

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 525**

51 Int. Cl.:

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 4/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2009 E 09760216 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2340267**

54 Título: **Nuevos copolímeros de bloques de olefinas polares y apolares**

30 Prioridad:

27.10.2008 FR 0857293

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

16.03.2015

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (33.3%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes , FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%) y
ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE PHYSIQUE
ELECTRONIQUE DE LYON (33.3%)**

72 Inventor/es:

**NAVARRO, CHRISTOPHE;
LEBLANC, ALEXANDRA;
MONTEIL, VINCENT;
SPITZ, ROGER;
BOISSON, CHRISTOPHE y
BROYER, JEAN-PIERRE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 531 525 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

Nuevos copolímeros de bloques de olefinas polares y apolares

5 La presente invención se refiere a copolímeros de bloques de olefinas polares y apolares con un contenido de monómero polar que se puede modular de un 0,1 % a un 99,9 % en moles. La invención también se refiere a un proceso que permite obtener copolímeros de bloques de olefinas y monómeros polares de vinilo, usando dicho proceso un sistema catalítico de un solo componente formado por un complejo organometálico basado en un metal de los grupos VIII a X.

10 La adición de grupos funcionales en el seno de las cadenas apolares (como poliolefinas) permitiría modificar en gran medida las propiedades de los polímeros en términos de duración, adherencia, propiedades de barrera y de superficie (coloración) y además en términos de reología o de miscibilidad con los otros polímeros, a la vez que conserva las propiedades mecánicas asociadas a las poliolefinas. Por el contrario, la adición de unidades de olefinas apolares en el seno de cadenas de polímeros polares (polímeros (met)acrílicos en particular) permitiría mejorar sus propiedades mecánicas, de flexibilidad y de resistencia a los productos químicos. Por lo tanto, la síntesis de poliolefinas funcionales presenta un gran interés.

15 Sin embargo, la eficacia de la copolimerización de olefinas polares y apolares está limitada por la diferencia de reactividad de los comonómeros: por lo general, las olefinas apolares se polimerizan por catálisis, mientras que los monómeros polares lo hacen por polimerización de radicales o iónica. Con el fin de introducir grupos funcionales en las poliolefinas, se han considerado por lo tanto dos estrategias (catalítica o de radicales).

20 Se han descrito ampliamente procesos catalíticos de polimerización y de copolimerización de olefinas polares y apolares. Algunos informan del uso de catalizadores organometálicos de metales del grupo IV (Ti, Zr, ...). Desafortunadamente, estos sistemas muy oxófilos se envenenan rápidamente por el grupo funcional de los monómeros polares. Para remediar este envenenamiento, algunos inventores han elegido la adición de un cocatalizador (de tipo alquilaluminio) a su sistema (Marques M.M. *et al.*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 2457-2469, 1999; (Aaltonen P. *et al.*, Macromolecules 1996, 29, 5255-5260), con el fin de proteger químicamente la función polar. Estos sistemas entonces son capaces de copolimerizar el etileno y monómeros de tipo hidroxil- o carboxi- alfa-olefinas (ej: 10-undecen-1-ol). Los copolímeros obtenidos contienen como máximo un 10 % en moles del monómero polar. En este caso, el inconveniente principal del sistema es la necesidad de añadir un cocatalizador para proteger la función polar de la olefina polar, lo que convierte al sistema en obsoleto ya que el cocatalizador se debe usar en estequiometría con el monómero polar.

30 Se puede hacer la misma observación con respecto a determinados sistemas con base de níquel (Carlini C. *et al.*, Macromol. Chem. Phys. 2002, 203, 1606-1613). La adición de metilaluminoxano (MAO) al sistema como cocatalizador también actúa como protección de la función polar. Estos sistemas permiten entonces copolimerizar el etileno y el metacrilato de metilo (MMA) con índices de integración del MMA que varían de un 3 % a un 80 % en moles. Sin embargo, los copolímeros obtenidos presentan o una incorporación muy mayoritaria de metacrilato de metilo (comprendido entre un 61 y un 82 % en moles) pero con pesos moleculares bajos (inferiores 30 000 g/mol) y un índice de polimolecularidad elevado (superior a 30) con un complejo de Ni(II); o una incorporación muy reducida de metacrilato de metilo (comprendido entre un 3 y un 7 % en moles) para copolímeros de pesos moleculares elevados (comprendidos entre 49 000 y 290 000 g/mol) con un complejo de Ni(0).

40 Otros sistemas que se basan en cobre (Patente de Estados Unidos N° 6.417.303, Patente de Estados Unidos N° 6.479.425, Pracella M. *et al.*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 45, 1134-1142, 2007) también permiten sintetizar copolímeros de etileno/acrilato o etileno/metacrilato pero necesitan el uso de un cocatalizador de tipo alquilaluminio (MAO).

45 Otros equipos han informado del uso de catalizadores organometálicos de metales menos oxófilos del grupo X (Ni, Pd), sin protección de la función polar por un alquilaluminio (Mecking S, Coordination Chemistry Reviews 2000, 203, 325-35 ; Johnson L.K *et al.*, Chemical Reviews 2000, 100, 1169-1203 ; Boffa L.S. y Novak B.M., Chem. Rev. 2000, 100, 1479-1493). Estos sistemas que se basan en níquel y paladio (descritos del mismo modo en los documentos siguientes: WO0192348, WO0192354, WO02059165, WO9623010, WO9842664, WO2004101634, US6777510) se limitan a incorporaciones de monómero polar con un máximo de un 15 % en moles ya que conducen a copolímeros cuya parte de polietileno es rica en ramificaciones (aproximadamente 100 por 1000 C) y cuya función polar se inserta siempre después de las ramificaciones del polímero. Estos sistemas se pueden usar sin cocatalizador pero no permiten copolimerizar más que número limitado de monómeros polares tales como acrilatos o norbornenos funcionalizados.

55 Se han descrito otros sistemas que se basan en paladio (documento de patente WO0192342, Liu S. *et al.*, Organometallics 2007, 26, 210-216, Skupov K.M. *et al.*, Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 2033-2038), que incorporan el monómero polar en el esqueleto de la cadena del polímero para proporcionar copolímeros de

etileno/acrilato de alquilo que contienen hasta un 17 % en moles de acrilato de alquilo, en unidades aisladas en la cadena de copolímero. El inconveniente de estos sistemas es que conducen a polímeros de pesos moleculares reducidos (inferiores a 10^4 g/mol, o incluso a 10^3 g/mol ya que una proporción notable de monómero polar (al menos un 10 %) está integrada en el copolímero).

- 5 El uso de estos sistemas catalíticos conocidos no permiten obtener copolímeros que presentan formaciones de cadenas con formas de bloques de olefinas polares y de olefinas apolares, con proporciones equilibradas de cada componente en el seno del copolímero, para pesos moleculares superiores a 10000 Da.

10 La segunda estrategia usada para la copolimerización de olefinas polares y apolares aplica la química de radicales. En su mayor parte son procesos industriales que permiten obtener por ejemplo copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (etilen vinil acetato o EVA, copolímero de acetato de vinilo/etileno o VAE). Sin embargo, estos procesos no permiten obtener una microestructura controlada de los polímeros; en los polímeros obtenidos por polimerización de radicales, los comonómeros se distribuyen de forma aleatoria en la cadena del polímero que presenta ramificaciones; las condiciones de polimerización son exigentes, en términos de temperatura (que pueden ir hasta 350 °) y de presión (hasta 300 MPa).

15 Otros sistemas de radicales conocidos permiten copolimerizar olefinas polares y apolares en condiciones más suaves. Se obtienen copolímeros de MMA/etileno y MMA/1-hexeno a partir del iniciador de radicales AIBN en presencia de comonómeros (Nagel M. *et al.*, *Macromolecules* 2005, 38, 7262-7265; Liu S.S. y Sen A.M., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, 6175-6192 2004). Se han obtenido copolímeros de MMA/1-octeno y acrilato de metilo (MA)/1-octeno en presencia de un sistema con cobre del tipo « polimerización de radicales por transferencia de átomos » ATRP (Venkatesh R. y Klumpermann B., *Macromolecules* 2004, 37, 1226-1233). Se han obtenido copolímeros de MA/hexeno y MA/norborneno por polimerización de radicales a partir de un complejo de paladio (Tian G. *et al.*, *Macromolecules* 2001, 34, 7656-7663).

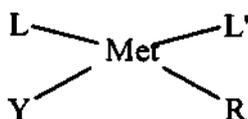
25 El inconveniente principal de estos sistemas proviene del hecho de que no se ha observado ninguna formación de cadena de olefinas apolares en forma de bloque. En el copolímero solo se observan unidades aisladas de olefinas apolares en una cadena de olefina polar.

No se puede evitar constatar que ningún sistema conocido permite copolimerizar las olefinas apolares y polares de forma adecuada. La catálisis permite acceder a poliolefinas que contienen un índice de monómero polar limitado, mientras que la polimerización de radicales permite obtener polímeros polares que contienen un índice de olefina limitado.

- 30 La presente invención se propone superar los inconvenientes mencionados anteriormente de las técnicas de copolimerización de monómeros polares y apolares.

35 El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de copolimerización de monómeros polares y de monómeros apolares en presencia de un sistema catalítico de un solo componente dado, que conduce a la obtención de copolímeros de bloques que contienen a la vez uno o varios bloques de monómero polar y uno o varios bloques de monómero apolar, en particular de etileno.

De acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere a un proceso de preparación de copolímeros de bloques a partir de al menos un monómero apolar en particular etileno y al menos un monómero polar. De forma ventajosa, la copolimerización se produce en presencia de un sistema catalítico formado por un complejo organometálico de fórmula:



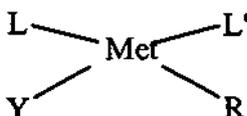
40 en la que:

- Met representa un metal que pertenece a los grupos VIII, IX y X,
- Y representa una molécula de ligando que oxida el metal y formada por grupos heteroatómicos basados en C, H y al menos un átomo seleccionado entre: O, S, P, N, y preferentemente de tipo fenoxi,
- 45 - L representa una molécula formadora de complejos formada por grupos heteroatómicos basados en C, H y al menos un átomo seleccionado entre: O, S, P, N, y preferentemente de tipo imina o iluro,
- L' representa una molécula formadora de complejos dadora de electrones y monodentada, tal como una fosfina, piridina, preferentemente una fosfina, e incluso más preferentemente trifenilfosfina,

- R es un grupo hidrocarburo de tipo alquilo o alquilarilo que tiene de 1 a 20 átomos de C, o de tipo cicloalquilo o fenilo que tiene de 6 a 20 átomos de C, preferentemente un grupo metilo o fenilo, conduciendo dicho proceso a la formación de un copolímero de bloques que satisface las relaciones expuestas en la reivindicación 1 sin adición de cocatalizador.

5 De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a copolímeros de bloques de olefinas polares y apolares que contienen a la vez cadenas (bloques) de olefinas polares y cadenas (bloques) de olefinas apolares, obteniéndose dichos copolímeros de bloques con el proceso mencionado anteriormente.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención se refiere al uso de un sistema catalítico formado por un complejo organometálico de fórmula:



10 (en la que Met, R, L, L' e Y tienen el mismo significado que el mencionado anteriormente) para la copolimerización con bloques de al menos un monómero apolar en particular etileno y de al menos un monómero polar sin adición de cocatalizador.

15 Otras características y ventajas surgirán de la descripción detallada del proceso de copolimerización de acuerdo con la invención que va a seguir y ejemplos de realización de invención.

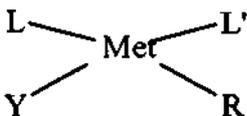
Con el fin de solucionar el problema de la copolimerización de olefinas apolares y polares, la presente invención establece un sistema catalítico neutro de un solo componente que se basa en metales de los grupos VIII a X, usado en condiciones de temperatura y depresión suaves que permiten la síntesis de copolímeros de múltiples bloques de olefinas y de monómeros polares, sin control de la longitud de los diferentes bloques de olefinas polares y apolares.

20 Por « olefina » se refiere a un hidrocarburo insaturado que comprende al menos un doble enlace covalente terminal entre dos átomos de carbono. Las olefinas son compuestos apolares. Las olefinas usadas en el contexto de la invención son etileno, propileno, las α -olefinas superiores, norborneno y sus derivados, los derivados de estireno en el caso en el que el comonómero asociado no sea etileno, propileno o una α -olefina.

25 Por « olefina polar » se refiere a una olefina funcionalizada por medio de al menos un grupo polar; en el contexto de la invención, las olefinas polares (o monómeros polares) se eligen entre:

- ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados,
- ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato de butilo y metacrilato de metilo y sus derivados,
- derivados de estireno tales como estireno o α -metilestireno considerados como monómero polar cuando se asocian a una α -olefina, etileno o propileno,
- acrilamidas y metacrilamidas tales como acrilamida, metacrilamida y sus derivados,
- acrilonitrilo y sus derivados.

De acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere a un proceso de preparación de copolímeros de bloques a partir de al menos un monómero apolar en particular etileno y de al menos un monómero polar, realizándose la copolimerización en presencia de un sistema catalítico formado por un complejo organometálico de fórmula:



35 en la que:

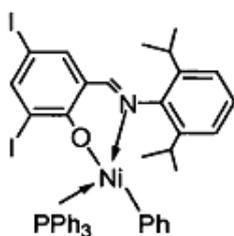
- Met representa un metal que pertenece a los grupos VIII, IX y X,
- Y representa una molécula de ligando que oxida el metal y formada por grupos heteroatómicos basados en C, H y al menos un átomo seleccionado entre: O, S, P, N, y preferentemente de tipo fenoxi,
- L representa una molécula formadora de complejos formada por grupos heteroatómicos basados en C, H y al menos un átomo seleccionado entre: O, S, P, N, y preferentemente de tipo imina o iluro,
- Y y L se pueden unir mediante un enlace covalente,

- L' representa una molécula formadora de complejos dadora de electrones y monodentada, tal como una fosfina, piridina, preferentemente una fosfina, e incluso más preferentemente trifenilfosfina,
- R es un grupo hidrocarburo de tipo alquilo o alquilarilo que tiene de 1 a 20 átomos de C, o de tipo cicloalquilo o fenilo que tiene de 6 a 20 átomos de C, preferentemente un grupo metilo o fenilo, sin adición de cocatalizador,

5 conduciendo dicho proceso la formación de un copolímero de bloques que comprende uno o varios bloques de monómero polar y uno o varios bloques de monómero apolar, que satisface las relaciones expuestas en la reivindicación 1.

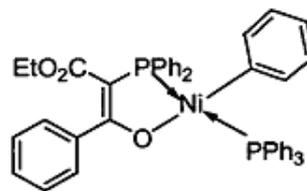
El monómero polar se selecciona entre el grupo: acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, estireno.

10 Preferentemente, el metal se elige entre el grupo: hierro, cobalto, níquel, paladio y platino. En un modo de realización particularmente preferente, dicho metal es el níquel, y el complejo organometálico tendrá una de las estructuras siguientes:



Complejo de salicilaldimina

o



Complejo de fosfino-enolato

15 El proceso de preparación de acuerdo con la invención de un copolímero de al menos una olefina polar y de al menos una olefina apolar comprende la reacción del complejo organometálico tal como se ha definido anteriormente en un disolvente definido como sigue a continuación:

- un disolvente de hidrocarburo inerte para las polimerizaciones en solución,
- el o los monómeros polares líquidos para las polimerizaciones en masa,

en presencia de dichas olefinas apolares (líquidas o gaseosas) y polares (líquidas).

20 La polimerización se realiza entre -100 °C y 250 °C, preferentemente entre 20 °C y 250 °C y con una presión comprendida entre la presión atmosférica y 30 MPa.

La integración del monómero polar durante la copolimerización de etileno/monómero polar se ve favorecida por:

- el aumento de la temperatura de polimerización,
- la adición de base de Lewis al sistema, por ejemplo trifenilfosfina PPh₃, añadida x equivalentes (x comprendida entre 1 y 20 equivalentes con respecto al metal),
- la disminución de la presión de etileno (y por lo tanto de la concentración de etileno en el medio).

De acuerdo con los segundo aspecto, la invención se refiere a copolímeros de bloques de olefinas polares y apolares que contienen a la vez cadenas (bloques) de olefinas polares y cadenas (bloques) de olefinas apolares, obteniéndose dichos copolímeros de bloques con el proceso se ha mencionado anteriormente.

30 Dichos copolímeros presentan pesos moleculares en número comprendidos de 10³ a 10⁶ g/mol, y que comprenden unidades de cadenas (bloques) de cada uno de dichos comonómeros. Los índices molares de cada uno de los comonómeros pueden variar de un 0,1 % a un 99,9 %. La parte del copolímero que contiene las cadenas de unidades de al menos una olefina apolar puede ser lineal o portadora de ramificaciones que contienen de 1 a 20 C. El índice de polimolecularidad I_p del copolímero de bloques tenido con el proceso de acuerdo con la invención varía de 1 a 6.

35

Si se define:

- « p-a » como un enlace entre un monómero polar (p) y un monómero apolar (a),
- « p-p » como un enlace entre un monómero polar (p) y un monómero polar (p),
- « a-a » como un enlace entre un monómero apolar (olefina) (a) y un monómero apolar (olefina) (a),

se puede establecer que los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención obtenidos presentan estructuras que satisfacen las siguientes relaciones:

$$\Sigma p-a / \Sigma p-p \ll 1$$

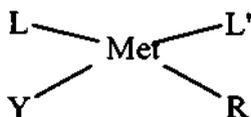
$$\Sigma p-a / \Sigma a-a \ll 1$$

$\Sigma p-a > 1$ en cada cadena del polímero.

5 Estas relaciones indican:

- por una parte, que la relación entre la suma de los enlaces de tipo « p-a » y la suma de los enlaces de tipo « p-p » es muy inferior a 1,
 - por otra parte, que la relación entre la suma de los enlaces de tipo « p-a » y la suma de los enlaces de tipo « a-a » es muy inferior a 1,
- 10 - mientras que, en cada cadena del polímero, la suma de los enlaces de tipo « p-a » es superior a 1.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención se refiere al uso de un sistema catalítico formado por un complejo organometálico de fórmula:



15 (en la que Met, R, L, L' e Y tienen el mismo significado que el mencionado anteriormente) para la copolimerización de bloques de al menos un monómero apolar en particular etileno y de al menos un monómero polar. Este complejo se puede usar para la obtención de un copolímero de bloques de al menos una olefina apolar y de al menos una olefina polar. Se observará que de forma ventajosa, dicho complejo organometálico es activo en el medio sin adición de cocatalizador.

20 El sistema de un solo componente usado es capaz de polimerizar etileno por vía catalítica que se conoce. De manera sorprendente y original, el mismo sistema es capaz de homo- y de copolimerizar diferentes monómeros polares a través de radicales (ejemplos 1 a 3). Además, este sistema es capaz, en presencia de etileno y de monómeros polares, de co- y terpolimerizar dichos comonómeros (ejemplos 4 a 12), dando como resultado así a copolímeros de bloques totalmente nuevos. Estos co- y terpolímeros tienen composiciones que pueden variar de un 0,1 a un 99,9 % en moles en cada uno de los comonómeros. Además, las actividades informadas en la presente invención son superiores o iguales a las actividades (medidas en g de polímero/mol de metal/hora) descritas en la bibliografía para los sistemas más activos.

Ejemplos

Todas las operaciones se realizan en atmósfera de argón. Los disolventes y monómeros líquidos se destilan sobre CaH₂.

30 La microestructura de los homo- y los copolímeros obtenidos en los ejemplos siguientes se determinó con las técnicas de RMN ¹H y de RMN ¹³C. Para este fin se usó un espectrómetro BRUKER DRX 400 a frecuencias de 400 MHz para la técnica de RMN ¹H y de 100,6 MHz para la técnica de RMN ¹³C.

35 Las propiedades térmicas (temperaturas de fusión y de transición vítrea) se midieron por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) en un aparato Setaram DSC 131. El programa de temperatura usado corresponde a una subida de temperatura de -120 °C a 150 °C a la velocidad de 10 °C/min.

40 Los pesos moleculares en número (Mn) y el índice de polimolecularidad (IP) se determinaron por cromatografía de exclusión estérica usando el aparato y que las condiciones de análisis que se describen en las tablas T1 y T2 que siguen a continuación, con patrones de poliestireno o PMMA. Los pesos moleculares de los polietilenos y de los copolímeros de etileno / monómeros polares (semicristalinos) se expresan en pesos reales, usando una técnica de calibración universal gracias a una doble detección (refractómetro y viscosímetro).

Para el análisis de los polietilenos y los copolímeros de etileno / monómeros polares (semicristalinos), las condiciones se indican a continuación:

Tabla T1

<u>Aparato:</u>	Waters Alliance GPCV 2000
<u>Columnas:</u>	3 columnas Waters Styragel HT6E).
<u>Temperatura:</u>	150 °C
<u>Disolvente:</u>	Triclorobenceno
<u>Velocidad de elución:</u>	1 ml/min

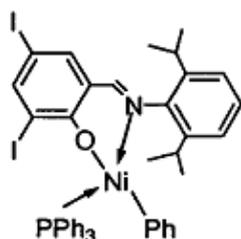
- 5 Los pesos moleculares de los homopolímeros polares y de los copolímeros de etileno / monómeros polares amorfos se expresan en equivalentes de poliestireno (cuando el copolímero contiene estireno) o poli(metacrilato de metilo) (cuando el copolímero contiene un monómero (met)acrílico) usando una detección con el refractómetro. Para el análisis de los homopolímeros polares y de los copolímeros de etileno / monómeros polares amorfos, las condiciones se indican a continuación:

Tabla T2

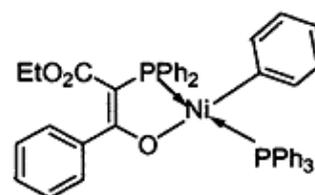
<u>Aparato:</u>	
<u>Columnas:</u>	Waters, 515 HPLC (bomba), RI 410 (detector) 1 x Waters Styragel HR 4E
<u>Temperatura:</u>	+ 2 x Waters Styragel HR 5E
<u>Disolvente:</u>	Tcolumna = 45 °C, Tdetector = 40 °C
<u>Velocidad de elución:</u>	THF 1 ml/min

- 10 En los ejemplos 1 a 12, los complejos organometálicos usados, indicados como A y B, se preparan de acuerdo con los métodos que se describen en Grubbs, Organometallics 1998 17,3149 y Matt, Chemistry--A European Journal, 12 (20), 5210-5219; 2006) respectivamente.

A es =



B es =



EJEMPLOS 1-3

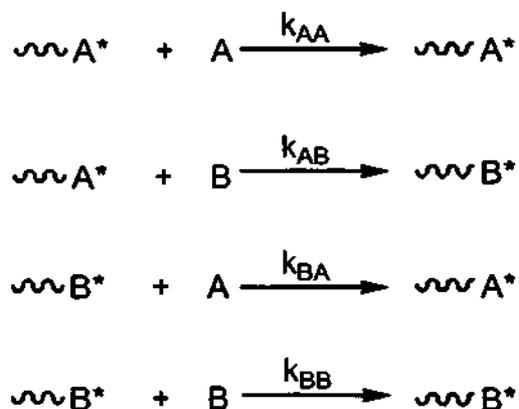
- 15 Copolimerizaciones de monómeros polares con dos tipos de complejos de níquel

En los ejemplos 1 a 3, la copolimerización de los comonómeros se realizó en masa en los comonómeros, en diferentes proporciones de dichos comonómeros. El complejo organometálico y si fuera necesario la trifenilfosfina disuelven en dichos comonómeros. La temperatura de polimerización se fija con un baño con termostato en el que se sumerge el vial de vidrio que contiene los reactivos tal como se ha definido anteriormente.

- 20 Después de un tiempo t de reacción, la polimerización se detiene por refrigeración y a continuación se obtiene el polímero por precipitación en metanol. Después del secado, se obtiene una masa m de polímero característica del rendimiento másico (g) de la reacción.

El valor de las relaciones de reactividad de dos comonómeros es una información mecanística primordial ya que permite identificar el mecanismo de polimerización aplicado.

Con el fin de acceder a estas relaciones de reactividad, primero hay que establecer la ecuación de copolimerización. Se consideran las relaciones de polimerización de los monómeros A y B siguientes :



5

siendo A* y B* las especies activas asociadas a los monómeros A y B respectivamente. Se considera la misma reactividad para todas las especies activas A* y B* respectivamente, cualquiera que sea la longitud de la cadena que sustituye a la especie activa. Cada especie activa A* y B* puede reaccionar con los dos monómeros presentes A y B, de acuerdo con las constantes de velocidad k_{AA} y k_{BB} para las homopolimerizaciones y k_{AB} y k_{BA} hasta las copolimerizaciones.

10

A continuación se pueden definir las relaciones de reactividad r_A y r_B como las relaciones entre las constantes de velocidad de las reacciones de homopolimerización y de copolimerización, es decir:

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{y} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

1. Complejo de tipo A : copolimerización de estireno/acrilato de butilo (Abu)

- 15 $[Ni] = 2,2 \text{ mM}$, $V_{total \text{ de monómeros}} = 10 \text{ ml}$ (polimerización en masa en los monómeros),
 $m_{3PPh_3} = 20 \text{ mg}$ de PPh_3 si se añade PPh_3
 $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, duración de la polimerización = 3 horas

Tabla I

	% en peso de ABu alimentación	% en peso de ABu polímero	Rdt g polímero	Mn 1 ^{er} pic g/mol (lp)	Mn 2 ^o pic g/mol (lp)	r_A (estireno) calculada*	r_B (Abu) calculada*	R^2 *
Sin adición de PPh3	20 %	20 %	0,67	$2,4 \cdot 10^5$ (1,3)	$3,0 \cdot 10^4$ (1,6)			
	49 %	41 %	0,62	$2,9 \cdot 10^5$ (1,2)	$4,0 \cdot 10^4$ (1,6)	0,82	0,27	1
	70 %	54 %	0,6	$4,8 \cdot 10^5$ (1,3)	$7,0 \cdot 10^4$ (1,6)			
+ 3 eq. de PPh3	20 %	20 %	0,83	-	$3,8 \cdot 10^4$ (2,4)			
	49 %	40 %	0,87	-	$4,8 \cdot 10^4$ (2,3)	0,81	0,24	1
	70 %	54 %	0,8	-	$6,9 \cdot 10^4$ (1,9)			

*calculados a partir del método de mínimos cuadrados, R^2 : coeficiente de determinación.

Cuando el complejo de níquel se usa solo (por lo tanto con 1 PPh₃), se produce la copolimerización y conduce a los mismos copolímeros (mismo índice de integración de los comonómeros) que cuando el complejo de níquel se usa con 3 PPh₃ complementarias. La adición de 3 PPh₃ conduce a un rendimiento mejor.

- 5 Por lo tanto, el mecanismo de copolimerización del acrilato de butilo y del estireno a partir de un catalizador de poliolefinas es por lo tanto por radicales (rA y rB de acuerdo con los valores indicados en la bibliografía, rA(estireno) = 0,81 y rB(ABu) = 0,22 a partir del Manual de Polímeros). El cálculo de las relaciones de reactividad permite acceder al diagrama de composición de los copolímeros (ilustrado en la figura 1 adjunta, con el ejemplo de la copolimerización de estireno y acrilato de butilo). Se observa que la curva recalculada a partir de los valores de las relaciones de reactividad está muy de acuerdo con los valores experimentales medidos (con o sin adición de PPh₃).

10 2. Complejo de tipo B : copolimerización de estireno/acrilato de butilo

[Ni] = 2,2 mM, V_{total de monómeros} = 10 ml,
 m_{3PPh3} = 20 mg de PPh₃ si se añade PPh₃
 T = 70 °C, duración de la polimerización = 3 horas

Tabla II

	% en peso de ABu alimentación	% en peso de ABu polímero	Rendimiento g polimerización	Mn g/mol (Ip)	rA (estireno) calculado*	rB (ABu) calculado*	R ² *
Sin adición de PPh₃	20 %	21 %	0,36	3,1.10 ⁵ (2,6)			
	39 %	35 %	0,33	3,3.10 ⁵ (3,3)			
	59 %	44 %	0,26	3,9.10 ⁵ (2,8)	0,73	0,17	0,999
	80 %	58 %	0,22	3,6.10 ⁵ (3,1)			
+ 3 eq. de PPh₃	20 %	18 %	0,40	2,1.10 ⁵ (2,6)			
	39 %	33 %	0,36	3,5.10 ⁵ (2,7)			
	59 %	45 %	0,32	3,7.10 ⁵ (2,5)	0,95	0,25	0,997
	80 %	58 %	0,23	3,1.10 ⁵ (2,9)			

*calculados a partir del método de mínimos cuadrados, R²: coeficiente de determinación.

- 15 El mecanismo de copolimerización del acrilato de butilo y del estireno a partir de un catalizador de poliolefinas es por lo tanto por radicales (rA y rB de acuerdo con los valores indicados en la bibliografía, rA(estireno) = 0,81 y rB(ABu) = 0,22 a partir del Manual de Polímeros).

3. Copolimerizaciones de otros monómeros polares (MMA/estireno, ABu/MMA)

- 20 Las copolimerizaciones también se realizaron con otros dos pares de monómeros polares mencionados anteriormente (siendo MMA metacrilato de metilo). Las copolimerizaciones han permitido acceder a las relaciones de reactividad de las parejas de comonómeros, usando el método de mínimos cuadrados.

Tabla III

Comonómero A	Comonómero B	Complejo de Ni usado	rA calculado*	rB calculado*	R ² *	(rA)(rB)
Metacrilato de metilo rA = 2,35**	Acrlato de butilo rB = 0,33**	N,O-quelado solo	0,74	0,17	1	0,13

Comonomero A	Comonomero B	Complejo de Ni usado	rA calculado*	rB calculado*	R ² *	(rA)(rB)
		N,O-quelado con 3 PPh ₃	0,82	0,21	1	0,17
		P,O-quelado solo	0,97	0,30	0,989	0,29
		P,O-quelado con 3 PPh ₃	1,63	0,55	0,951	0,90
Estireno rA = 0,52***	Metacrilato de metilo rB = 0,46***	N,O-quelado solo	0,87	0,45	0,997	0,39
		N,O-quelado con 3 PPh ₃	0,79	0,11	0,980	0,87
		P,O-quelado solo	1,40	0,42	0,980	0,59
		P,O-quelado con 3 PPh ₃	1,06	0,39	0,980	0,41

*calculados a partir del método de mínimos cuadrados, R²: coeficiente de determinación;

** valores de relaciones de reactividad informadas en el Manual de Polímeros para la copolimerización de radicales del metacrilato de metilo y acrilato de butilo ;

*** valores de relaciones de reactividad informadas en el Manual de Polímeros para la copolimerización de radicales del estireno y metacrilato de metilo.

La copolimerización se favorece mediante la adición de ligando fosfina al sistema.

EJEMPLOS 4-14

Copolimerizaciones de etileno y de monómeros polares con dos tipos de complejos de níquel

- 5 Las copolimerizaciones se realizan en un reactor agitado de 160 ml. x mg de catalizador (y la trifenilfosfina si fuera necesario) se disuelven en 50 ml de monómero polar y se aplica una presión de etileno en la solución. La temperatura y la presión de etileno se mantienen constantes durante toda la polimerización. Después de un tiempo t de reacción, la polimerización se detiene refrigerando Y desgasificando el reactor, obteniéndose el polímero por precipitación en el metanol. Después del secado, se obtiene una masa m de polímero característica del rendimiento másico (g) de la reacción.

Los ejemplos 4 a 9 usan catalizador de tipo de A.

4. Copolimerización de etileno y de metacrilato de metilo

La duración se mantiene en 120 minutos, tiempo para el que la actividad medida en etileno es estable.

Tabla IV

Ensayos	T °C	P _{C2} MPa	Duración min	Rdt g	Catalizador + x PPh3	Mn (Ip) g/mol
1	50	2,7	120	4,1	x = 0	10 000 (3,0)
2	50	10	120	6,5	x = 0	12 000 (3,7)
3	50	15	60	6,2	x = 0	na
4	50	25	120	6,1	x = 0	24 000 (4,6)
5	50	2,7	120	3,1	x = 3	28100 (1,7) 600 (2,0)
6	50	10	120	1,2	x = 3	37600 (1,9) 2000 (1,5)
7	50	15	120	4,5	x = 3	na

Ensayos	T °C	P _{C2} MPa	Duración min	Rdt g	Catalizador + x PPh ₃	Mn (Ip) g/mol
8	80	10	120	1,8	x = 0	45500 (2,6) 2700 (1,4)
9	80	10	120	2,7	x = 9	32400 (1,6) 3400 (1,3)
10	50	10	120	1,8	x = 9	14400 (2,7) 500 (1,5)

Tabla V : Índices de integración de MMA (% en moles, determinado por RMN 1 H)

Ensayos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% en moles de MMA	20,5 %	2,7 %	0,2 %	0,3 %	34,0 %	7,7 %	4,5 %	53,3 %	87,7 %	50,1 %

La tabla V muestra los índices de integración molar de MMA, calculados a partir de los espectros de RMN ¹H de los copolímeros. Se considera el MMA de acuerdo con los protones del -OMe y del etileno de acuerdo con los protones de los CH₂ menos los CH₂ y CH₃ los de MMA.

5

Tabla VI : propiedades térmicas de copolímeros de etileno/MMA

Ensayos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tf °C (Tg °C)	112,3	122,4	125,5	130,4	No	(109)	(113)	(106)	(104)	No

La tabla VI muestra las propiedades térmicas de copolímeros de etileno/MMA que contienen entre un 66 % y un 95,5 % en moles de etileno, con un punto de fusión bajo o ninguno, que muestran de este modo la ausencia de homopolietileno. Conteniendo el polímero etileno a pesar de todo, aún estamos en presencia de copolímero.

El RMN ¹³C permite identificar las señales que corresponden al etileno y al MMA y permite distinguir señales (a 21,9/22,6/23,5/32,8/33,5/34,8 ppm), atribuidas a las alternancias entre las unidades de etileno y MMA en el copolímero. Estas señales son de intensidad débil, lo que refleja el carácter de bloques (y no alternativo o estadístico) del copolímero. La DSC muestra que las longitudes de los bloques de polietileno son insuficientes para conducir a un fenómeno de fusión significativo.

15 5. Copolimerización de etileno y de acrilato de butilo

Tabla VII

Ensayos	T °C	P _{C2} MPa	Duración min	Rendimiento g	Catalizador + x PR ₃	% en moles de ABu	Mn g/mol (Ip)	Tg °C
1	50	2,5	485	0	x = 0	*	*	*
2	50	10	210	0	x = 0	*	*	*
3	50	2,5	210	2,2	x = 3, R = Ph	86,3 %	58 000 (5,2)	-49
4	50	10	120	0	x = 3, R = Ph	*	*	*
5	75	11	210	0	x = 3, R = Ph	*	*	*
6	50	10	240	1,0	x = 9, R = Ph	51,3 %	158 000 (3,3)	-53
7	50	3	210	0	x = 3, R = Ci	*	*	*
8	50	2,5	240	0	x = 9, Piridina	*	*	*

Estos resultados muestran que no hay temperatura de fusión y por lo tanto no hay secuencias largas de etileno (y por lo tanto tampoco de homopolímero de etileno). La temperatura de transición vítrea Tg corresponde a la de un PABu (-50 °C) por lo tanto compatible con los bloques de acrilato de butilo de un copolímero de múltiples bloques.

20

6. Copolimerización de etileno y de estireno

Tabla VIII

Ensayos	T °C	P _{C2} MPa	Duración min	Rendimiento g	Catalizador + x PR ₃	% en moles de Estireno insertado	Mn g/mol (lp)
1	50	2,5	180	1,2	x = 0	64,2 %	4900 (1,8)
2	50	11	180	0,3	x = 0	16,5 %	7900 (3,2)
3	50	2,5	180	2,2	x = 3, R = Ph	73,3 %	3400 (2,4)
4	50	10	180	1,1	x = 3, R = Ph	42,1 %	100 000 (1,2)
5*	105	3	180	6,1	x = 0	96,9 %	25 000 (4,9)
6*	105	10	60	1,9	x = 0	90,5 %	35 000 (1,9)

*40 ml de estireno + 10 ml de tolueno

Los polímeros obtenidos son amorfos (sin punto de fusión), por lo tanto no hay secuencia larga de etileno (y por lo tanto tampoco de homopolímero de etileno).

5 7. Copolimerización de etileno y de acrilato de metilo

Tabla IX

Ensayos	T °C	P _{C2} MPa	Duración min	Rendimiento g	Catalizador + x PR ₃	% en moles de AMe	Mn g/mol (lp)	Tg °C
1	50	2,5	240	1,7	x = 0	15,4 %	85 000 (5,6)	20
2	50	10	240	0,5	x = 0	5,9 %	92 000 (2,7)	0
3	50	2,5	240	2,9	x = 3, R = Ph	1,4 %	NA	20
4	50	10	240	0,3	x = 3, R = Ph	36,2 %	NA	0

Las propiedades térmicas de los copolímeros de etileno y acrilato de metilo indican que los polímeros son amorfos y las Tg observadas oscilan aproximadamente a la de un poliacrilato de metilo (a 10 °C), por lo tanto es compatible con los bloques de acrilato de metilo de un copolímero de múltiples bloques.

10 8. Copolimerización de etileno y de metacrilato de butilo

Tabla X

Ensayos	T °C	P _{C2} MPa	Duración min	Rendimiento g	Catalizador + x PR ₃	% en moles de MABu	Mn g/mol (lp)	Tf en °C
1	50	2,5	240	3,4	x = 0	7,2 %	7300 (23,7)	113
2	50	10	330	8,9	x = 0	0,5 %	8800 (18,3)	128
3	50	2,5	240	3,3	x = 3, R = Ph	46,0 %	134 000 (6,5)	*
4	50	10	240	5,7	x = 3, R = Ph	0,8 %	NA	126

Las propiedades térmicas de los copolímeros de etileno y de metacrilato de butilo indican que los polímeros son semicristalinos o amorfos. La cristalinidad disminuye con el índice de integración de monómero polar.

9. Terpolimerización de etileno, MMA y acrilato de butilo

Tabla XI

Ensayos	T °C	P _{C2} MPa	Monómeros ml	Duración min	Rendimiento g	Catalizador + x PR ₃	% en moles de MMA insertado	% en moles de ABu insertado	Mn g/mol (lp)
1	50	3	MMA/ABu 48/2	240	0,5	x = 0	79,6 %	0 %	94 000 (6,1)
2	50	2,5	MMA/ABu 40/10	240	0	x = 0	*	*	*
3	50	2,5	MMA/ABu 25/25	240	0	x = 0	*	*	*
4	50	2,5	MMA/ABu 40/10	105	4,1	x = 3, R = Ph	41,2 %	7,1 %	64 000 (2,2)
5	50	2,5	MMA/ABu 25/25	240	1,6	x = 3, R = Ph	37,8 %	15,9 %	241 000 (6,2)
6	50	3	MMA/ABu 15/35	240	2,6	x = 3, R = Ph	32,6 %	28,8 %	205 000 (6,7)

Los polímeros obtenidos son amorfos (sin punto de fusión), por lo tanto no hay secuencia larga de etileno (y por lo tanto tampoco de homopolímero de etileno).

5 Los ejemplos siguientes usan catalizador de tipo B.

10. Copolimerización de etileno y de metacrilato de metilo

Tabla XII

Ensayos	[Ni] en mM	P _{C2} MPa	Duración min	Rdt g	Catalizador + x PPh ₃	% en moles de MMA	Mn (lp) g/mol	Tf °C
1	0,5	3	60	1,3	x = 0	0,9 %	370 (1,3)	*
2	1,3	10	30	10,0	x = 0	0,3 %	650 (1,2)	110,8
3	0,5	10	60	4,1	x = 0	0,6 %	970 (1,3)	NA
4	0,6	2,8	60	0,7	x = 3 R = Ph	42,2 %	426 000 (2,2)	*
5	0,5	10	60	2,5	x = 3 R = Ph	1,0 %	550 (1,1)	*

Las propiedades térmicas de los copolímeros de etileno y de metacrilato de metilo indican que los polímeros son semicristalinos o amorfos. La cristalinidad disminuye con el índice de integración de monómero polar

10 11. Copolimerización de etileno y de acrilato de butilo

Tabla XIII

Ensayos	[Ni] en mM	P _{C2} MPa	Duración min	Rendimiento g	Catalizador + x PR ₃	% en moles de ABu	Mn (lp) g/mol
1	2,6	2,5	120	0	x = 0	*	*
2	2,6	10,9	120	0	x = 0	*	*
3	0,6	2,8	120	0	x = 3 R = Ph	*	*
4	1,3	2,8	120	0,4	x = 3 R = Ph	NA	406000 (8,2)
5	2,6	2,5	120	1,0	x = 3 R = Ph	80,9 %	38 000 (6,4)

ES 2 531 525 T3

Ensayos	[Ni] en mM	P _{C2} MPa	Duración min	Rendimiento g	Catalizador + x PR3	% en moles de ABu	Mn (lp) g/mol
6	2,6	11,5	120	0,8	x = 9 R = Ph	66,0 %	NA

Los polímeros obtenidos son amorfos (sin punto de fusión), por lo tanto no hay secuencia larga de etileno (y por lo tanto tampoco de homopolímero de etileno).

12. Copolimerización de etileno y de estireno

Tabla XIV

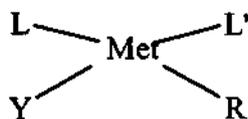
Ensayos	[Ni] en mM	P _{C2} MPa	Duración min	Rendimiento g	Catalizador + x PR3	% en moles de Estireno	Mn (lp) g/mol
1	0,5	2,8	120	3,8	x = 0	7,6 %	NA
2	0,5	10	40	11,7	x = 0	0 %	340 (2,2)
3		3	120	1,1	x = 3 R = Ph	49,8 %	16 000 (3,4)
4	0,5	10	120	1,7	x = 3 R = Ph	0 %	NA

5

Los polímeros obtenidos son amorfos (sin punto de fusión), por lo tanto no hay secuencia larga de etileno (y por lo tanto tampoco de homopolímero de etileno).

REIVINDICACIONES

1. Proceso de preparación de copolímeros de bloques a partir de al menos un monómero apolar en particular etileno y de al menos un monómero polar, realizándose la copolimerización en presencia de un sistema catalítico formado por un complejo organometálico de fórmula:



5

en la que:

- a. Met representa un metal que pertenece a los grupos VIII, IX y X,
 b. Y representa una molécula de ligando que oxida el metal y formada por grupos heteroatómicos basados en C, H y al menos un átomo seleccionado entre: O, S, P, N, y preferentemente de tipo fenoxi,
 10 c. L representa una molécula formadora de complejos formada por grupos heteroatómicos basados en C, H y al menos un átomo seleccionado entre: O, S, P, N, y preferentemente de tipo imina o iluro,
 d. L' representa una molécula formadora de complejos dadora de electrones y monodentada, tal como una fosfina, piridina, preferentemente una fosfina, e incluso más preferentemente trifenilfosfina,
 15 e. R es un grupo hidrocarburo de tipo alquilo o alquilarilo que tiene de 1 a 20 átomos de C, o de tipo cicloalquilo o fenilo que tiene de 6 a 20 átomos de C, preferentemente un grupo metilo o fenilo sin adición de cocatalizador, conduciendo dicho proceso a la formación de un copolímero de bloques que satisface las siguientes relaciones:

$$\Sigma p-a / \Sigma p-p \ll 1$$

$$\Sigma p-a / \Sigma a-a \ll 1$$

20 $\Sigma p-a > 1$ (en cada cadena del polímero), en las que: « p-a » representa un enlace entre un monómero polar (p) y un monómero apolar (a); « p-p » representa un enlace entre dos monómeros polares; « a-a » representa un enlace entre dos monómeros apolares.

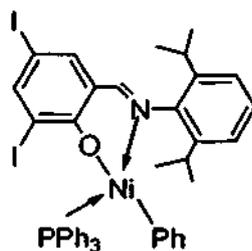
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el metal se elige entre el grupo: hierro, cobalto, níquel, paladio y platino.

3. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2 en el que Y y L se unen mediante un enlace covalente.

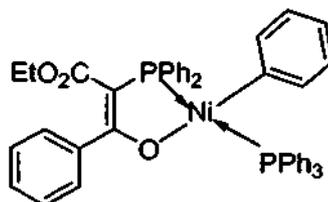
25 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el monómero polar se selecciona entre el grupo de: ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados; ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato de butilo y metacrilato de metilo; derivados de estireno tales como estireno o α -metilestireno considerados como monómero polar cuando se asocian a una α -olefina, etileno o propileno; acrilamidas y metacrilamidas tales como acrilamida, metacrilamida y sus derivados ; acrilonitrilo y sus derivados; y preferentemente es acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, estireno o acrilato de butilo.
 30

5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 en el que el complejo organometálico es un complejo de níquel.

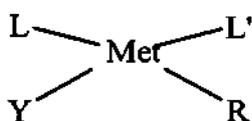
35 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el complejo organometálico es un complejo de salicilaldimina que tiene la siguiente estructura:



7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el complejo organometálico es un complejo de fosfino-enolato que tiene la siguiente estructura:



- 5 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que, cuando la polimerización se produce en solución, los monómeros apolares, en estado líquido o gaseoso, reaccionan con los monómeros polares en estado líquido, en presencia del complejo organometálico, en un disolvente de hidrocarburo inerte.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que, cuando la polimerización se produce en masa, los monómeros apolares, en estado líquido o gaseoso, reaccionan con los monómeros polares en estado líquido, en presencia del complejo organometálico.
- 10 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la polimerización se realiza entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y bajo una presión comprendida entre la presión atmosférica y 30 MPa.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el peso molecular medio en número del copolímero de bloques obtenido es de 10^3 y 10^6 g/mol.
12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende una etapa de adición de una base de Lewis, preferentemente trifenilfosfina, al medio de reacción.
13. Copolímeros de bloques susceptibles de obtención mediante el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende uno o varios bloques de monómero polar y uno o varios bloques de monómero apolar en particular de etileno.
14. Copolímeros de bloques de acuerdo con la reivindicación 13 en los que el monómero polar se selecciona entre el grupo: acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, estireno.
15. Copolímeros de bloques de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 y 14 en los que los índices molares de cada uno de los comonómeros varían de un 0,1 % a un 99,9 %.
- 25 16. Uso de un sistema catalítico formado por un complejo organometálico de fórmula:



en la que:

a. Met representa un metal que pertenece a los grupos VIII, IX y X,

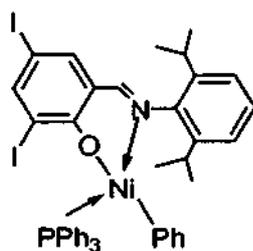
- b. Y representa una molécula de ligando que oxida el metal y formada por grupos heteroatómicos basados en C, H y al menos un átomo seleccionado entre: O, S, P, N, y preferentemente grupos fenoxi,
- c. L representa una molécula formadora de complejos formada por grupos heteroatómicos basados en C, H y al menos un átomo seleccionado entre: O, S, P, N, y preferentemente de tipo imina o iluro,
- 5 d. L' representa una molécula formadora de complejos dadora de electrones y monodentada, tal como una fosfina, piridina, preferentemente una fosfina, e incluso más preferentemente trifenilfosfina,
- e. R es un grupo hidrocarburo de tipo alquilo o alquilarilo que tiene de 1 a 20 átomos de C, o de tipo cicloalquilo o fenilo que tiene de 6 a 20 átomos de C, preferentemente un grupo metilo o fenilo, para la copolimerización de bloques de al menos un monómero apolar en particular etileno y de al menos un monómero polar sin adición de
- 10 cocatalizador que satisface las siguientes relaciones:

$$\Sigma p-a/\Sigma p-p \ll 1$$

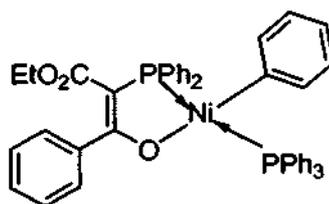
$$\Sigma p-a/\Sigma a-a \ll 1$$

$\Sigma p-a > 1$ (en cada cadena del polímero), en las que: « p-a » representa un enlace entre un monómero polar (p) y un monómero apolar (a); « p-p » representa un enlace entre dos monómeros polares; « a-a » representa un enlace entre dos monómeros apolares.

- 15 17. Uso de acuerdo con la reivindicación 16 en la que el complejo organometálico es un complejo de salicilaldimina que tiene la siguiente estructura:



18. Uso de acuerdo con la reivindicación 16 en la que el complejo organometálico es un complejo de fosfino-enolato que tiene la siguiente estructura:



20

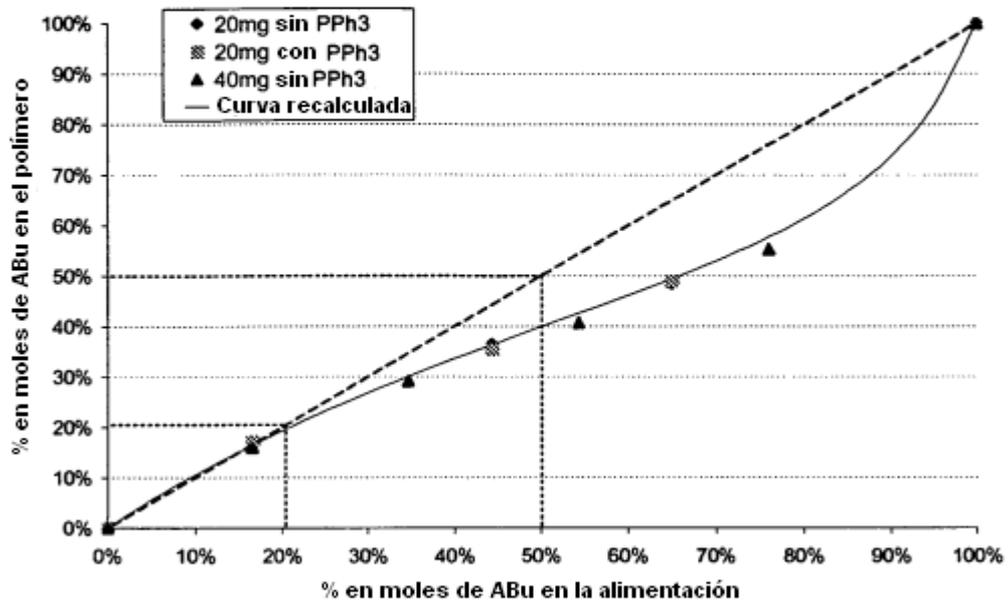


FIG 1