

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 299 356**

21 Número de solicitud: 200601720

51 Int. Cl.:

C08F 2/04 (2006.01) **C08F 4/80** (2006.01)
C08F 110/00 (2006.01) **C08F 112/00** (2006.01)
C08F 114/00 (2006.01) **C08F 116/00** (2006.01)
C08F 118/00 (2006.01) **C08F 120/00** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **02.06.2006**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2008**

Fecha de la concesión: **10.03.2009**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.04.2009**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **Universidad de Almería**
Edificio Central
Ctra. de Sacramento, s/n
04120 La Cañada de San Urbano, Almería, ES

72 Inventor/es: **Romerosa Nieves, Antonio Manuel y**
Campos Malpartida, Tatiana

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

54 Título: **Procedimiento de polimerización de vinil-derivados en solventes inorgánicos y orgánicos.**

57 Resumen:

Procedimiento de polimerización de vinil-derivados en solventes inorgánicos y orgánicos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización catalizada de vinil derivados preferentemente vinil-arilos, vinil-alquilos, vinil-éteres, vinil-ésteres y vinil-haluros en diferentes condiciones ambientales tales como empleo de aire o atmósfera Inerte, presión próxima a la atmosférica, temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y en todo tipo de solventes, tanto orgánicos como inorgánicos.

ES 2 299 356 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización de vinil-derivados en solventes inorgánicos y orgánicos.

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se enmarca en el campo de la polimerización de olefinas. En particular se relaciona con un procedimiento de polimerización catalizada de vinil derivados preferentemente vinil-arilos, vinil-alquilos, vinil-éteres, vinil-ésteres y vinil-haluros en diferentes condiciones ambientales tales como empleo de aire o atmósfera
10 inerte, presión próxima a la atmosférica, temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y en todo tipo de solventes, tanto orgánicos como inorgánicos.

Estado de la técnica

15 Los vinil-arilos, vinil-alquilos, vinil-éteres, vinil-ésteres y vinil-haluros son especies químicas muy utilizadas en copolimerización dando lugar a polímeros muy interesantes por sus propiedades en un amplio rango de aplicaciones [*Vinyl ether polymer compositions with good dispersibility, ink compositions containing the polymers, and method and apparatus for ink jet printing. Ikegami, Masayuki; Sato, Koichi; Nakazawa, Ikuo; Suda, Shigeru; Tsubaki, Keiichiro. (Canon Inc., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2005), 19 pp. CODEN: JKXXAF JP 2005002193 A2 20050106*].

No obstante, el principal problema es que el número de procesos de homopolimerización en los que participan este tipo de vinil-derivados es reducido. Para subsanar este problema y conseguir que los vinil-derivados participen en procesos de homopolimerización es necesario activarlos mediante un catión, lo que se denomina activación catiónica [*Alicyclic vinyl ether polymers for optical or electronic materials. Hashimoto, Tamotsu; Nagoshi, Takeshi; Kato, Takeshi. (Maruzen Oil Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2005), 11 pp. CODEN: JKXXAF JP 2005113049 A2 20050428 Patent written in Japanese. Application: JP 2003-350677 20031009*], sin embargo los vinil-derivados en vez de implicarse en procesos de homopolimerización se implican en procesos de copolimerización con olefinas deficientes en electrones tales como las vinil-cianidas [*Preparation of perfluoroalkyl vinyl ether monomers and optical plastic materials comprising their copolymers. Hwang, Jin Taek; Kim, Do Yoon; Choi, Jin Sung; Maximov, Boris; Yuminov, Victor Sergeevich; Sokolov, Lev Feodorovich. (Samsung Electronics Co., Ltd., S. Korea). U.S. Pat. Appl. Publ. (2005), 14 pp. CODEN: USXXCO US 2005148800 A1 20050707; Stille, J.K.; Chung, D. C. Macromolecules 1975, 8, 114*], 2-vinilciclopropano-1,1-dicarbonitrilos [*Cho, I; Lee, J.-Y. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1980, 18, 639*], alquil-cianoacrilato [*Cho, I; Lee, J.-Y. Macromolecules 1983, 16, 150*] y alquil-vinil-cetonas [*Cho, I; Lee, J.-Y. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1983, 21, 389*] mediante iniciadores radicálicos.

25 Estas reacciones de copolimerización de vinil-derivados con olefinas deficientes en electrones tienen lugar gracias a un complejo donador-aceptor de electrones que genera las especies iniciadoras de la polimerización como switeriones o tetrametilenos diradicálicos. Las olefinas trisustituidas pobres en electrones como el benzilidenmalonitrilo y el etil-benzilidencianoacetato no homopolimerizan sino que copolimerizan con acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo o metil acrilato a través de iniciadoras radicálicos [*Angelorici, M. M.; Kohn, D. H. J. Appli. Polym. Sci. 1990, 40, 485*].

En el estado de la técnica anterior se han realizado estudios encaminados a obtener homo-poli-vinil-éteres a través de la unión cruzada de vinil-éteres, pero los resultados obtenidos hasta la actualidad no han sido muy prometedores.

45 Sin embargo, sí se ha descrito cómo monómeros bifuncionales con grupos alquil-vinil-eter ricos en electrones y olefinas electrón deficientes tales como el p-(2-viniloxietoxi)benzilidenmalonitrilo, polimerizan bien usando iniciadores radicálicos dando lugar por unión de entrecruzada de cadena (crosslinking) a polivinil-éteres [*Lee, J.-Y. Plym. Bull. 1996, 36, 525*].

50 Por otra parte, el proceso de polimerización catiónica se caracteriza porque el sitio activo consiste en una carga positiva situada en una molécula iniciadora y generalmente este procedimiento de polimerización catiónica sólo es útil para aquellos monómeros que poseen grupos donadores de electrones (isobutileno, alquil-vinil-éteres, actanos de vinilo, etc.).

55 Por otro lado, a pesar de que el posible número de monómeros que pueden ser polimerizados por esta técnica (polimerización catiónica) es grande, más que a través de la activación radicálica por ejemplo, es una técnica poco utilizada ya que se inactiva muy fácilmente, dando lugar a cadenas cortas. Otro problema que presenta el proceso de polimerización catiónica es que los intermedios producidos son muy reactivos y tienden a reaccionar con los monómeros de todas las formas posibles, dando lugar a una gran variabilidad de productos que en definitiva son productos secundarios de la reacción que hacen que el rendimiento final se reduzca y requiere procesos adicionales para purificarlo.

60 Los procesos de activación catiónica se caracterizan porque para llevarse a cabo requieren ácidos próticos y ácidos de Lewis, y a veces co-catalizadores como etanol o agua [*The impact of water on photopolymerization kinetics of methacrylate/vinyl ether hybrid systems. Lin, Yan; Stansbury, Jeffrey W. Department of Chemical and Biological Engineering, University of Colorado, Boulder, CO, USA. Polymers for Advanced Technologies (2005), 16(2-3), 195-199. Publisher. John Wiley & Sons Ltd., CODEN: PADTE5 ISSN: 1042-7147*], lo que introduce más variabilidad en el medio de reacción y por lo tanto en la selectividad de los posibles productos poliméricos obtenidos.

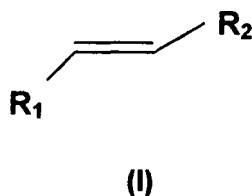
ES 2 299 356 B1

Todas estas características presentan problemas de reacción y tienen como consecuencia que la activación catiónica no sea la forma habitual de obtener polímeros, por lo que la homopolimerización de muchos derivados vinílicos no es posible hacerla de forma adecuada [Paul C. Painter, Michael M. Coleman *Fundamentals of Polymer Science. An introductory text. 2^o edición, 1997, CRC Press LLC; Malcolm P. Stevens *Polymer Chemistry, and Introduction, 3^a edición, 1999, Oxford University Press Inc*].*

Con ánimo de solucionar el problema técnico planteado en la presente invención se ha determinado un procedimiento para polimerizar selectivamente vinil-arilos, vinil-alquilos, vinil-éteres, vinil-ésteres y vinil-haluros, según las condiciones de reacción. Para ello se ha determinado en la presente invención que es necesario utilizar catalizadores adecuados que permitan que las reacciones se puedan realizar en muchos casos al aire, bajo presión atmosférica, a temperaturas cercanas a la ambiente y en todo tipo de solventes, tanto orgánicos (acetona, etanol, etc.) como inorgánicos (agua, etc.). El resultado final que se obtiene utilizando el procedimiento reivindicado en la presente invención son los homo-polímeros de los monómeros utilizados.

15 Descripción de la invención

En primer lugar, la invención tiene por objeto proteger un procedimiento de homopolimerización de vinil-derivados seleccionados del grupo formado por vinil-arilos, vinil-alquilos, vinil-éteres, vinil-ésteres y vinil-haluros, de fórmula general I:

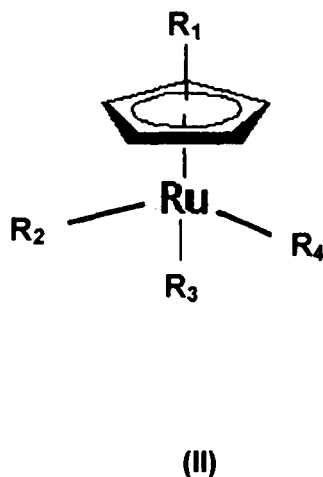


donde

- R₁ se selecciona del grupo formado por -R₃, -R₃-NH₂, -R₃-COOH, -R₃-COO⁻, -R₃-OH, -R₃-COONHCH₃, -R₃-COONHCH₂CH₃, siendo R₃ un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos,
- R₂ se selecciona del grupo formado por -O-R₄, -COOR₄ y haluro, donde R₄ se selecciona del grupo formado por -R₅, -R₅-NH₂, -R₅-COOH, -R₅-COO⁻, -R₅-OH, -R₅-COONHCH₃, -R₅-COONHCH₂CH₃, siendo R₅ un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos.

Que comprende de las siguientes etapas:

- formación de una mezcla de un disolvente y vinil-derivado;
- adición a la mezcla de la etapa a) un catalizador de fórmula general II:



donde:

- Ru es un átomo de rutenio;
- R₁ se selecciona del grupo formado -R₅, -R₅-NH₂, -R₅-COOH, -R₅-COO⁻, -R₅-OH, -R₅-COONHR₆, -R₅-COON(R₆)₂, siendo R₅ y R₆ un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos;

ES 2 299 356 B1

- R₂ representa un carbono insaturado;
 - R₃ representa una fosfina que puede ser tanto no soluble como soluble en agua;
 - 5 - R₄ representa una fosfina soluble en agua.
- c) obtención de homopolímeros impuros;
 - d) precipitación mediante adición de disolvente al producto resultante de la etapa c);
 - 10 e) separación del producto resultante de la etapa d) de las aguas madre mediante filtración;
 - f) obtención de homopolímeros puros; y
 - 15 g) reutilización de forma cíclica de las aguas madre obtenidas tras la etapa e) para nuevos procesos de homopolimerización.

Se entiende por disolvente, cualquier disolvente conocido en el estado de la técnica, preferiblemente del grupo seleccionado por el agua y alcoholes de cadena corta...así como acetona, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano, dioxano, acetato de etilo, tolueno y otros disolventes orgánicos e inorgánicos y la mezcla de los mismos.

Un objeto adicional de la presente invención comprende los polímeros directamente obtenidos por del método de polimerización protegido y descrito en la presente invención.

Es también objeto de la presente invención el uso del procedimiento descrito en la presente invención para la homopolimerización y para la fabricación de homopolímeros de vinil-derivados.

Una ventaja importante de la presente invención es la elevada selectividad de polimerización de los vinil-derivados en función del catalizador y condiciones de reacción tal y como se describen en el procedimiento objeto de la presente invención.

Una ventaja adicional de la presente invención es que el procedimiento objeto de la presente invención se puede llevar a cabo empleando agua como disolvente.

De forma preferida el procedimiento de horno-polimerización de vinil-éteres se lleva a cabo en agua como disolvente.

Descripción detallada de la invención

Un aspecto fundamental de la presente invención es el uso de catalizadores de fórmula general II que presentan una parte fundamental, un átomo de Rutenio. El átomo metálico de rutenio es importante porque presenta una alta actividad catalítica, además se ha observado que esta actividad catalítica es especialmente deseable para la metátesis de olefinas cuando el rutenio se coordina con fosfinas. Se considera una realización preferida de la invención aquellos complejos de rutenio de fórmula II en los que R₃ representa la trifenilfosfina y R₄ representa fosfinas con grupos sulfonato, fosfato, carbonato, amina, amonio, carboxilato, alcohol, aldehídos y sus mezclas. En este contexto mezclas se refiere a fosfinas que poseen dos o más grupos funcionales de los anteriormente citados.

Los grupos representados por R₁ se pueden unir al ciclopentadienilo a través de cualquiera de los átomos de carbono de la estructura aromática. Opcionalmente R₁ puede estar como sustituyente a la vez sobre diferentes carbonos, lo que significa que puede haber 1, 2, 3, 4 o los 5 carbonos del ciclopentadienilo sustituidos. Se considera una realización preferida de la invención aquellos complejos de fórmula I en los que R₁ representa una cadena de átomo de carbono de 1 a 9 existiendo cualquier tipo de enlace entre dichos átomos de carbono y pudiendo existir entre ellos grupos aromáticos con 1, 2 ó 3 anillos.

En el contexto de la presente invención se entiende por carbonos insaturados grupos de fórmula =C=CH-R_n donde R_n representa un grupo alquilo, alqueno, alquino o arilo de hasta 18 carbonos y donde la unión entre el carbono insaturado el átomo de rutenio se hace a través de un doble enlace. En una realización preferida de la invención R_n representa una cadena de átomo de carbono de 1 a 9 existiendo cualquier tipo de enlace entre dichos átomos de carbono y pudiendo existir entre ellos grupos aromáticos con 1, 2 ó 3 anillos.

Como catalizador se pueden emplear los complejos metálicos puros o bien la mezcla estequiométrica de los reactivos necesarios para la síntesis de los complejos metálicos.

Una realización preferida de la presente invención, es que el producto que se obtiene en la etapa d) sea insoluble en agua o disolventes polares, de tal manera que si es insoluble se procede al lavado con agua y etanol para posteriormente secarlo a vacío (homopolímeros de vinil derivados). Si por el contrario si el producto obtenido tras la etapa d) del procedimiento, es soluble en agua o disolventes polares, se procede a disolverlo en dichos disolventes, se eliminan los

ES 2 299 356 B1

restos de metales del catalizador retenidos en los homopolímeros mediante el uso de alúmina, zeolita o gel de sílice y finalmente se realiza una evaporación del disolvente mediante vacío.

5 Según otra realización preferida, el procedimiento se puede realizar al aire y bajo atmósfera inerte de nitrógeno, argón y dióxido de carbono.

Según otra realización preferida, el procedimiento se puede realizar bajo presión atmosférica y en un rango entre 0,5 a 10 atmósferas de presión.

10 Otro aspecto de la presente invención es que el disolvente utilizado en la etapa a) del procedimiento se selecciona del grupo formado por agua, etanol, metanol, acetato de etilo, isopropanol, terbutanol, etilenglicol, diglima, glima, cloroformo, diclorometano, benceno, tolueno, acetona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo y mezclas de los mismos.

15 Según otra realización preferida, las reacciones que se llevan a cabo en el procedimiento se realizan a temperaturas comprendidas entre -60°C a 150°C.

A continuación se presentan ejemplos específicos que sirven para ilustrar la naturaleza de la presente invención. Estos ejemplos se incluyen solamente con fines ilustrativos y no han de ser interpretados como limitaciones a la invención que aquí se reivindica.

Ejemplos de realización

25 En este apartado de la invención se hace referencia a los diferentes procedimientos para la polimerización de vinil-derivados seleccionados del grupo formado por vinil-arilos, vinil-alquilos, vinil-éteres, vinil-ésteres y vinil-haluros de fórmula general I.

30 En los ejemplos descritos a continuación los componentes de los vinil-derivados y complejos, poseen el mismo significado que se les ha dado anteriormente al describir los vinil-derivados, fórmula general I, y los complejos de rutenio de fórmula general II.

35 La polimerización de los vinil-derivados se lleva a cabo en un medio de reacción formado por el mismo compuesto, si es líquido, o el compuesto disuelto en un disolvente o mezcla de disolventes seleccionados entre agua, etanol, metanol, acetato de etilo, isopropanol, terbutanol, etilenglicol, diglima (Bis(2-metoxietil) éter), glima (Glicol dimetil éter) cloroformo, diclorometano, benceno, tolueno, acetona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo. Se prefiere el agua, etanol, acetona y tolueno.

La reacción se puede realizar al aire o bajo atmósfera inerte de nitrógeno, argón y CO₂.

40 Los procedimientos anteriores pueden llevarse a cabo en condiciones de temperatura de entre -60°C a 150°C y entre 0,5 y 10 atmósferas de presión, con o sin agitación. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a un rango de temperaturas de 5°C a 30°C y con presiones entre 0,5 y 2 atmósferas.

45 Ejemplo 1

En un tubo de vidrio de 10 mm de diámetro se añade agua (20 mL), [RuCp(=C=CHPh)(PPh₃)(PTA)] (Cp = ciclo-pentadienilo; PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfadamantano) (30 mg) y etil-vinil-éter (100 mL).

50 La suspensión se agita a 25°C durante 2 horas al aire. El precipitado blanco obtenido se filtra y se seca al aire.

Ejemplo 2

55 En un matraz de balón de 100 mL se añade cloroformo (50 mL), [RuCpCl(PPh₃)₂] (15 mg), PTA (7 mg) y HCCPh (50 μL), (PTA = 1,3,5-triaza-7-fosfadamantano) (330 mg) bajo atmósfera de nitrógeno.

60 La suspensión se agita a 40°C durante 2 horas. Al añadir lentamente 150 mL de 1-Cloro-2-fenil-vinilo, se produce un precipitado blanco el cual se agita durante una hora, se filtra, se lava con cloroformo (10 mL) y se seca al aire.

Ejemplo 3

65 En un matraz de balón de reacción se añade con fuerte agitación acetona (50 mL), [RuCp*Cl(mPTA)₂](CF₃SO₃)₂ (30 mg) (Cp* = Ciclopentadienilo pentametilado; mPTA = metil-1,3,5-triaza-7-fosfadamantano)) y se lleva a 30°C.

Se añade lentamente 1,4-divinil-butano dando lugar a un precipitado blanco, el cual se agita durante una hora, se filtra, se lava con acetona (5 mL) y se seca al aire.

ES 2 299 356 B1

Ejemplo 4

5 En un reactor de 1 litro de capacidad, se añaden $\text{Ru}_2(\text{CO}_3)_3$ (1 g), NaTPPTS ($\text{Na}_3\text{P}(\text{PhSO}_3)_3$) (4430 mg), Cp (865 mg), $\text{HCC}(\text{OCH}_3)$ -naftilo (2000 mg) y 700 mL de etanol bajo atmósfera de argón. Se cierra el reactor y se lleva a reflujo. A las 6 horas se enfría y la suspensión obtenida se filtra.

Sobre la disolución limpia se añaden lentamente 10 L de etil-vinil-éster, dando lugar a la aparición de un precipitado blanco el cual se filtra, se lava con etanol (0.1 mL) y se seca al aire.

10

Ejemplo 5

15 En agua (5 L) a 40°C se disuelve $[\text{Ru}(\text{CpCOOH})(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\text{m-PTA})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (300 mg) (Cp= ciclopentadienilo; mPTA = metil-1,3,5-triaza-7-fosfadamantano) y posteriormente se añaden lentamente 2-amino-etil-vinil-eter. El precipitado blanco obtenido se filtra a las 4 horas, se lava con agua (0,5 L) y acetona (0,3 L) y se seca al aire.

Ejemplo 6

20 En un matraz de balón de reacción de 250 mL se añade con fuerte agitación etanol (50 mL), RuCl_3 (120 mg), ciclopentadienilo (979 mg), $\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_4)\text{Cl}$ (464 mg) y metil-fenilacetileno (1350 mg).

25 La suspensión se mantiene a 50°C durante 3 horas, manteniendo la agitación y bajo atmósfera inerte. La solución obtenida se enfría y sobre ella se añaden butan-vinil-éster, obteniéndose un precipitado blanco que se filtra, se lava con etanol (20 mL) y se seca al aire.

30

35

40

45

50

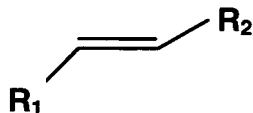
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de homopolimerización de vinil-derivados seleccionados del grupo formado por vinil-arilos, vinil-alquilos, vinil-éteres, vinil-ésteres y vinil-haluros, de fórmula general I:



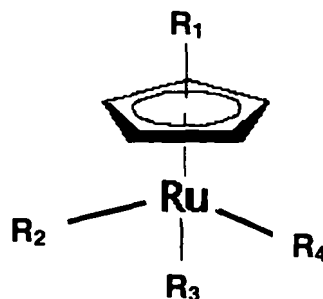
(I)

donde

- R₁ se selecciona del grupo formado por -R₃, -R₃-NH₂, -R₃-COOH, -R₃-COO⁻, -R₃-OH, -R₃-COONHCH₃, -R₃-COONHCH₂CH₃, siendo R₃ un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos,
- R₂ se selecciona del grupo formado por -O-R₄, -COOR₄ y haluro, donde R₄ se selecciona del grupo formado por -R₅, -R₅-NH₂, -R₅-COOH, -R₅-COO⁻, -R₅-OH, -R₅-COONHCH₃, -R₅-COONHCH₂CH₃, siendo R₅ un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos.

caracterizado porque comprende de las siguientes etapas:

- a) formación de una mezcla de un disolvente y vinilderivado;
- b) adición a la mezcla de la etapa a) un catalizador de fórmula general II:



(II)

donde:

- Ru es un átomo de rutenio;
 - R₁ se selecciona del grupo formado -R₅, -R₅-NH₂, -R₅-COOH, -R₅-COO⁻, -R₅-OH, -R₅-COONHR₆, -R₅-COON(R₆)₂, siendo R₅ y R₆ un grupo alquilo o arilo de hasta 18 carbonos;
 - R₂ representa un carbono insaturado;
 - R₃ representa una fosfina que puede ser tanto no soluble como soluble en agua;
 - R₄ representa una fosfina soluble en agua.
- c) obtención de homopolímeros impuros;
 - d) precipitación mediante adición de disolvente al producto resultante de la etapa c);

ES 2 299 356 B1

e) separación del producto resultante de la etapa d) de las aguas madre mediante filtración;

f) obtención de homopolímeros puros; y

5 g) reutilización de forma cíclica de las aguas madre obtenidas tras la etapa e) para nuevos procesos de homopolimerización.

2. Procedimiento de homopolimerización según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto resultante de la etapa d) es insoluble.

10 3. Procedimiento de homopolimerización según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto resultante de la etapa d) es soluble.

15 4. Procedimiento de homopolimerización según la reivindicación 2, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

a) lavado con agua y etanol; y

20 b) secado a vacío.

5. Procedimiento de homopolimerización según la reivindicación 3 **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:

25 a) disolución del homopolímero;

b) eliminación de los metales del catalizador retenidos en el polímero mediante el paso por alúmina, zeolita o gel de sílice; y

30 c) evaporación del disolvente bajo vacío.

6. Procedimiento de homopolimerización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se realiza al aire y bajo atmósfera inerte de nitrógeno, argón y dióxido de carbono.

35 7. Procedimiento de homopolimerización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se realiza bajo presión atmosférica y en un rango entre 0,5 a 10 atmósferas de presión.

40 8. Procedimiento de homopolimerización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el disolvente usado en la etapa a) se selecciona del grupo formado por agua, etanol, metanol, acetato de etilo, isopropanol, terbutanol, etilenglicol, diglima, glima, cloroformo, diclorometano, benceno, tolueno, acetona, tetrahydrofurano, dioxano, acetonitrilo y mezclas de los mismos.

45 9. Procedimiento de homopolimerización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las reacciones se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre -60°C y 150°C.

50

55

60

65

70



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 299 356

② N° de solicitud: 200601720

③ Fecha de presentación de la solicitud: **02.06.2006**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DELFOSE, S. et al. Controlled radical polymerisation catalysed by ruthenium complexes. Variations on Ru-Cp. Polymer Preprints, 2002, Volumen 43, Número 2, páginas 5-6.	1-9
A	SIMAL, F. et al. Atom transfer radical polymerization of vinyl monomers mediated by stable ruthenium-carbene complexes, 1999, Volumen 40, Número 2, páginas 336-337.	1-9
A	SIMAL, F. et al. Kharasch addition and controlled atom transfer radical polymerisation (ATRP) of vinyl monomers catalysed by Grubbs ruthenium-carbene complexes. Tetrahedron Letters, 1999, Volumen 40, páginas 5689-5693.	1-9
A	ES 268143 A1 (HELL SHELL INTERNATIONALE RES) 01.03.1962, todo el documento.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

22.04.2008

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C08F 2/04 (2006.01)

C08F 4/80 (2006.01)

C08F 110/00 (2006.01)

C08F 112/00 (2006.01)

C08F 114/00 (2006.01)

C08F 116/00 (2006.01)

C08F 118/00 (2006.01)

C08F 120/00 (2006.01)