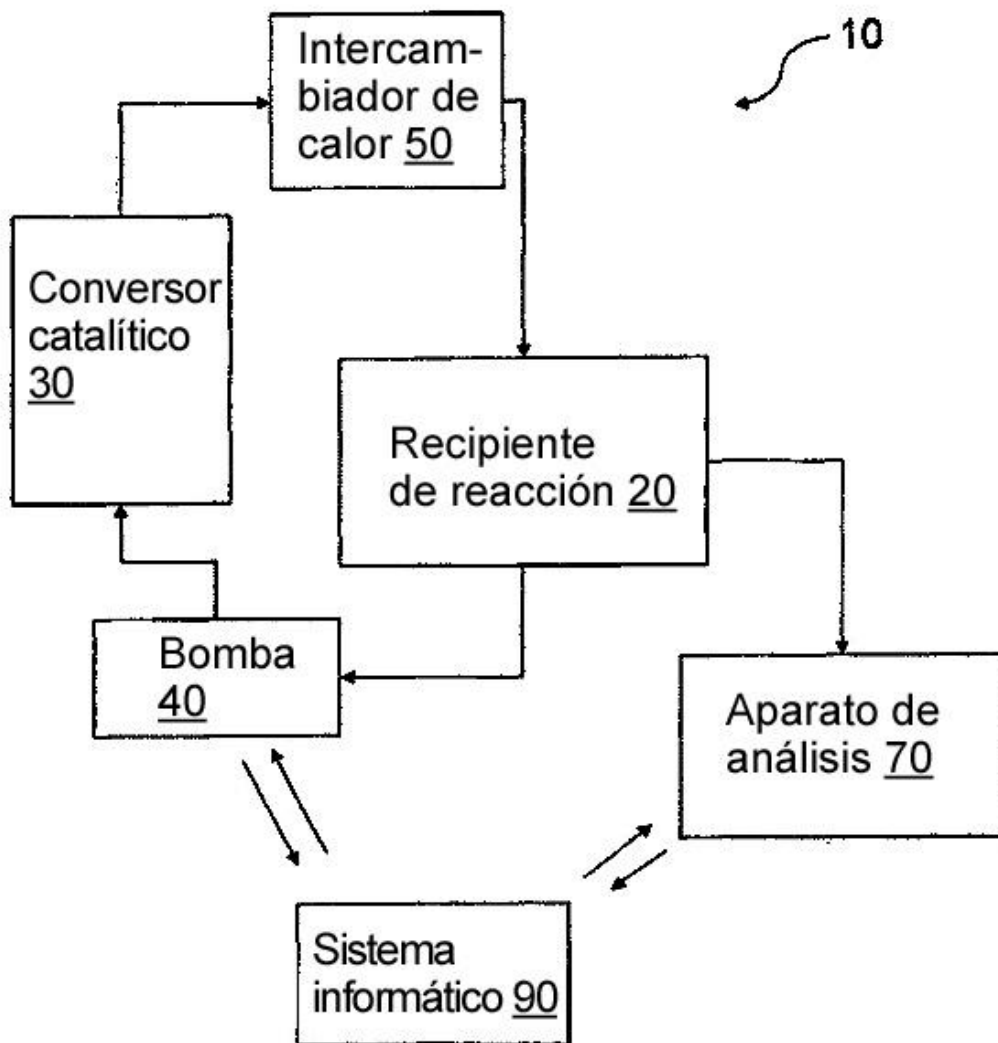


FIG. 6

Mecanismo propuesto de PRV-TSE

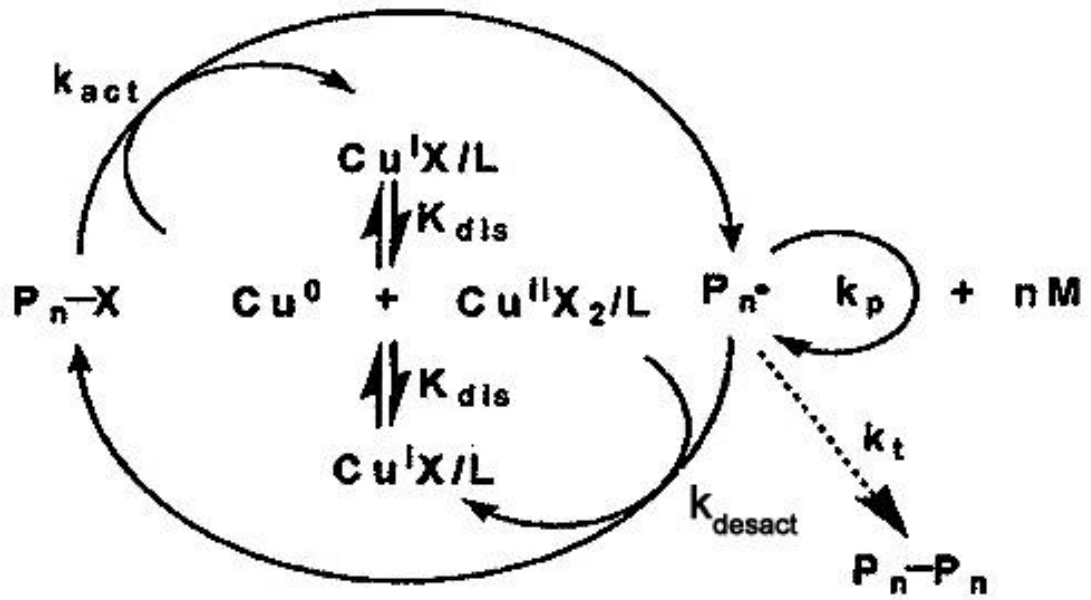


FIG. 7

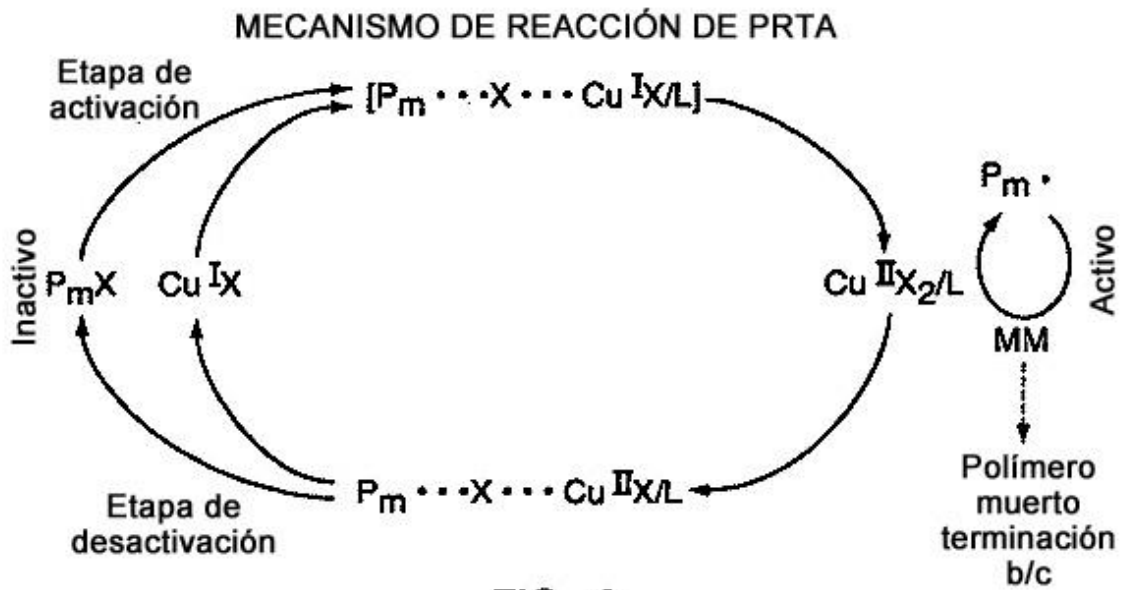


FIG. 8

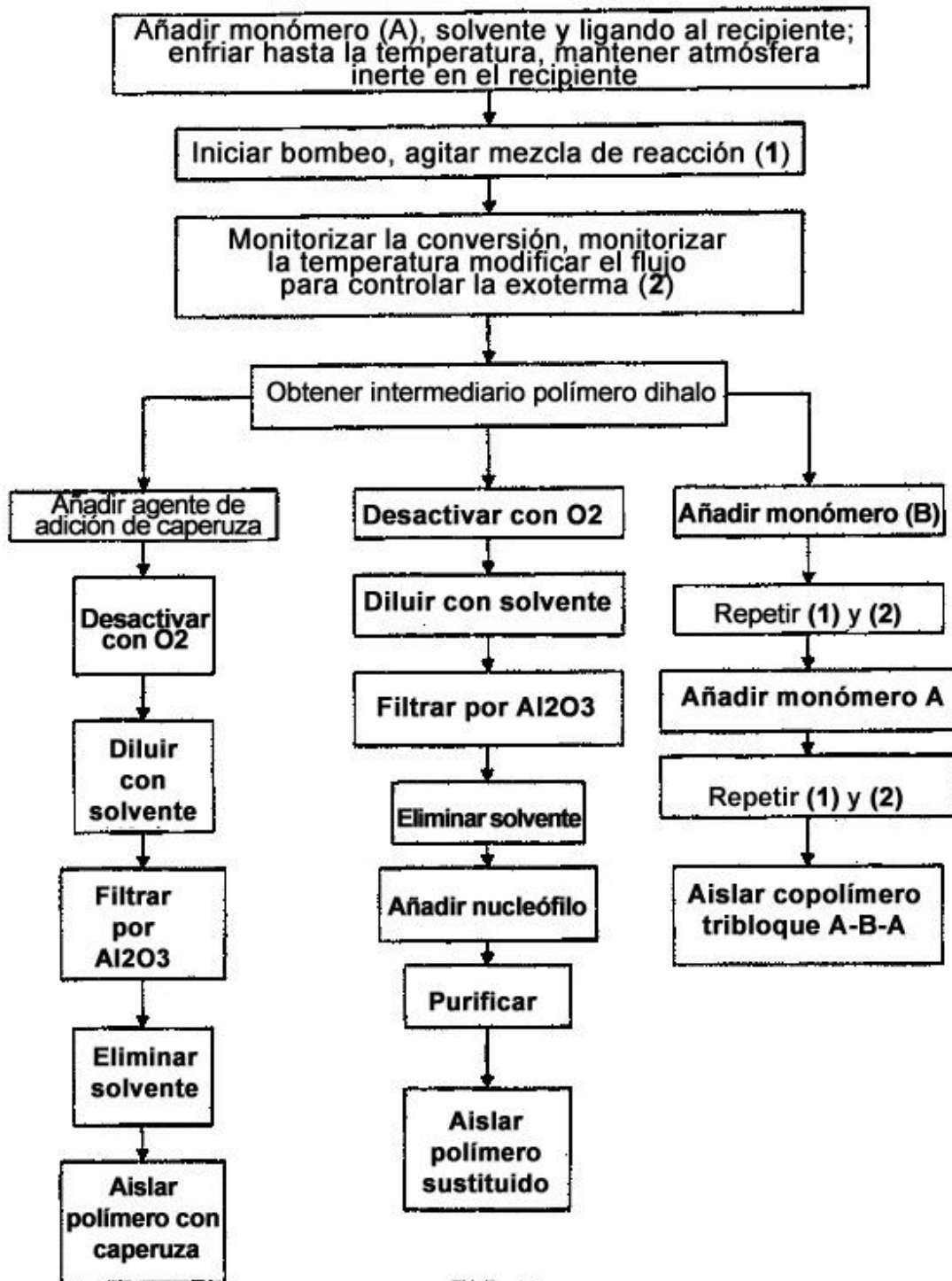


FIG. 9

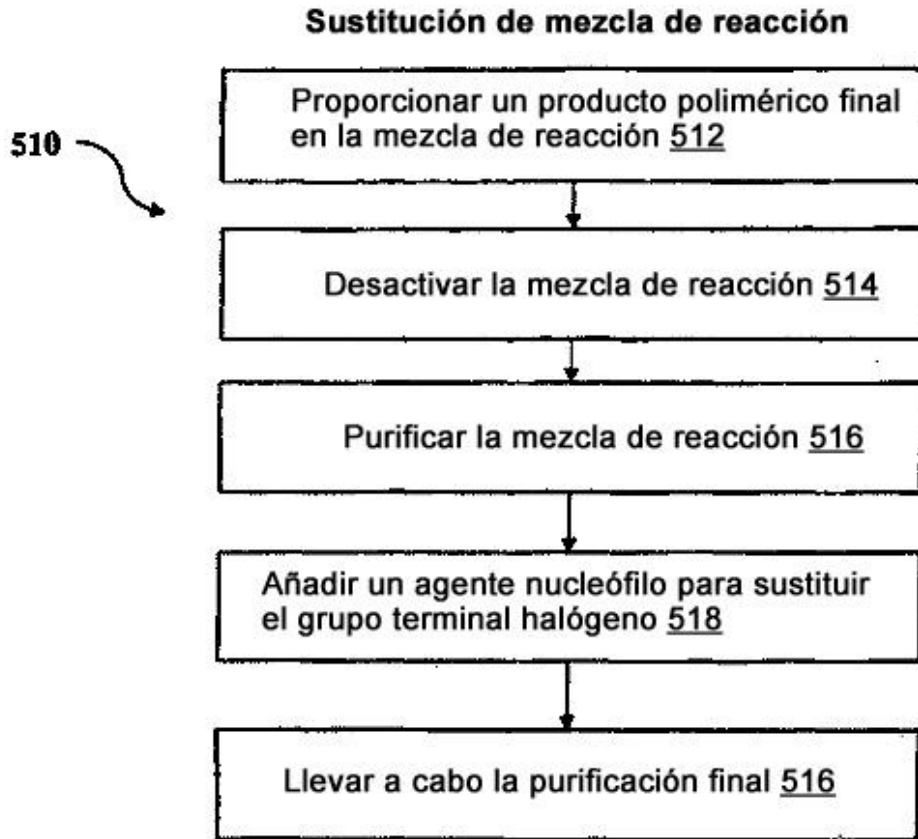


FIG. 10

Adición de caperuza terminal de mezcla de reacción

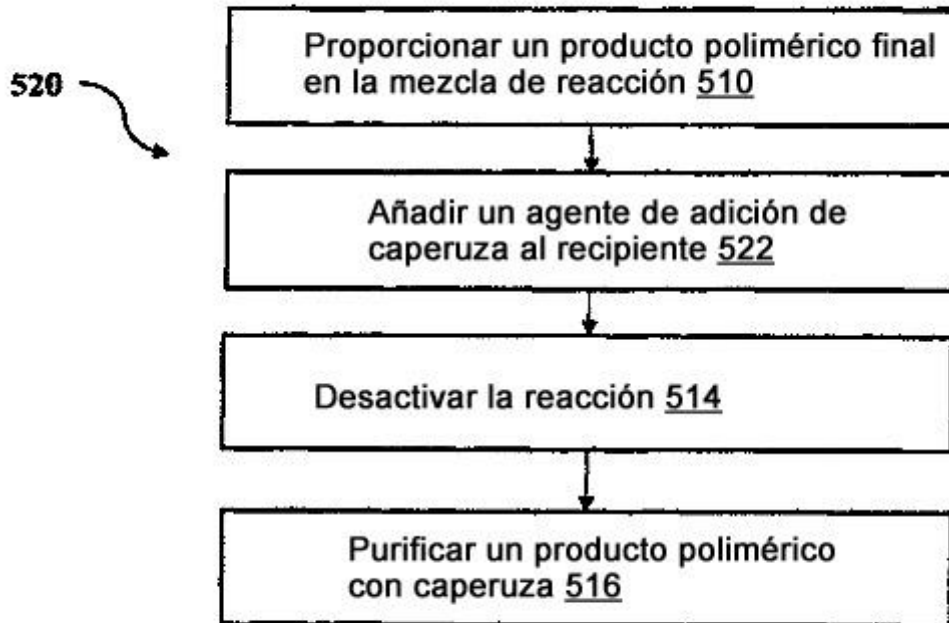


FIG. 11

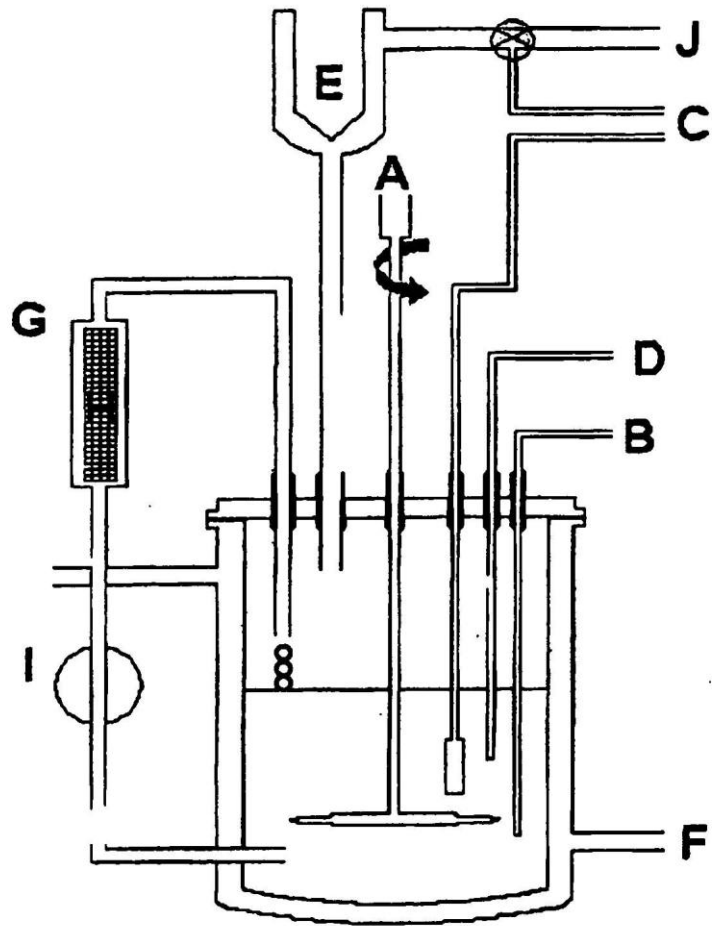


FIG. 12

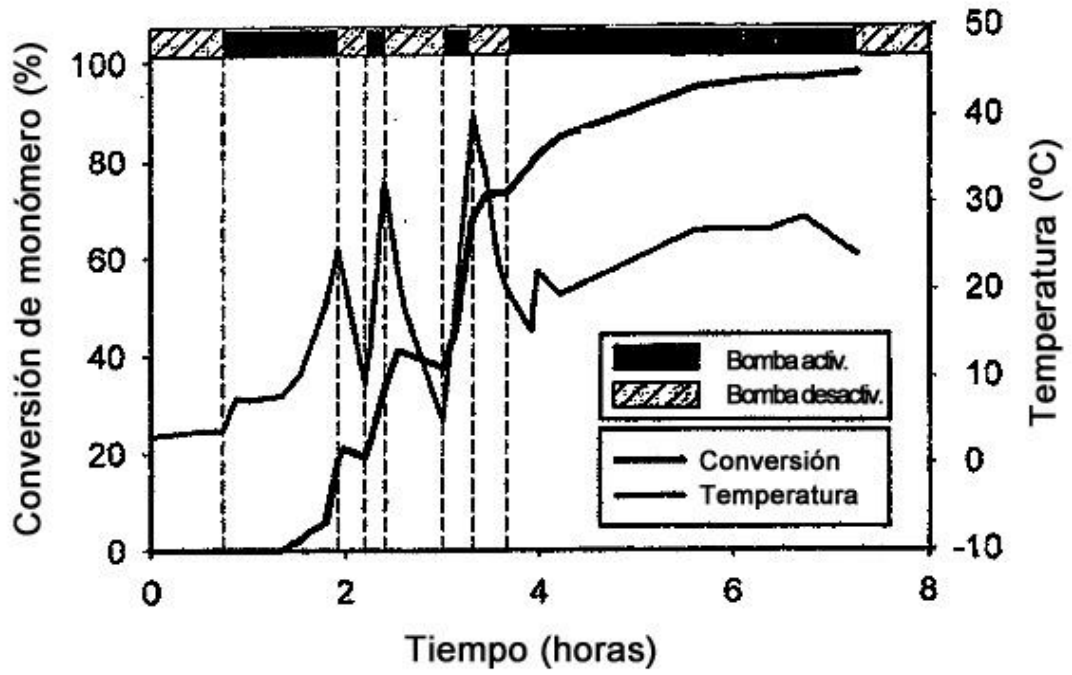


FIG. 13

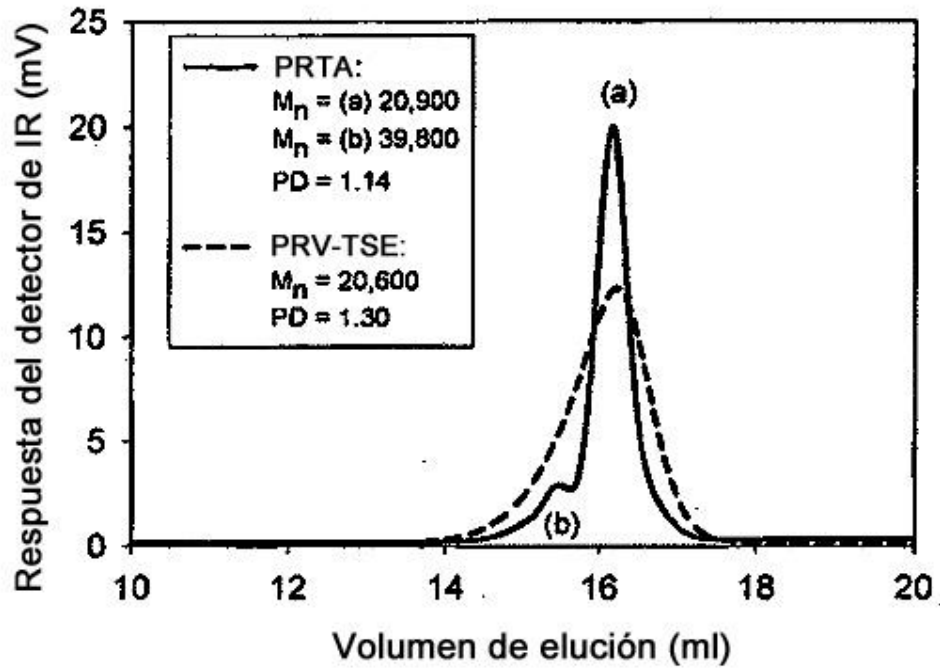


FIG. 14