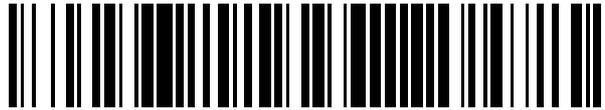


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 517**

51 Int. Cl.:

B01J 13/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010 E 10803086 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2516054**

54 Título: **Procedimiento de elaboración de globos poliméricos que comprenden elementos metálicos**

30 Prioridad:

22.12.2009 FR 0959383

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

28.04.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BALLAND LONGEAU, ALEXIA;
MOREAU, LOUIS;
LEVASSORT, CHRISTIAN y
GUILLOT, LYONEL**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 457 517 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

Procedimiento de elaboración de globos poliméricos que comprenden elementos metálicos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de elaboración de globos poliméricos dopados, opcionalmente porosos, con elementos metálicos, elementos metálicos que están unidos al material constitutivo de dichos globos a través de los llamados enlaces de coordinación, también llamado enlaces dativos, o a través de enlaces iónicos.

10 Cabe precisar que se entiende por globo, tanto en lo anteriormente mencionado como en lo sucesivo, una esfera o un objeto sustancialmente esférico que presenta una cavidad interna delimitada por una pared polimérica que confiere la forma a dicho globo o a dicho objeto.

15 Cabe precisar que se entiende por bola, tanto en lo anteriormente mencionado como en lo sucesivo, una esfera sólida o un objeto sólido sustancialmente esférico.

20 El procedimiento de la invención permite, en particular, la fabricación de globos, en particular, microglobos (es decir, globos que presentan un diámetro (el diámetro exterior de los globos) de entre unos pocos cientos de micrómetros y varios milímetros) que presentan una pared porosa y cuyo material constitutivo comprende elementos metálicos unidos a través de enlaces de coordinación o iónicos a los grupos de este material que presenta características geométricas controladas.

25 Los globos obtenidos encuentran su aplicación en la realización de dianas o de elementos de diana para el estudio de las interacciones láser/plasma, de la física del plasma y, más generalmente, para el estudio de la fusión termonuclear por confinamiento inercial.

Estado de la técnica anterior

30 Es posible fabricar globos poliméricos dopados o bolas poliméricas dopadas con elementos metálicos y esto, hasta ahora, se realiza de acuerdo con dos importantes rutas de síntesis.

35 De acuerdo con una primera ruta, los globos o las bolas poliméricas previamente sintetizadas se sumergen en una solución que comprende el elemento metálico, elemento metálico que difunde, por impregnación física, a través de la pared del balón con el fin de ocupar la cavidad central del microglobo o a través de la pared de la bola con el fin de ocupar la porosidad de esta última. Al final de esta impregnación física, los globos presentan por tanto un exceso de elemento metálico en la cavidad central en relación con la cantidad de elemento metálico presente en la pared o un exceso de elemento metálico en ciertas zonas de las bolas y con la imposibilidad de controlar la cantidad de este elemento metálico dentro de dicha pared o de dichas bolas.

40 Con el fin de eliminar el exceso de elemento metálico en la cavidad central de los globos, una solución consiste en someter a los globos así dopados a una etapa de lavado con un disolvente capaz de intercambiarse con el que está presente en la cavidad central y evacuar así, de manera concomitante, el elemento metálico presente en dicha cavidad. Sin embargo, esta etapa de lavado no es discriminatoria y eliminará igualmente una gran parte o incluso la totalidad del elemento metálico presente en el interior de la pared de los globos.

Los mismos problemas se plantean en el caso de las bolas, cuando se trata de evaluar el exceso de elemento metálico en ciertas zonas porosas de las bolas.

50 Por consiguiente, es muy difícil proceder al dopaje con elementos metálicos de globos o bolas sintetizados previamente y con un control de la tasa de dopaje de estos últimos.

55 El documento de BAYRAMOGLU G. y cols., «Immobilization of urease via adsorption onto l-histidine-Ni(II) complexed poly(HEMA MAH) microspheres: Preparation and characterization», PROCESS BIOCHEMISTRY, vol. 40, n.º 11, páginas 3505-3513, describe un procedimiento de elaboración de microesferas de poli(HEMA-MAH) dopadas con Ni que comprende las etapas siguientes: a) una etapa de formación de microesferas de poli(HEMA-MAH) por polimerización en tolueno que contiene AIBN, HEMA y MAH; b) una etapa de puesta en contacto de dichas microesferas de poli(HEMA-MAH) con una solución que contiene Ni. Este documento también da a conocer que la etapa a) de este procedimiento se pone en práctica mediante la siguiente secuencia de operaciones: 1) la formación de gotas de líquido con una fase de tolueno; 2) la puesta en emulsión en una fase acuosa de las gotas así formadas y 3) la polimerización de los monómeros HEMA y MAH, por medio de la cual se obtienen las microesferas de poli(HEMA-MAH).

65 Con el fin de superar los inconvenientes mencionados anteriormente, ciertos autores han explorado una segunda ruta de síntesis, en lo que respecta a la fabricación de globos, la cual consiste en un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de mecanización de semicarcasas en un bloque de espuma, siendo susceptibles las semicarcasas, desde un punto de vista geométrico, de ser unidas entre sí mediante unión por adhesivo con el fin de formar un globo;

5

- una etapa de impregnación de las semicarcasas con una solución que comprende una sal metálica;

- una etapa de secado de las semicarcasas así impregnadas, por medio de la cual se produce un depósito de sal metálica en el polímero constitutivo de las semicarcasas;

10

- una etapa de unión por adhesivo de las semicarcasas con el fin de formar un globo.

Sin embargo, la puesta en práctica de esta ruta de síntesis resulta compleja y resulta difícil obtener mediante los mismos globos que presenten una buena esfericidad.

15

Por lo tanto, las rutas de síntesis de globos dopados o de bolas dopadas con elementos metálicos de la técnica anterior adolecen de uno o varios de los siguientes inconvenientes:

*en cuanto al primer método explicado anteriormente:

20

- la incapacidad de controlar la tasa de dopaje con elementos metálicos en las paredes constitutivas de los globos o de las bolas;

25

- la acumulación de elementos metálicos en la cavidad central de los globos o en la porosidad de las bolas, cuya única vía de eliminación es mediante lavado, que está acompañado inevitablemente de la eliminación del elemento metálico de las paredes constitutivas de los globos o de las bolas; y

*en cuanto al segundo método explicado anteriormente:

30

*una fabricación muy compleja cuando se trata de fabricar globos por mecanización de semicarcasas y montaje de estas últimas.

Por consiguiente, los inventores se han fijado el objetivo de dar a conocer un procedimiento de elaboración de globos poliméricos dopados que no presente los inconvenientes mencionados anteriormente.

35

Explicación de la invención

Así pues, la invención se refiere, de acuerdo con un primer objeto, a un procedimiento de elaboración de globos poliméricos dopados con al menos un elemento metálico, que comprende las siguientes etapas:

40

a) una etapa de formación de globos poliméricos mediante polimerización, en una fase orgánica que comprende un iniciador de la polimerización, de al menos un monómero etilénico que comprende al menos un ligando quelante de al menos un elemento metálico;

45

b) una etapa de puesta en contacto de dichos globos poliméricos con una solución que comprende al menos un elemento metálico.

Antes de entrar con más detalle en la descripción de esta invención, se proponen las siguientes definiciones.

50

Por monómero etilénico que comprende al menos un ligando quelante de al menos un elemento metálico se entiende convencionalmente un monómero portador de un doble enlace carbono-carbono que comprende al menos un grupo pendiente capaz de complejar al menos un elemento metálico, lo que significa, en otras palabras, que el elemento metálico es capaz de unirse a dicho grupo pendiente a través de un enlace de coordinación compartiendo un par de electrones libre o a través de un enlace iónico compartiendo una carga negativa portada por dicho grupo pendiente con el elemento metálico que se desee fijar.

55

Por elemento metálico se entiende convencionalmente un elemento que pertenece a la categoría de los elementos alcalinos, los elementos alcalinotérreos, los elementos de transición, los elementos lantánidos, los elementos actínidos o elementos elegidos entre Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi y Po.

60

Este innovador procedimiento de elaboración de globos poliméricos dopado con elementos metálicos conlleva las siguientes ventajas:

65

- permite la incorporación, en las paredes de los globos, de una amplia diversidad de elementos metálicos, debido a que la unión entre los elementos metálicos y el material polimérico constitutivo de las paredes de los globos se efectúa mediante un simple enlace de coordinación o enlace iónico gracias a la selección del monómero antes

mencionado;

- permite la introducción de un determinado nivel de elemento metálico, pudiendo ajustarse dicho nivel variando la cantidad de monómeros antes mencionados que se utiliza durante la etapa de polimerización;

5 - permite una localización específica de los elementos metálicos en la pared de los globos, mediante la distribución de estos elementos de manera homogénea o por zonas variando la distribución del metal (por ejemplo, variando el tiempo de contacto o la profundidad de inmersión en la solución metálica);

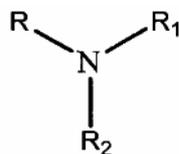
10 - permite una localización exclusiva de los elementos metálicos en la pared de los globos y no en la cavidad central mediante la localización de los monómeros antes mencionados, siendo posible eliminar de la cavidad central de los globos los elementos metálicos posiblemente presentes mediante operaciones de lavado que no afectarán a la cantidad de elementos metálicos en las paredes de los globos, ya que estos últimos están unidos de manera estable mediante enlaces de coordinación y/o iónicos gracias a los monómeros antes mencionados;

15 - es fácilmente reproducible, especialmente en lo que se refiere al nivel de los elementos metálicos presentes en las paredes de los globos, ya que este nivel está ligado exclusivamente a la cantidad de monómeros específicos polimerizados para entrar en la constitución de las paredes de los globos.

20 Como se mencionó anteriormente, el procedimiento de la invención comprende, en primer lugar, una primera etapa de formación de globos poliméricos mediante polimerización, en una fase orgánica que comprende al menos un iniciador de la polimerización, de al menos un monómero etilénico que comprende al menos un ligando quelante de al menos un elemento metálico.

25 De acuerdo con la invención, los monómeros que comprenden grupos susceptibles de formar ligandos quelantes son, ventajosamente, monómeros que comprenden al menos un grupo portador de un par de electrones libre, en particular un grupo amina, y/o al menos un grupo cargado negativamente, en particular un grupo carboxilato. Los monómeros ventajosos pueden comprender al mismo tiempo al menos un grupo amina y al menos un grupo carboxilato, pudiendo provenir estos dos tipos de grupos de un resto de aminoácido, siendo la ventaja de tales
30 monómeros que permiten fijar la práctica totalidad de los elementos metálicos de la tabla periódica.

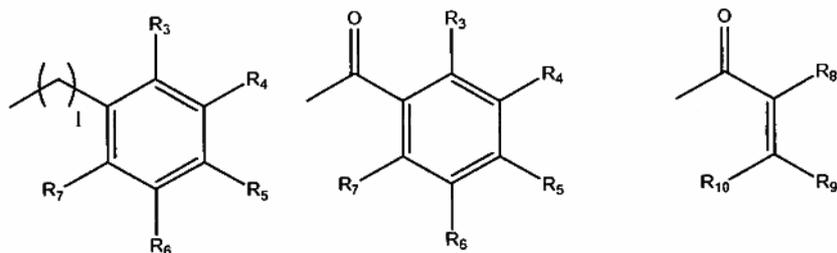
Más específicamente, los monómeros que se pueden usar en el procedimiento de la invención pueden ajustarse a la fórmula (I) siguiente:



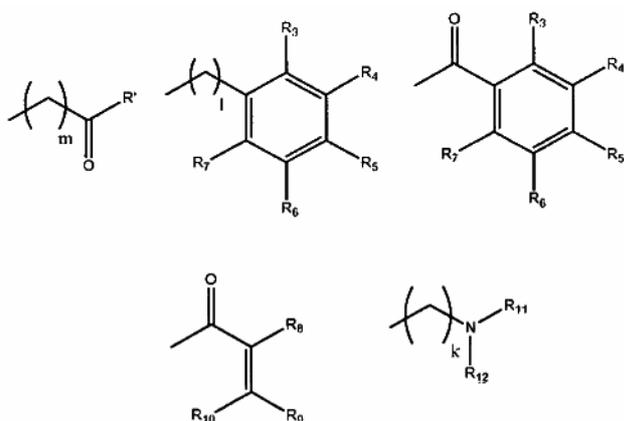
(I)

35 en la cual:

40 - R representa un grupo elegido entre los grupos de las fórmulas siguientes:



- R₁ y R₂ representan, independientemente, H, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo de las fórmulas siguientes:



correspondiendo R_{11} y R_{12} , independientemente, a grupos que se ajustan a la misma definición que R_1 y R_2 dada anteriormente;

- 5 - R' es un grupo OR_{13} o amina;
- 10 - R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o selenio en dichos grupos, con la condición de que al menos uno de R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 represente un grupo etilénico;
- 15 - R_8, R_9 y R_{10} representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o selenio en dichos grupos;
- 20 - R_{13} representa H, un metal, tal como un metal alcalino, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o un grupo alquilarilo, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo opcionalmente perfluorados, y pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, azufre y/o selenio en dichos grupos;
- k, l y m son números enteros comprendidos entre 0 y 20;
- 25 y las sales de los mismos.

Antes de entrar con más detalle en la descripción de los monómeros antes mencionados, se proponen las siguientes definiciones.

- 30 Por grupo alquilo se entiende, en general, tanto en lo anteriormente mencionado como en lo sucesivo, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende entre 1 y 20 átomos de carbono o cíclico que comprende entre 3 y 20 átomos de carbono. A título de ejemplo, se pueden citar los grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, n-dodecanilo, i-butilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo.
- 35 Por grupo arilo se entiende, en general, tanto en lo anteriormente mencionado como en lo sucesivo, un grupo arilo que comprende entre 6 y 20 átomos de carbono. A título de ejemplo, se pueden citar el grupo bencilo, naftilo, bifenilo.
- 40 Por grupo alquilarilo se entiende, en general, tanto en lo anteriormente mencionado como en lo sucesivo, un grupo arilo con la misma definición que la dada anteriormente, estando sustituido dicho grupo por al menos un grupo alquilo con una definición idéntica a la dada anteriormente.
- 45 Por grupo -O-alquilo, -O-arilo, se entiende un grupo alquilo o un grupo arilo, conformes a la misma definición que la dada anteriormente, estando el grupo alquilo o arilo, en este caso, unido a otra parte del monómero a través de un átomo de oxígeno.
- Por grupo perfluorado se entiende un grupo en el cual todos los átomos de hidrógeno están sustituidos por átomos de flúor.
- 50 Cuando se especifica que es posible intercalar uno o más átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o se selenio en dichos grupos (es decir, grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo), esto significa, en otras palabra, que

un átomo de carbono es reemplazado por un grupo -O-, -S-, -N o -Se-.

Por grupo etilénico se entiende un grupo carbonado que comprende dos átomos de carbono unidos a través de un doble enlace, siendo este grupo polimerizable a través de una ruta con radicales. Un grupo etilénico particular es un grupo vinilo $\text{CH}_2=\text{CH}-$, (alquil)acrilato, tal como un grupo (met)acrilato.

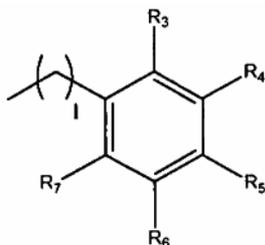
Por grupo acilo se entiende un grupo $-\text{CO}-$ alquilo, ajustándose el grupo alquilo a la misma definición que la dada anteriormente.

10 Por sal se entienden los compuestos de estructura iónica. Por ejemplo, se pueden citar las sales de carboxilatos metálicos, cuando R' corresponde a OR_{13} siendo R_{13} un metal. En este escenario, por metal se entiende convencionalmente un metal monovalente, tal como un metal alcalino, como Na, K.

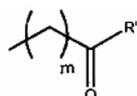
15 Por elemento metálico se entiende, por ejemplo, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un metal de transición, un lantánido, un actínido, así como los elementos Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi y Po.

En particular, el elemento metálico es ventajosamente un lantánido, tal como el iterbio.

20 Cabe precisar que los índices k, l, m representan el número de repeticiones de la unidad expresada entre paréntesis, pudiendo variar este número entre 0 y 20. Los monómeros particulares pueden ser aquellos para los cuales R es un grupo de fórmula:

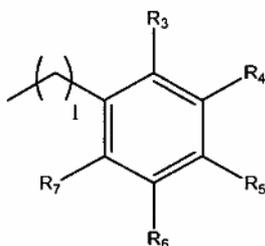


25 y al menos uno de R_1 y R_2 es un grupo de fórmula:

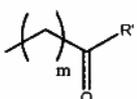


30 teniendo R_3 a R_7 , R' , l y m los mismos significados que los explicados anteriormente, siempre a condición de que al menos uno de R_3 a R_7 represente un grupo etilénico.

Más en particular, los monómeros de acuerdo con la definición dada anteriormente son monómeros en los que R es un grupo de fórmula:

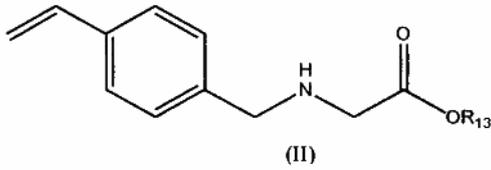


35 R_1 es un grupo de fórmula:



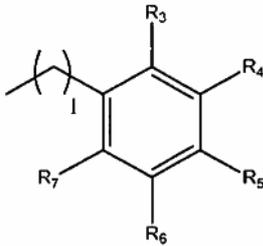
40 y R_2 es un átomo de hidrógeno, teniendo l y m, R_3 a R_7 y R' los mismos significados que los dados anteriormente, a condición de que al menos uno de R_3 a R_7 represente un grupo etilénico. En particular, l y m pueden ser iguales a 1.

Un monómero particular de este tipo se ajusta a la fórmula (II) siguiente:



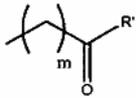
5 representando R_{13} , en particular, H, un metal tal como un metal alcalino (como Na, K) o un grupo alquilo, tal como un grupo etilo.

Otro grupo de monómeros que entran en el ámbito de la definición de los monómeros de fórmula (I) corresponde a los monómeros en los cuales R es un grupo de fórmula:



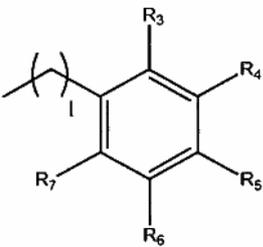
10

R_1 es un grupo de fórmula:



15

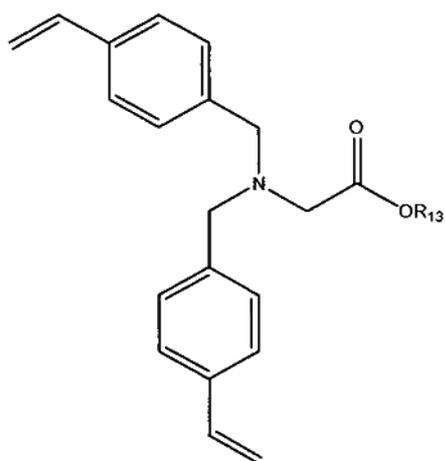
y R_2 es un grupo de fórmula:



20

teniendo l y m, R_3 a R_7 y R' los mismos significados que los dados anteriormente, a condición de que al menos uno de R_3 a R_7 represente un grupo etilénico. En particular, l y m pueden ser iguales a 1.

Un monómero particular de este tipo se ajusta a la fórmula (III) siguiente:



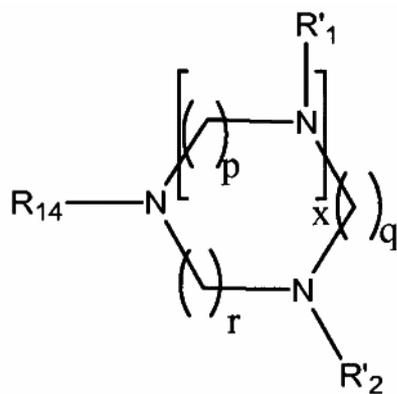
(III)

representando R₁₃, en particular, H, un metal (tal como un metal alcalino como Na, K) o un grupo alquilo, tal como un grupo etilo.

5 Otros monómeros que se pueden utilizar de manera ventajosa en el procedimiento de la invención pueden ser monómeros que incluyan una amina cíclica que comprenda al menos dos átomos de nitrógeno.

Los monómeros particulares de este tipo se ajustan a la fórmula siguiente (IV):

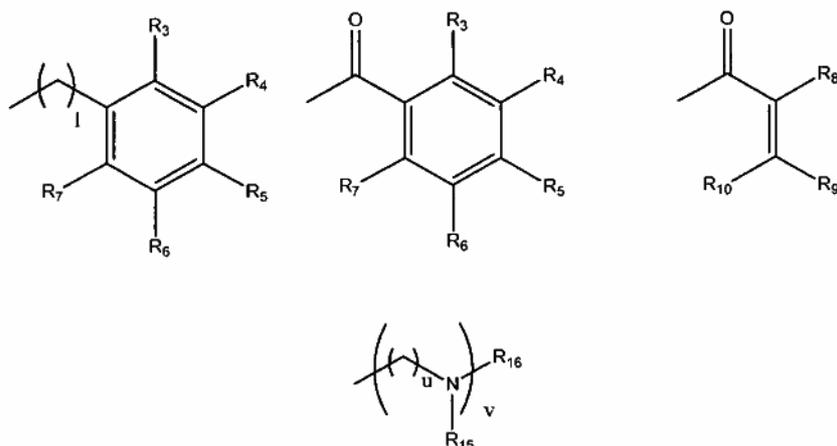
10



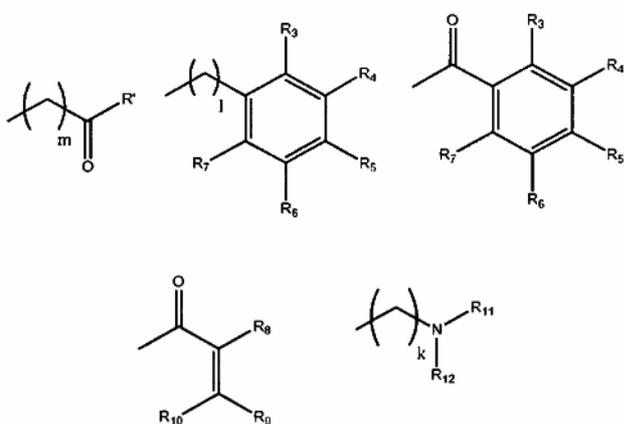
(IV)

en la cual:

15 - R₁₄ representa un grupo elegido entre los grupos de las fórmulas siguientes:



- R₁ y R₂ representan, independientemente, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo de las fórmulas siguientes:



5

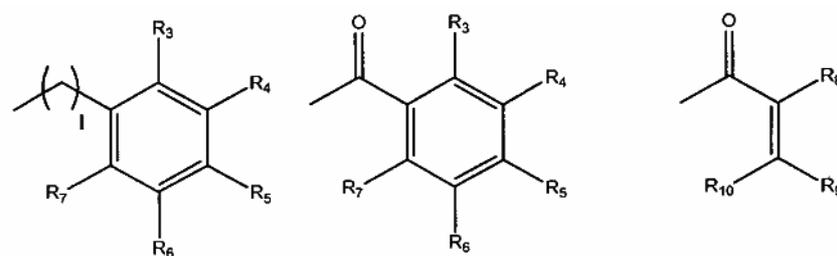
correspondiendo R₁₁ y R₁₂, independientemente, a grupos que se ajustan a la misma definición que R₁ y R₂ dada anteriormente;

10 - R' es un grupo OR₁₃ o amina;

15 - R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o selenio en dichos grupos, con la condición de que al menos uno de R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ represente un grupo etilénico;

20 - R₈, R₉ y R₁₀ representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o selenio en dichos grupos;

- R₁₅ representa un grupo de las fórmulas siguientes:



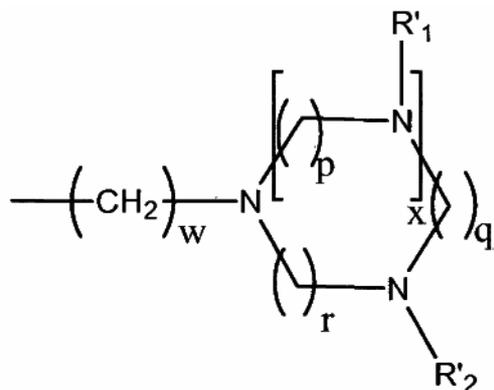
25

siendo R₃ a R₁₀ tales como se definió anteriormente;

- R₁₃ representa H, un metal, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o un grupo alquilarilo, dicho alquilo, arilo, grupos alquilarilo siendo opcionalmente perfluorados y en el que uno o más de oxígeno, átomos de azufre y / o selenio se pueden insertar en dichos grupos;

5

- R₁₆ representa un grupo de fórmula:



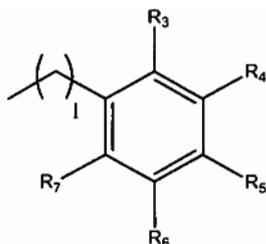
10 siendo R₁ y R₂ tales como se definió anteriormente;

- k, l, m, u, p, q, r, x y w son números enteros comprendidos entre 0 y 20, v es un número entero comprendido entre 1 y 20, a condición de que, cuando x sea igual a 0, $(r + q)$ sea al menos igual a 2, y cuando x sea igual a 1, al menos uno de p, q, r sea diferente de 0.

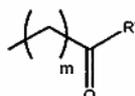
15

Cabe precisar que p, q, r, x, k, l, m, u, v y w corresponden al número de repeticiones de la unidad expresada entre paréntesis (en el caso de p, q, r, k, l, m, u, v y w) o entre corchetes (en el caso de x).

20 Ventajosamente, los monómeros interesantes son monómeros en los cuales R₁₄ representa un grupo de la fórmula siguiente:



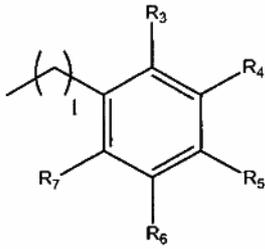
25 y al menos uno de R₁ y R₂ representa



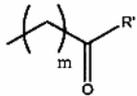
respondiendo R₃ a R₇, R', l y m a la misma definición que la dada anteriormente, siendo p, q, r y x, de manera ventajosa, al menos iguales a 1, siempre a condición de que al menos uno de R₃ a R₇ represente un grupo etilénico.

30

Más en particular, los monómeros de acuerdo con la definición dada anteriormente son monómeros en los que R₁₄ es un grupo de fórmula:

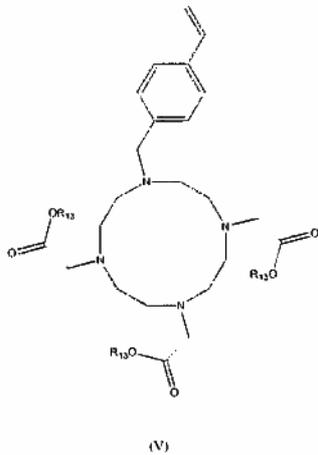


R'₁ y R'₂ representan un grupo de fórmula:



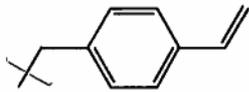
5
10
respondiendo R₃ a R₇, R', l y m a la misma definición que la dada anteriormente, siendo p, q, r y x, de manera ventajosa, al menos iguales a 1, siempre a condición de que al menos uno de R₃ a R₇ represente un grupo etilénico. En particular, l y m pueden ser números enteros iguales a 1 y p, q, r y x pueden ser números enteros iguales a 2.

Un monómero particular que se ajusta a la definición anterior es un monómero que se ajusta a la fórmula (V) siguiente:



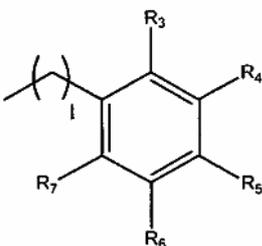
15
representando R₁₃, en particular, H, un grupo alquilo, tal como un grupo etilo, o un metal.

Por lo tanto, para el monómero de fórmula (V), R₁₄ corresponde a un grupo de fórmula:



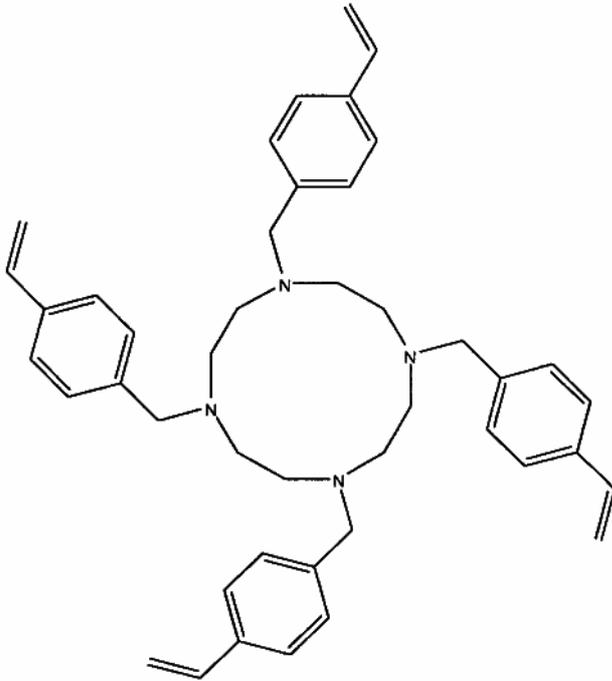
20
mientras que R'₁ y R'₂ corresponden a un grupo de fórmula-CH₂-COOR₁₃, y p, q, r y x son números enteros iguales a 2.

25 Otros monómeros de acuerdo con la definición dada anteriormente son monómeros en los cuales R₁₄, R'₁ y R'₂ se ajustan a la fórmula siguiente:

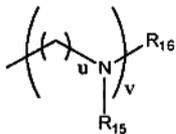


respondiendo R_3 a R_7 , I a la misma definición que la dada anteriormente, siendo p , q , r y x , de manera ventajosa, al menos iguales a 1, siempre a condición de que al menos uno de R_3 a R_7 represente un grupo etilénico. En particular, I puede ser un número entero igual a 1 y p , q , r y x pueden ser números enteros iguales a 2.

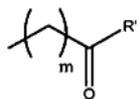
5 Un monómero particular que se ajusta a la definición dada anteriormente es un monómero que se ajusta a la fórmula siguiente:



10 De manera ventajosa, R_{14} también puede representar un grupo de fórmula:

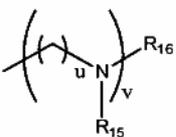


15 y al menos uno de R'_1 y R'_2 representa:

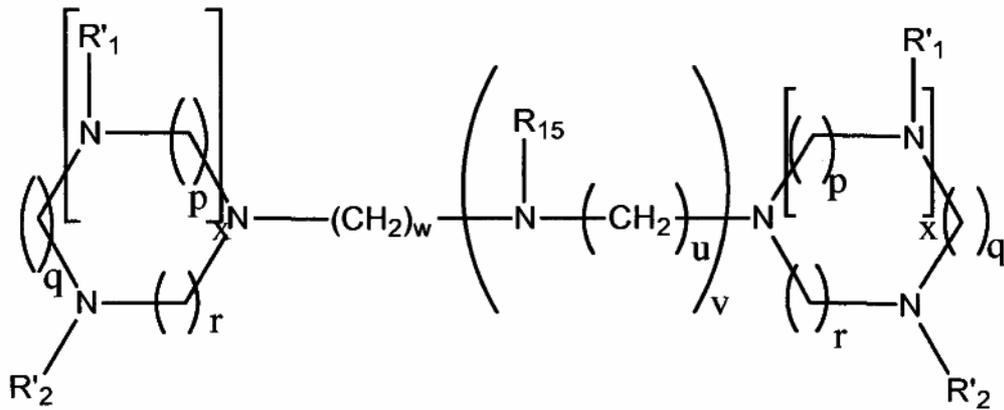


20 respondiendo R_{15} , R_{16} , R' , m , u y v a las mismas definiciones que las dadas anteriormente, y siendo p , q , r y x , de manera ventajosa, al menos iguales a 1.

Cabe precisar que, cuando R_{14} corresponde a un grupo de fórmula:

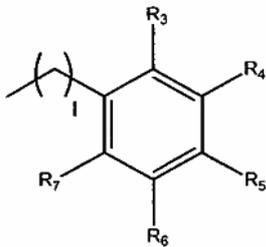


25 los monómeros pueden estar representados por la fórmula general siguiente:



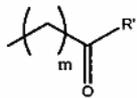
Un grupo de monómeros particulares que entra en el ámbito de la definición dada anteriormente corresponde a aquellos en los que R_{15} corresponde a un grupo de fórmula:

5



respondiendo I, y los R_3 a R_7 a la misma definición que la dada anteriormente, con la condición de que al menos uno de R_3 a R_7 representen un grupo etilénico, y los grupos R'_1 y R'_2 representen un grupo de fórmula:

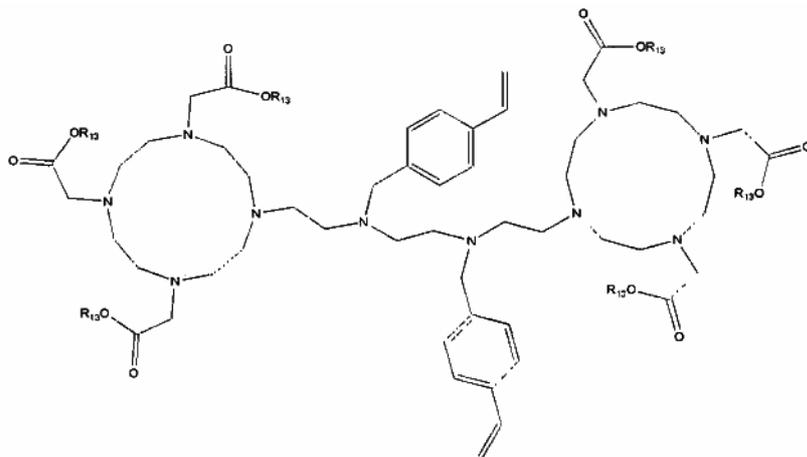
10



respondiendo m, R' a las mismas definiciones que las dadas anteriormente, siendo p, q, r y x, de manera ventajosa, al menos iguales a 1. En particular, p, q, r, x, u, v y w representan, por ejemplo, un número entero igual a 2.

15

Un monómero particularmente que entra en el ámbito de la definición anterior se ajusta la fórmula (VI) siguiente:

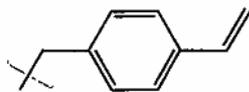


(VI)

representando R_{13} , en particular, H, un metal, o un grupo alquilo, tal como un grupo etilo, y las posibles sales del mismo.

20

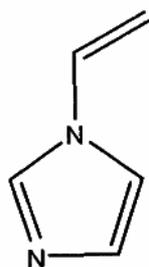
Por lo tanto, para este monómero de fórmula (VI), los R₁₅ representan un grupo de fórmula:



5 mientras que R'₁ y R'₂ corresponden a un grupo de fórmula-CH₂-COOR₁₃, p, q, r, x, u, v y w son números enteros iguales a 2.

Por último, otros monómeros que se pueden utilizar pueden ser monómeros etilénicos que comprenden al menos un grupo aromático heterocíclico, tal como el monómero de vinilimidazol que se ajusta de la fórmula siguiente:

10



Además de los monómeros antes mencionados, la fase orgánica puede comprender uno o más comonómeros, siendo dichos comonómeros generalmente diferentes de los monómeros antes mencionados.

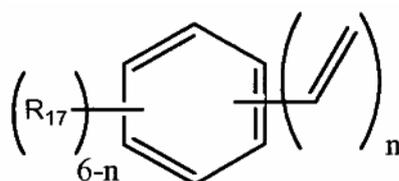
15

Estos comonómeros se pueden seleccionar entre los monómeros estirénicos o los monómeros de acrilato.

Ventajosamente, los comonómeros comprenden al menos dos grupos etilénicos, lo que garantiza una función como agente de reticulación. Los materiales obtenidos de esta manera presentan una buena resistencia mecánica.

20

Los comonómeros que se pueden utilizar pueden ser monómeros estirénicos de la fórmula (VII) siguiente:

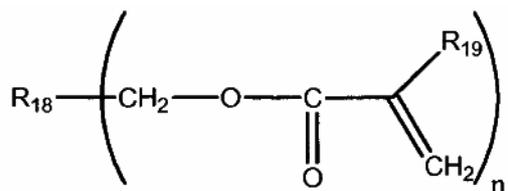


(VII)

25 en la cual los (6-n) R₁₇, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, y n es un número entero comprendido entre 1 y 3, preferentemente, n es igual a 2.

30 En particular, un comonómero adecuado puede ser el divinilbenceno, en particular, 1,4-divinilbenceno.

Los comonómeros que se pueden utilizar pueden ser igualmente compuestos de tipo acrilato de la fórmula (VIII) siguiente:



(VIII)

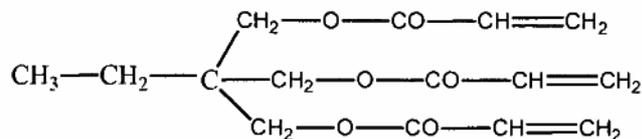
35

en la que R₁₈ representa un grupo alquilo, R₁₉ representa H o un grupo alquilo y n es un número entero que varía

entre 1 y 3.

En particular, un comonomero adecuado de este tipo puede ser el triacrilato de trimetilolpropano (conocido con la abreviatura TMPTA) de la fórmula siguiente:

5



Además, la fase orgánica comprende por lo menos un iniciador de la polimerización, tal como un iniciador de radicales convencionalmente elegido entre los compuestos de tipo peróxido, los azonitrilos (tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo (conocido con la abreviatura AIBN), 2,2'-azodicarboxilato (2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo) (también denominado V70), los azoésteres, las azoamidas.

10

El iniciador se puede introducir en el medio de polimerización en cantidades variables, por ejemplo, en cantidades que pueden variar entre el 0 % y el 50 % en peso, con respecto a la masa total de los monómeros implicados.

15

La fase orgánica puede comprender además un disolvente porógeno, que puede ser un disolvente orgánico polar, apolar y se puede seleccionar entre los disolventes de tipo éter (tales como el tetrahidrofurano), el sulfóxido de dimetilo, los disolventes de tipo ftalato (tales como el ftalato de dimetilo, el ftalato de dibutilo), los disolventes alcohólicos (tales como el metanol, el etanol), los disolventes aromáticos (tales como el tolueno, el fluorobenceno), los disolventes de tipo cetona.

20

Por último, la fase orgánica puede comprender uno o más tensioactivos, tales como amonios cuaternarios, fosfolípidos, SPAN 80®.

25

En particular, la etapa a) se puede llevar a cabo en presencia de un monómero de la fórmula (III) antes mencionada, de divinilbenceno y de estireno.

De acuerdo con una realización particular, la etapa a) se puede llevar a cabo mediante la sucesión de las operaciones siguientes:

30

*la formación de globos líquidos por encapsulación de una primera fase acuosa W_1 en una fase orgánica, comprendiendo esta fase orgánica al menos un monómero etilénico que comprende al menos un ligando quelante de al menos un elemento metálico y al menos un iniciador de la polimerización;

35

*puesta en emulsión en una segunda fase acuosa W_2 de los globos formados de esta manera;

*polimerización del monómero o de los monómeros constitutivos de la fase orgánica, por medio de la cual se obtienen los globos poliméricos.

40

Concretamente, los globos líquidos se pueden formar a la salida de un sistema de inyección. En lo concerniente a la formación de los globos de líquidos, el sistema de inyección puede comprender una primera entrada en forma de un capilar para alimentar la fase orgánica y una segunda entrada en forma de un capilar para alimentar la fase acuosa W_1 , uniéndose estos dos capilares entre sí en un orificio de salida en donde se forma el globo líquido.

45

Los globos líquidos formados de esta manera son «recogidos» a continuación en el orificio de salida del sistema de inyección por una segunda fase acuosa W_2 , en la cual dichos globos se encuentran en forma de emulsión de acuerdo con lo estipulado por la etapa de puesta en suspensión mencionada anteriormente.

50

Con el fin de asegurar una buena concetricidad de los globos líquidos formados, es preferible que la densidad de la fase orgánica sea mayor que la densidad de la fase acuosa W_1 .

Además, con el fin de asegurar la resistencia de la emulsión formada poniendo en contacto una fase acuosa W_2 con los globos formados durante la etapa de formación, es preferible que la densidad de la fase acuosa W_2 sea mayor que la densidad aparente de los globos formados durante la etapa de formación, es decir, en el caso de la fabricación de los globos, la densidad del conjunto formado por la fase orgánica y la fase acuosa W_1 , por ejemplo, la densidad de la fase acuosa W_2 es más del 1 % superior a la densidad aparente de los globos formados.

55

Por lo tanto, se seleccionan en consecuencia los constituyentes de la fase acuosa W_2 , de la fase orgánica y, en el caso de la formación de los globos, de la fase acuosa W_1 , así como sus respectivas proporciones.

60

Se entiende que la fase orgánica se ajusta a la misma definición que la dada anteriormente en la descripción de la

etapa a).

La etapa de polimerización de los monómeros presentes en la fase orgánica antes mencionada se puede realizar mediante calentamiento a una temperatura que varía entre 40 y 100 °C.

5 Una vez que la polimerización se ha llevado a cabo, los globos formados se pueden aislar por filtración antes de ser sometidos a la etapa b).

10 Antes de la polimerización y durante la puesta en práctica de esta, el monómero o los monómeros que comprenden al menos un ligando quelante de un elemento metálico pueden estar protegidos por un grupo protector, el cual puede tener la función de hacer que dichos monómeros sean solubles en la fase orgánica. En este caso, es necesario, antes de proceder con la puesta en práctica de la etapa b), proceder a la desprotección del ligando con el fin de que sea funcional para el etapa b). Esta etapa de desprotección puede consistir en poner en contacto los globos polimerizados con un reactivo químico de desprotección, o incluso en someterlos a un estímulo físico, por ejemplo, a una irradiación, siempre y cuando el grupo protector sea escindible por dicha irradiación.

15 La etapa b) del procedimiento consiste en poner en contacto los globos polimerizados de esta manera con una solución que comprende al menos un elemento metálico, elemento metálico que se puede presentar en forma de una sal o de un complejo de elemento metálico.

20 La solución puede consistir en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos en los que se disuelve una sal o un complejo metálico del elemento metálico que se desea complejar con el material polimérico que constituyen las paredes de los globos o de las bolas.

25 Como ejemplos de una sal o de un complejo metálico de un elemento metálico se pueden mencionar los cloruros, bromuros, fluoruros, yoduros, yodatos, nitratos, sulfatos, sulfonatos, sulfitos, nitritos, fosfatos, fosfitos, cianuros, azidas, hidroxilos, cloratos, percloratos, acetatos, trifluorometanosulfonatos, trifluoroacetatos, tricloroacetatos, alcóxidos, acetilacetatos, ciclopentadienilos, alquinuros metálicos.

30 Desde un punto de vista práctico, la etapa de puesta en contacto b) puede consistir en sumergir los globos polimerizados en una solución que comprende una sal o un complejo de un elemento metálico durante un tiempo adecuado con el fin de impregnar los globos polimerizados y permitir que los elementos metálicos formen complejos con el material polimérico constitutivo de estos globos.

35 Después de esta etapa b), el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de lavado de los globos así dopados, con el fin de eliminar la solución que comprende una sal o un complejo de elemento metálico que se encuentra estancada en la cavidad central de los globos. Esta etapa de lavado puede consistir en poner en contacto los globos dopados con un disolvente que se intercambia con el disolvente que comprende la sal o el complejo de elemento metálico. Esta etapa de lavado se puede renovar una o varias veces.

40 A diferencia de las formas de realización de la técnica anterior, en las que la etapa de lavado venía acompañada de una lixiviación de los elementos metálicos presentes en la pared de los globos, los elementos metálicos complejados con el material polimérico constitutivo de las paredes de los globos realizados con el procedimiento de la invención no se ven afectados por esta etapa, dado que estos elementos están fijados sobre el material por medio de enlaces fuertes: enlaces de coordinación o enlaces iónicos.

45 Finalmente, el procedimiento puede comprender, después de la etapa b) y de la etapa de lavado opcional, una etapa de secado de los globos dopados. Esta etapa de secado puede consistir en someter dichos globos a una liofilización o a un secado con dióxido de carbono CO₂ supercrítico.

50 El procedimiento de la invención se puede poner en práctica en un dispositivo especialmente diseñado para la aplicación de un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, que comprende:

55 *un sistema de inyección que incluye una o varias entradas para la alimentación de la fase orgánica y, opcionalmente, una fase acuosa W₁, y un orificio de salida para la formación de los globos líquidos;

*una cámara cerrada en la que se aloja el orificio de salida del sistema de inyección, comprendiendo esta cámara una o varias entradas para la alimentación de la fase acuosa W₂ y una salida para descargar de esta cámara la emulsión resultante de la puesta en suspensión de los globos líquidos esta fase acuosa W₂;

60 *medios para la recepción de la emulsión formada en dicha cámara cerrada.

65 Los globos formados de acuerdo con el procedimiento de la invención se presentan en forma de objetos de espuma polimérica, que puede tener una densidad comprendida entre 10 y 250 mg·cm⁻³ y que se pueden utilizar para la formación de dianas o elementos de diana para llevar a cabo experimentos de confinamiento inercial.

La invención se describirá ahora haciendo referencia a un ejemplo de puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con la invención, ofreciéndose este ejemplo a título de ilustración de la invención, sin limitar la misma en modo alguno.

5 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa una imagen tomada por una cámara CDD que muestra la formación de un microglobo líquido a la salida del sistema de inyección trifásica durante la puesta en práctica del ejemplo mencionado a continuación.

10 Las figuras 2A y 2B representan fotografías de microglobos dopados con iterbio obtenidos durante la puesta en práctica del ejemplo mencionado a continuación (la escala de la fotografía ilustrada en la figura 2A es menor que la de la figura 2B), habiéndose tomado estas fotografías antes de la etapa de secado.

15 La figura 3 representa un diagrama que representa en abscisas la circularidad C (en %) y en ordenadas la frecuencia F (en %) de los microglobos dopados con iterbio obtenidos durante la puesta en práctica del ejemplo mencionado a continuación.

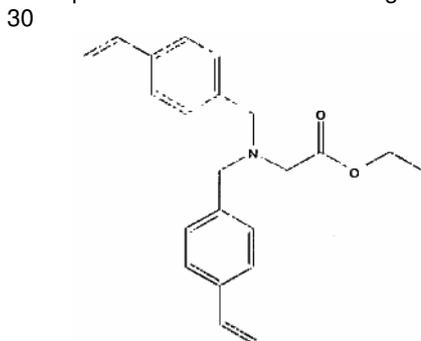
20 La figura 4 representa una fotografía de un microglobo dopado con iterbio obtenido después del secado con dióxido de carbono CO₂ supercrítico de acuerdo con el ejemplo descrito a continuación.

La figura 5 representa una vista en sección obtenida por microscopía electrónica de barrido de un microglobo dopado con iterbio obtenido de acuerdo con el ejemplo descrito a continuación (con una ampliación de 2000).

Descripción detallada de formas de realización particulares

25 Ejemplo

Este ejemplo ilustra la producción de microglobos de espuma dopados con iterbio a partir de un ligando quelante polimerizable de la fórmula siguiente:



por el método de inyección trifásica.

35 La fase orgánica comprende los siguientes elementos: *dos iniciadores de la polimerización: 62 mg de azoisobutironitrilo (AIBN) y 62 mg de 2,2'-azodicarboxilato (2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo);

*118 mg de SPAN® 80;

40 *una mezcla de los siguientes comonómeros: 17,5 mg de estireno, 332,5 mg de divinilbenceno (DVB) y 900 mg de un ligando quelante de la fórmula antes mencionada;

*10,43 g de ftalato de dibutilo (DBP).

45 La fase orgánica se agita hasta la disolución completa de los diferentes iniciadores y hasta que se obtiene una fase homogénea. A continuación, esta última se desgasifica en atmósfera de nitrógeno (o en atmósfera de argón).

50 Con el fin de evitar cualquier degradación del sistema durante la polimerización (tales como fenómenos de coalescencia, de difusión molecular o de inversión de fase), la fase orgánica mencionada anteriormente se pregelifica durante 30 minutos a 40 °C antes de su uso.

55 A continuación, la fase orgánica se transfiere a un inyector trifásico que permite preformar los microglobos líquidos. Para hacer esto, se inyecta una fase acuosa (la denominada fase W₁) a través de un capilar relativamente fino que tiene un diámetro interior de 150 µm, el cual está incorporado en un segundo capilar que va a permitir la inyección de la fase orgánica, segundo capilar que tiene un diámetro interior de 450 µm. Esta inyección se lleva a cabo dentro

de una segunda fase acuosa (la llamada fase W_2) que comprende el 5 % en masa de PVA (alcohol polivinílico), cuyo caudal constante y controlado de 45 ml/min permite el desprendimiento de los microglobos con el diámetro deseado, comprendido entre 1700 μm y 2300 μm .

5 La figura 1 ilustra la formación de un microglobo en la salida del inyector trifásico.

Los microglobos formados se colocan entonces en agitación horizontal, con el fin de proceder con la etapa de polimerización por vía térmica (60 °C) durante 3 horas con barrido de nitrógeno. Siguiendo el mismo modo de agitación, a continuación se someten a una serie de lavados con agua y luego se sumergen en etanol con el fin de eliminar el DPB y la fase W_1 .

Seguidamente, los microglobos se acondicionan en un vial de 10 cm^3 y posteriormente se agitan suavemente en un rodillo (15 a 20 revoluciones/minuto).

15 A continuación, se lleva a cabo la etapa de saponificación de las funciones de tipo éster del polímero constitutivo de los microglobos de la siguiente manera.

Los microglobos obtenidos se sumergen en una solución etanólica de sosa (más específicamente en 30 ml de etanol a los que se añaden 0,3 ml de sosa acuosa al 35 %) durante 5 días con el fin de saponificar las funciones de tipo éster.

El exceso de sosa se elimina a continuación por medio de una solución de etanol/agua (95/5).

25 A continuación, los microglobos así saponificados se sumergen en una solución etanólica de triflato de iterbio (830 mg de $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ en 30 ml de etanol) durante dos días.

Las figuras 2A y 2B ilustran los microglobos obtenidos, con diferentes aumentos.

30 Seguidamente, los microglobos dopados con iterbio se secan con CO_2 supercrítico a 180 bares y 50 °C. Los microglobos obtenidos tienen una densidad de aproximadamente 200 mg/cm^3 .

La figura 3 muestra que los microglobos obtenidos presentan una circularidad comprendida entre el 99,55 % y el 99,85 %.

35 Las figuras 4 y 5 muestran un microglobo obtenido de acuerdo con este ejemplo y, en particular, en la vista en sección de la figura 5, una buena homogeneidad estructural entre las superficies internas y externas y la pared del microglobo.

40 Es difícil evaluar por análisis elemental el nivel de iterbio insertado en los microglobos, debido a la baja masa de los microglobos que se han de caracterizar (del orden de 150 μg por microglobo). Sin embargo, el análisis por fluorescencia de rayos X de muestras realizadas permite estimar el nivel de dopaje con iterbio entre el 5 % y el 8 % en masa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de elaboración de globos poliméricos dopados con al menos un elemento metálico, que comprende las siguientes etapas:

5 a) una etapa de formación de globos poliméricos mediante polimerización, en una fase orgánica que comprende un iniciador de la polimerización, de al menos un monómero etilénico que comprende al menos un ligando quelante de al menos un elemento metálico,

10 b) una etapa de puesta en contacto de dichos globos poliméricos con una solución que comprende al menos un elemento metálico;

en el que la etapa a) se lleva a cabo por la sucesión de las siguientes operaciones:

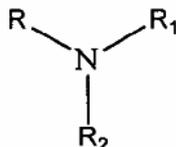
15 *la formación de globos líquidos por encapsulación de una primera fase acuosa W_1 en una fase orgánica, comprendiendo esta fase orgánica al menos un monómero etilénico que comprende al menos un ligando quelante de al menos un elemento metálico y al menos un iniciador de la polimerización,

20 *puesta en emulsión en una segunda fase acuosa W_2 de los globos formados de esta manera,

*polimerización del monómero o de los monómeros constitutivos de la fase orgánica, por medio de la cual se obtienen los globos poliméricos.

25 2. Procedimiento de elaboración de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero etilénico que comprende al menos un ligando quelante de al menos un elemento metálico es un monómero que comprende al menos un grupo portador de un par de electrones libre y/o al menos un grupo cargado negativamente.

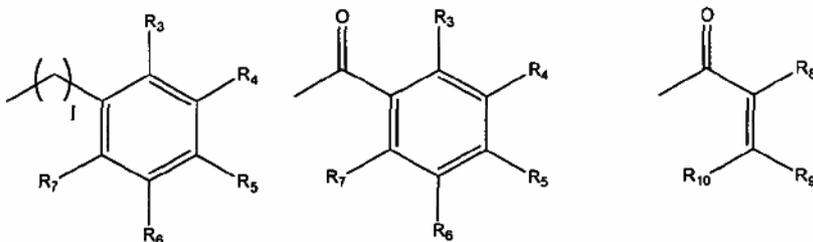
30 3. Procedimiento de elaboración de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el monómero etilénico que comprende al menos un ligando quelante de al menos un elemento metálico es un monómero que se ajusta a la fórmula (I) siguiente:



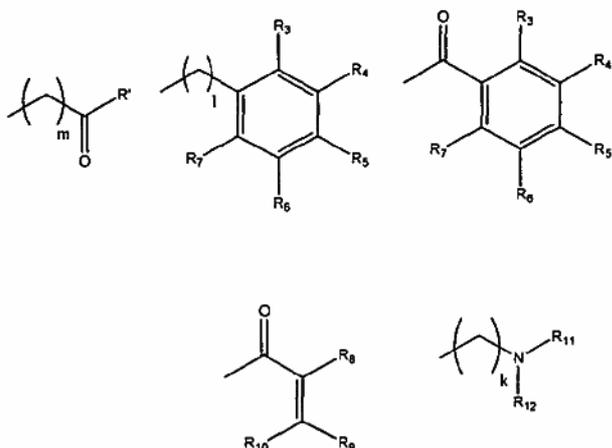
(I)

en la cual:

35 - R representa un grupo elegido entre los grupos de las fórmulas siguientes:



40 - R_1 y R_2 representan, independientemente, H, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo de las fórmulas siguientes:



correspondiendo R₁₁ y R₁₂, independientemente, a grupos que se ajustan a la misma definición que R₁ y R₂ dada anteriormente;

5

- R' es un grupo OR₁₃ o amina;

10 - R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o selenio en dichos grupos, con la condición de que al menos uno de R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ represente un grupo etilénico;

15

- R₈, R₉ y R₁₀ representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o selenio en dichos grupos;

20

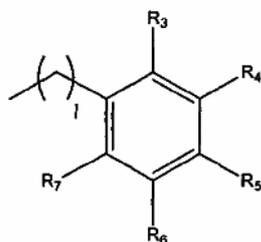
- R₁₃ representa H, un metal, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o un grupo alquilarilo, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo opcionalmente perfluorados, y pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, azufre y/o selenio en dichos grupos;

- k, l y m son números enteros comprendidos entre 0 y 20;

25

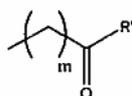
y las sales de los mismos.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que R es un grupo de fórmula:



30

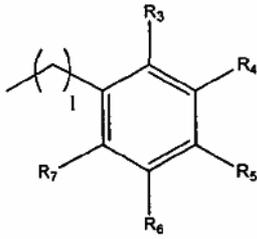
y al menos uno de R₁ y R₂ es un grupo de fórmula:



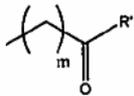
35

teniendo R₃ a R₇, R', l y m los mismos significados que los expuestos en las reivindicaciones 3.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en el que R es un grupo de fórmula:



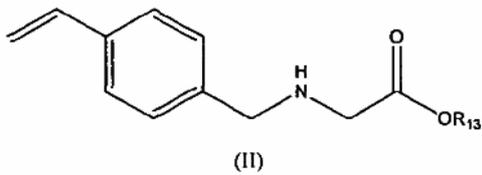
R₁ es un grupo de fórmula:



5

y R₂ es un átomo de hidrógeno, teniendo R₃ a R₇, R', l y m los mismos significados que los expuestos en las reivindicaciones 3.

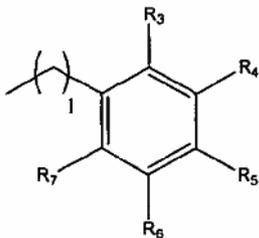
10 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el monómero se ajusta a la fórmula (II) siguiente:



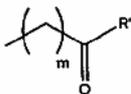
representando R₁₃ H, un metal o un grupo alquilo.

15

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que R es un grupo de fórmula:

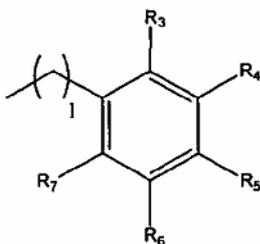


20 R₁ es un grupo de fórmula:



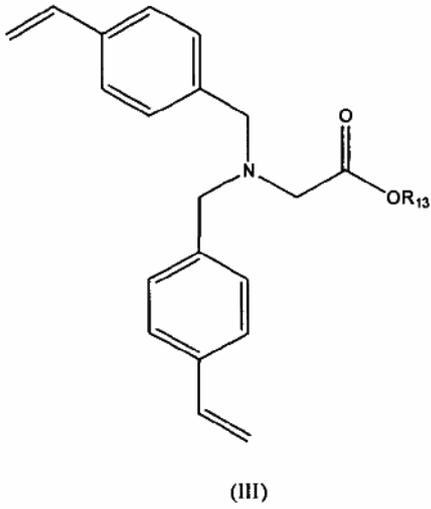
25

y R₂ es un grupo de fórmula:



teniendo l y m, R₃ a R₇ y R' los mismos significados que los dados en las reivindicaciones 3.

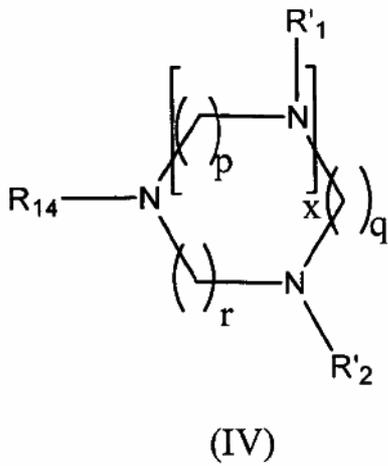
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el monómero se ajusta a la fórmula (III) siguiente:



5 representando R_{13} H, un metal o un grupo alquilo.

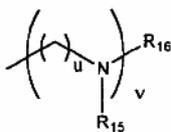
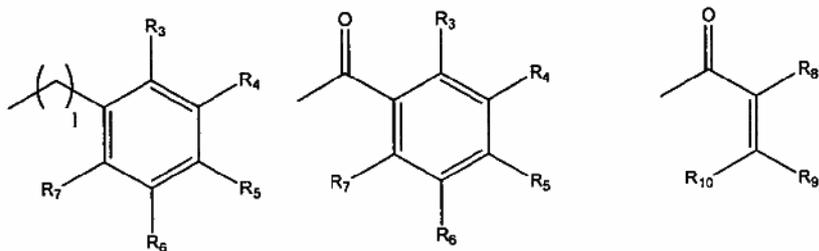
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el monómero comprende una amina cíclica que comprende al menos dos átomos de nitrógeno.

10 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el monómero se ajusta a la fórmula (IV) siguiente:

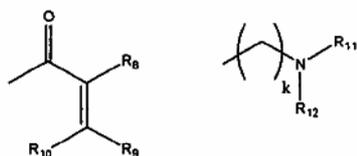
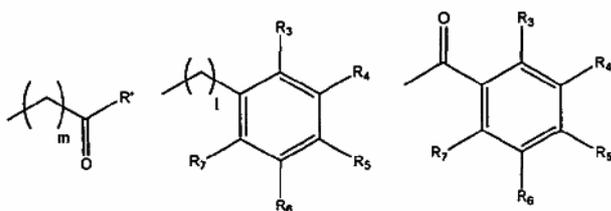


en la cual:

15 - R_{14} representa un grupo elegido entre los grupos de las fórmulas siguientes:



- R₁ y R₂ representan, independientemente, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo de las fórmulas siguientes:



5

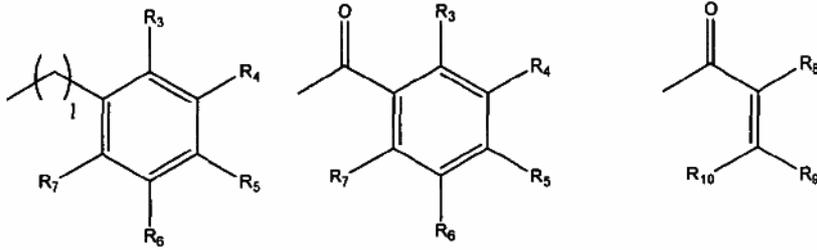
correspondiendo R₁₁ y R₁₂, independientemente, a grupos que se ajustan a la misma definición que R₁ y R₂ dada anteriormente;

10 - R' es un grupo OR₁₃ o amina;

15 - R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o selenio en dichos grupos, con la condición de que al menos uno de R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ represente un grupo etilénico;

20 - R₈, R₉ y R₁₀ representan, independientemente, H, un grupo etilénico, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o selenio en dichos grupos;

- R₁₅ representa un grupo de las fórmulas siguientes:

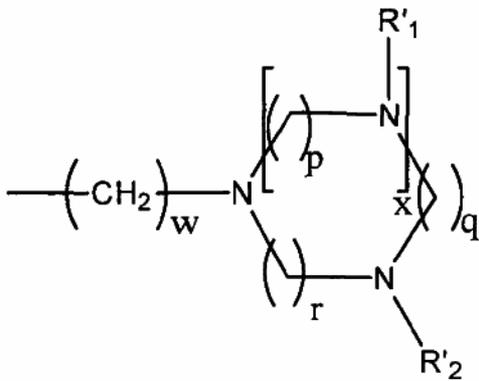


siendo R_3 a R_{10} tales como se definió anteriormente;

5 - R_{13} representa H, un metal, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo o un grupo alquilarilo, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo opcionalmente perfluorados, y pudiéndose intercalar uno o más de átomos de oxígeno, azufre y/o selenio en dichos grupos;

- R_{16} representa un grupo de fórmula:

10

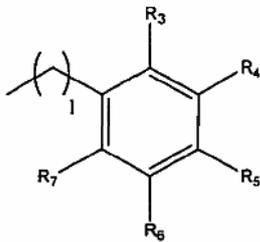


siendo R'_1 y R'_2 tales como se definió anteriormente;

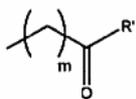
15 - k, l, m, u, p, q, r, x y w son números enteros comprendidos entre 0 y 20, v es un número entero comprendido entre 1 y 20, a condición de que, cuando x sea igual a 0, $(r + q)$ sea al menos igual a 2, y cuando x sea igual a 1, al menos uno de p, q, r sea diferente de 0.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que R_{14} representa un grupo de la fórmula siguiente:

20



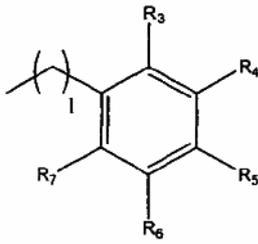
y al menos uno de R'_1 y R'_2 representa:



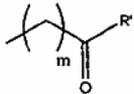
25

respondiendo R_3 a R_7 , R'_1 y m a la misma definición que la dada en la reivindicación 10, y siendo p, q, r y x al menos iguales a 1.

30 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 o 11, en el que R_{14} es un grupo de fórmula:



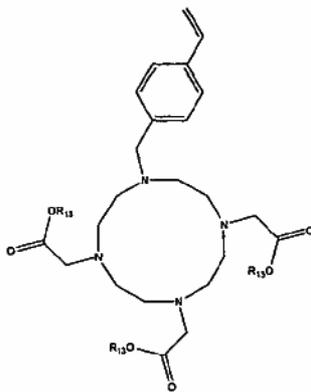
R¹ y R² representan un grupo de fórmula:



5

respondiendo R₃ a R₇, R', l y m a la misma definición que la dada en la reivindicación 10, y siendo p, q, r y x al menos iguales a 1.

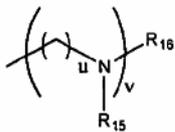
10 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el monómero se ajusta a la fórmula (V) siguiente:



(V)

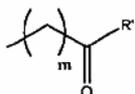
15 representando R₁₃ H, un metal o un grupo alquilo.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que R₁₄ representa un grupo de fórmula:



20

y al menos uno de R¹ y R² representa:



25 respondiendo R₁₅, R₁₆, R', m, u y v a las mismas definiciones que las dadas en la reivindicación 10, y siendo p, q, r y x al menos iguales a 1.

30 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el elemento metálico se elige entre los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos, los metales de transición, los lantánidos, los actínidos y los elementos Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi o Po.

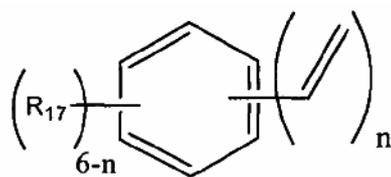
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el elemento metálico es un elemento de los lantánidos, tales como el iterbio.

5 17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de polimerización se lleva a cabo en presencia de uno o más comonómeros diferentes del monómero definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

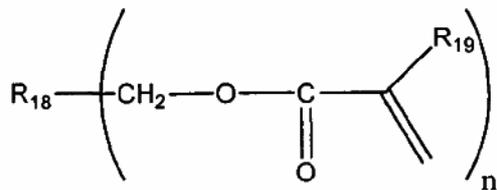
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el comonómero o los comonómeros se seleccionan entre los monómeros estirénicos y monómeros de acrilato.

10 19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17 o 18, en el que el comonómero o los comonómeros comprenden al menos dos grupos etilénicos.

15 20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18 o 19, en el que el comonómero o los comonómeros se ajustan a una de las fórmulas (VII) o (VIII) siguientes:



(VII)

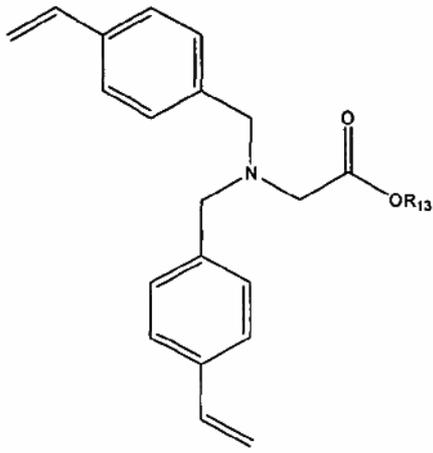


(VIII)

20 en las cuales los (6-n) R₁₇, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo -O-arilo, un grupo -O-alquilo, un grupo acilo, un grupo alquilarilo o un átomo de halógeno, estando dichos grupos alquilo, arilo, alquilarilo, -O-arilo, -O-alquilo opcionalmente perfluorados, R₁₈ representa un grupo alquilo, R₁₉ representa H o un grupo alquilo y n es un número entero comprendido entre 1 y 3.

25 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el comonómero es divinilbenceno.

22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un monómero de la fórmula (III) siguiente:



(II)

R₁₃ representa H, un metal o un grupo alquilo y divinilbenceno y estireno.

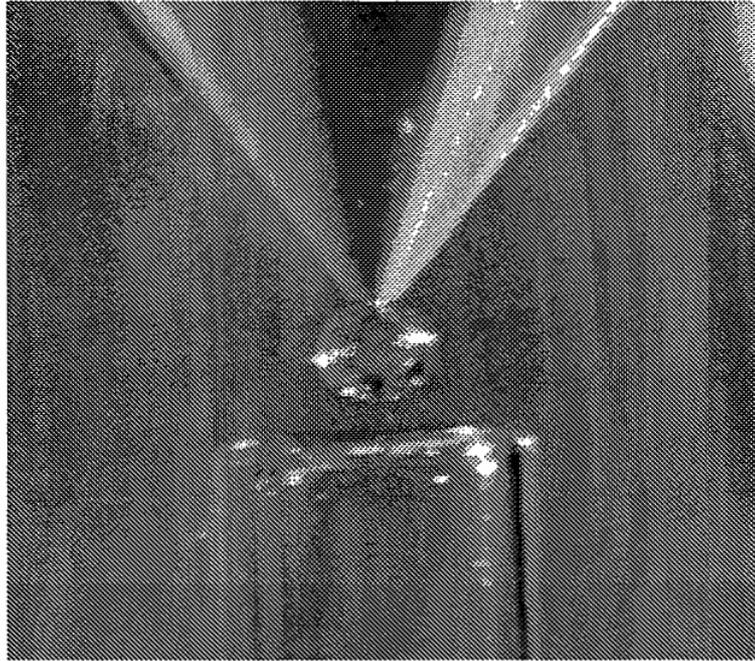


FIG.1

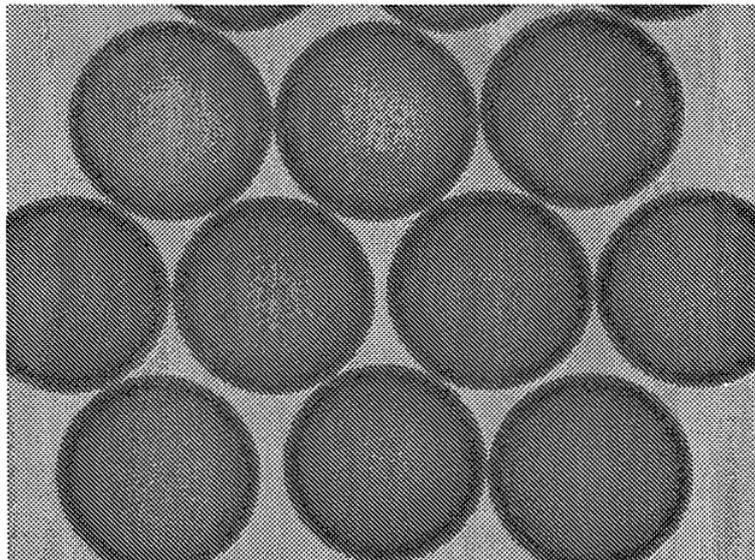


FIG.2A

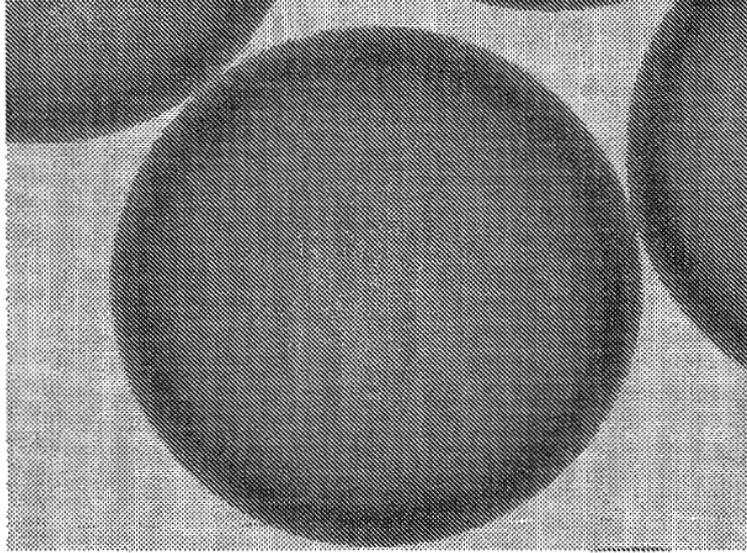


FIG.2B

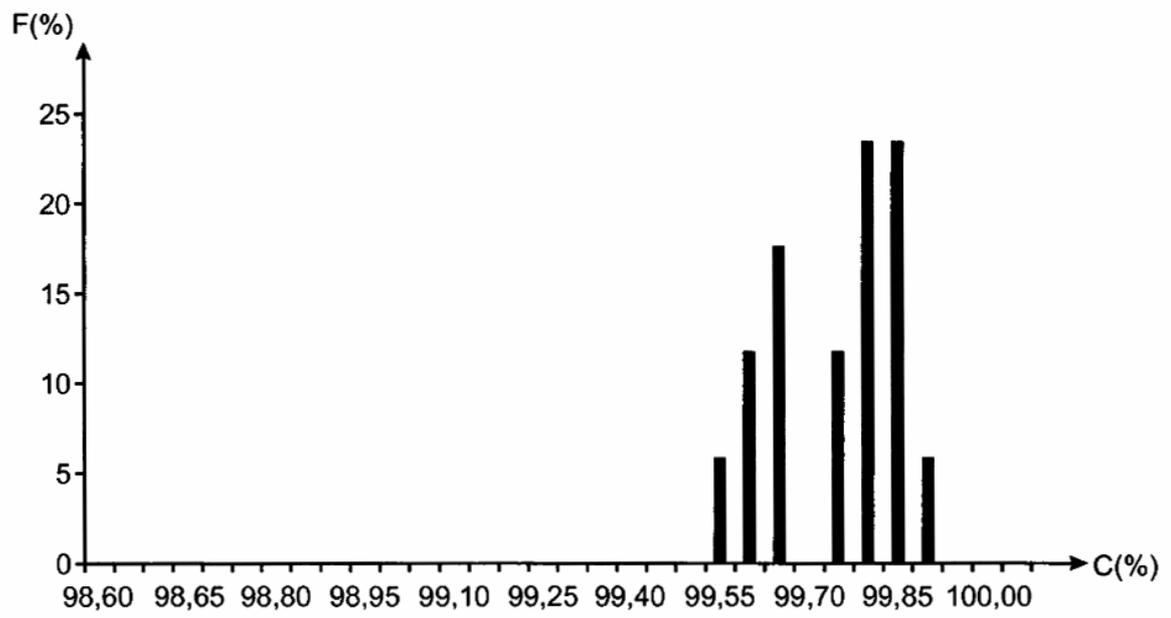


FIG.3

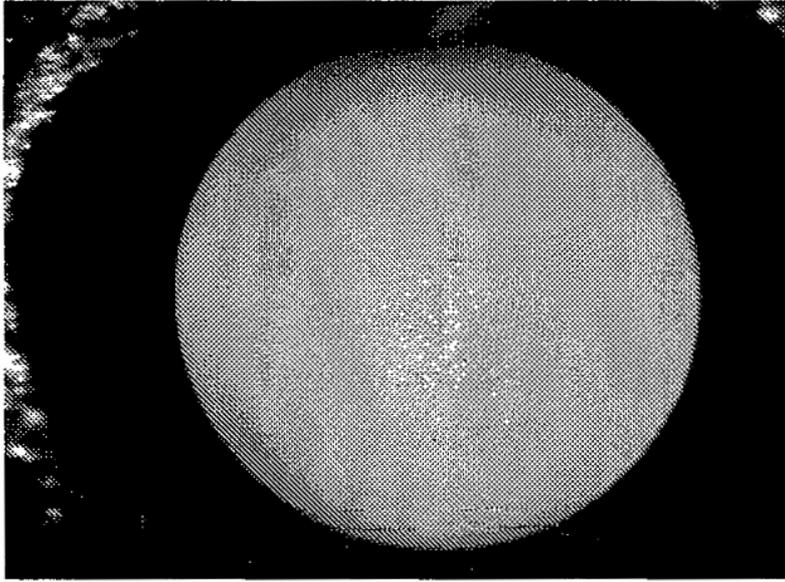


FIG.4

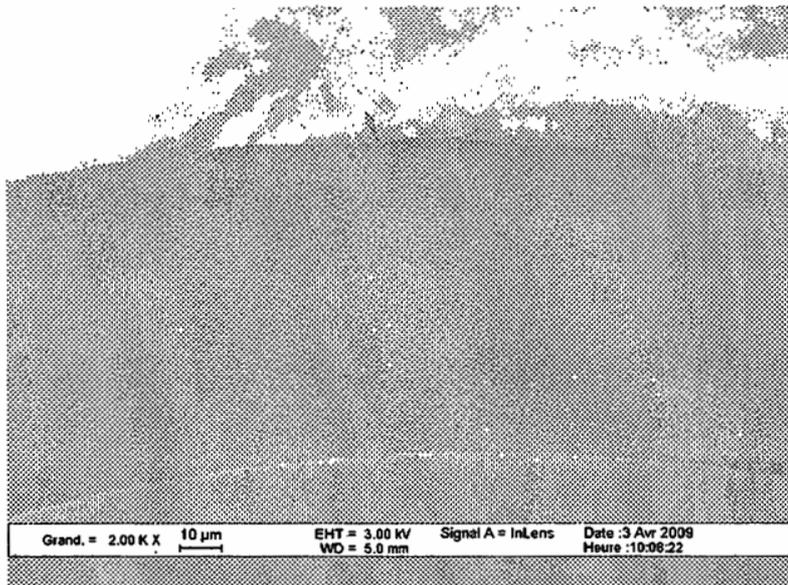


FIG.5