

Figura 2 - Catena dell'evoluzione tecnologica dei catalizzatori di polimerizzazione

SSC's ha permesso di ottenere per catalisi di coordinazione nuove concezioni di prodotto, quali polipropilene sindiotattico, interpolimeri etilene-stirene (ESI), copolimeri con comonomeri ciclici (Cyclo-Olefins-Copolymers, COC), polistirene sindiotattico. I catalizzatori basati sui metalli di tarda transizione hanno ulteriormente arricchito questo insieme: così i sistemi al nichel si sono rivelati in grado di produrre per omopolimerizzazione dell'etilene, materiali polimerici ramificati, che, per proprietà, possono essere assimilati ai plastomeri ed elastomeri, tipicamente ottenuti grazie all'uso di comonomeri appropriati. I sistemi al palladio potrebbero rivoluzionare le vie d'accesso alla funzionalizzazione dei materiali poliolefinici, in virtù della loro capacità di inserire comonomeri polari: esperimenti preliminari hanno portato all'attenzione generale questa loro specificità. Ulteriori sviluppi potranno dimostrare il loro reale interesse in applicazioni commerciali.

Nuove barriere nelle proprietà del polietilene ad alta densità sono state infrante grazie ai sistemi LTM del gruppo Fe. La particolare combinazione di un'alta linearità e un'elevata larghezza nella distribuzione dei pesi molecolari ha permesso di ottenere omopolimeri di accresciuta densità e quindi a migliorata rigidità, proprietà barriera... Complessi organometallici al cromo, in combinazione con appropriati agenti di alchilazione, sono emersi come piattaforme di notevole interesse commerciale per la produzione di 1-esene per trimerizzazione selettiva dell'etilene, sottraendo la produzione di questo importante comonomero per l'industria del polietilene alle regole di selettività e distribuzione prodotti tipiche dei processi di oligomerizzazione (siano essi cationici o catalitici).

Chi sono questi "geni"?

Un numero crescente di pubblicazioni porta ogni giorno all'attenzione dei produttori di poliolefine nuove strutture organometalliche alla base di formulazioni catalitiche capaci di attivare monomeri olefinici alla polimerizzazione. Notevoli sforzi di classificazione e razionalizzazione hanno condotto a raccolte enciclopediche di indubbio valore, che costituiscono un solido riferimento per indirizzi futuri [2]. Lo scopo di questo paragrafo è molto meno ambizioso; e la prospettiva senz'altro differente. Ciò che interessa il produttore di poliolefine sono quelle piattaforme catalitiche per le quali la robustezza e l'estrapolabilità sono confermate, nello sviluppo delle quali la comunità dei concorrenti è attiva in termini di attività RD&T o commerciali, o di protezione (proprietà industriale). A questo scopo, per determinare lo stato di avanzamento tecnologico di una data piattaforma catalitica, si preferisce suddi-

videre le differenti componenti di sviluppo in maglie successive di una catena di evoluzione di applicazione più generale, come illustrato nella Figura 2. È alla luce di quest'interpretazione che devono essere lette le Figure 3 e 4, nelle quali prenderemo in considerazione alcune piattaforme catalitiche che già hanno affrancato le prime tappe verso l'industrializzazione. I principali attori nello sviluppo ed industrializzazione dei sistemi metallocenici (MC) di tipo bis-ciclopentadienilico sono senz'altro ExxonMobil, Basell ed Atofina. In particolare, i lavori "pionieristici" di Exxon hanno assicurato alla società una situazione di quasi-monopolio per l'industrializzazione di tecnologie metalloceniche. Tecnologia Exxpol è il marchio che contraddistingue la piattaforma di catalizzatori MC bisCP allo zirconio, usati in particolare per polietilene a bassa densità. Basell, che raggruppa, fra l'altro, Hoechst, è fra i gruppi più attivi nello sviluppo di catalizzatori MC "bridged" [3], cui la rigidità e la stereochimica delle strutture conferiscono proprietà nuove nel controllo della tatticità del polipropilene [4].

Da menzionare, il gruppo Atofina: la famiglia di MC a geometria C₁ di tipo ciclopentadienile-fluorenilo [5] è alla base della commercializzazione di una nuova generazione di prodotti a base di polipropilene sindiotattico [6]. Lo sviluppo dei catalizzatori conosciuti come "constrained geometry catalyst", a base di titanio, commercializzati sotto il marchio commerciale Insite, rappresentano il frutto di ricerche svolte principalmente nei laboratori di Dow Chemicals [7]. BP Chemical [8], in collaborazione con Dow, ha partecipato attivamente all'implementazione della tecnologia Insite nel suo processo Innovene di polimerizzazione dell'etilene in fase gassosa. DuPont de Nemours [9] e BP Chemicals [10], forti della collaborazione con l'Università della North Carolina e con l'Imperial College, rispettivamente, sono i protagonisti principali nello sviluppo delle tecnologie LTM.

Alcune delle strutture più frequentemente citate nell'abbondante letteratura brevettuale sono riprese in Figura 3. La Figura 4 rappresenta altre piattaforme catalitiche: i catalizzatori Star di Equistar [11], MC di tipo alchil-boratabenzene, i catalizzatori "F" di Mitsui con leganti fenossi-imminici [12], la tecnologia catalitica Gavilan di Eastman [13], basata sui sistemi pirrolo-imminici, i catalizzatori fosfinimminici di Nova Chemicals [14].

Eterogeneizzazione dei SSC's

Enormi sforzi sono oggi diretti allo sviluppo di tecnologie catalitiche "drop-in", capaci di assicurare con successo il retrofit d'im-

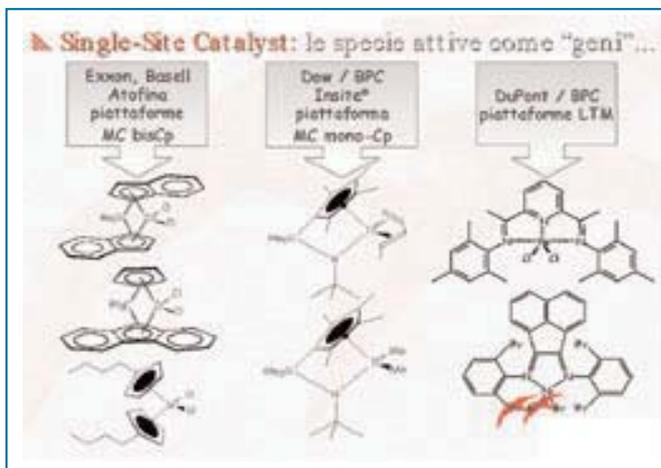


Figura 3 - Principali piattaforme catalitiche SSC's in corso di commercializzazione

pianti di produzione esistenti; al tempo stesso si sono affiancati miglioramenti tecnologici e know-how, estendendo le finestre di operabilità degli impianti, contribuendo così a gettare le basi di sviluppi basati su nuove composizioni catalitiche.

In questo contesto, lo stadio di eterogeneizzazione dei catalizzatori single-site è di fondamentale importanza quando l'opzione tecnologica perseguita ne prevede l'impiego in tecnologie di processo in fase slurry o in fase gassosa, tecnologie che richiedono un elevato grado di controllo della morfologia dei grani polimerici. In questo caso l'eterogeneizzazione permette di ottenere molteplici benefici. In primo luogo, permette di evitare fenomeni di incrostazione delle pareti dei reattori, particolarmente nefasti nei reattori di polimerizzazione e inevitabile causa d'arresto. La polimerizzazione nel caso di sistemi SSC's eterogeneizzati avviene nella porosità del supporto: i ben noti fenomeni di crescita e replica dei grani catalitici permettono di ottenere a partire da supporti silicei sferoidali particelle polimeriche di dimensioni regolari ed alto peso specifico apparente. Il supporto permette altresì di integrare nella formulazione del catalizzatore eterogeneizzato il co-catalizzatore più adeguato (metilalumossano, attivatori ionici al boro) [15]. Nel caso del metilalumossano, è comunemente accettato che i legami alluminio-alchile presenti nel MAO reagiscano con i gruppi silanoli superficiali del supporto siliceo per originare strutture complesse, chimicamente ancorate alla superficie del supporto [16]. La messa sul supporto permette inoltre di stabilizzare le risposte cinetiche e le specifiche "prodotto" del sistema catalitico. Qualche esempio relativo ai catalizzatori al ferro di tipo bis(immino)piridinici permetterà di meglio comprendere quest'ultimo importante aspetto. I profili cinetici rappresentati nella Figura 5, a sinistra, concernono la polimerizzazione dell'etilene in sospensione in esano in presenza di un catalizzatore al ferro in combinazione con differenti alluminio-alchili; le specie attive conservano un'elevata attività per tempi di polimerizzazione di svariate ore. I corrispondenti sistemi omogenei, invece, possiedono dei tempi di vita molto brevi, dell'ordine di pochi minuti. Per quanto Kumar e Sivaram [17] abbiano dimostrato in un recente articolo che la larghezza della distribuzione delle masse molecolari di sistemi al ferro di tipo bis(immino)piridina potesse essere agevolmente regolata grazie ad un'accurata scelta del sistema

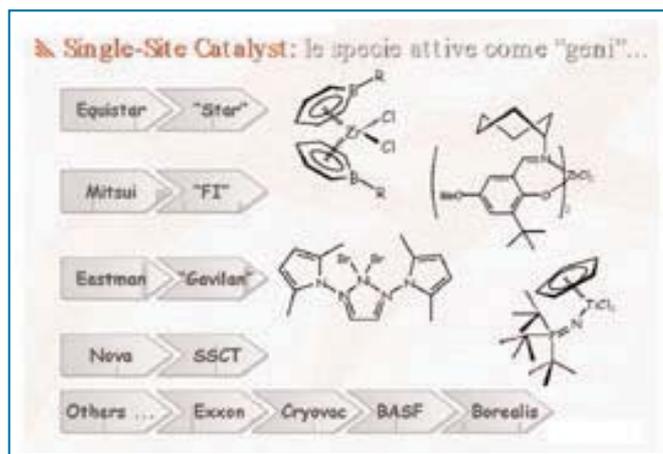


Figura 4 - Altre principali piattaforme catalitiche SSC's in corso di commercializzazione

co-catalitico, i corrispondenti sistemi eterogeneizzati risultano non più rispondere a tale parametro. I sistemi così stabilizzati, impiegati in combinazione con svariati sistemi co-catalitici danno luogo invariabilmente alle medesime larghezze di distribuzione in tutti i prodotti polietilenici che originano (Figura 6).

Tecnologie di processo: dove opera la magia

I sistemi catalitici SSC's possiedono peculiari comportamenti e risposte nei confronti delle svariate variabili di processo che permettono la regolazione dei reattori di polimerizzazione dell'etilene, come temperatura, concentrazione dell'etilene, del comonomero e dell'idrogeno. Questo tuttavia non significa che le medesime risposte processo siano attese per tutti i SSC's: ogni specie attiva genera un ben preciso tipo di sito, la cui geometria ed ingombro sterico sono fissati dalla natura dei leganti presenti nella sfera di coordinazione, impartendo determinati rapporti di reattività nei confronti delle differenti specie molecolari (etilene, idrogeno, comonomero...). Di particolare rilievo risultano quindi la risposta all'idrogeno, vale a dire la capacità che il catalizzatore ha di dare luogo a fenomeni di trasferimento all'idrogeno per la modulazione del peso molecolare, e la risposta al comonomero, ovvero la reattività delle specie attive SSC's nella polimerizzazione dell'etilene verso olefine superiori, tipicamente utilizzate per la regolazione della densità del prodotto e per conferire al polimero quella flessibilità necessaria per le proprietà meccaniche a lungo termine. I grafici di Figura 7 e 8 mostrano alcune risposte tipiche di sistemi metallocenici e di altri SSC's. Se i catalizzatori a singolo centro basati sui metalli della destra della classificazione periodica possiedono reattività estremamente elevate nei confronti dell'idrogeno utilizzato quale agente di trasferimento, anche se con differenti "sfumature" in funzione della molecola attiva, le risposte dei catalizzatori al ferro sono molto più blande e simili a quelle dei catalizzatori commerciali di tipo Ziegler. Passando poi alla risposta

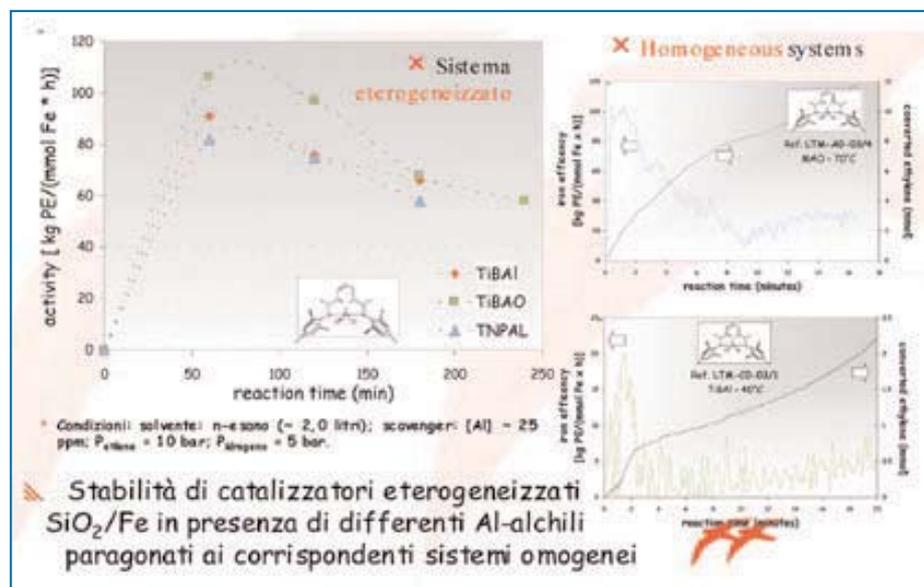


Figura 5 - Profili cinetici di catalizzatori al ferro: confronto fra sistemi eterogeneizzati e sistemi omogenei

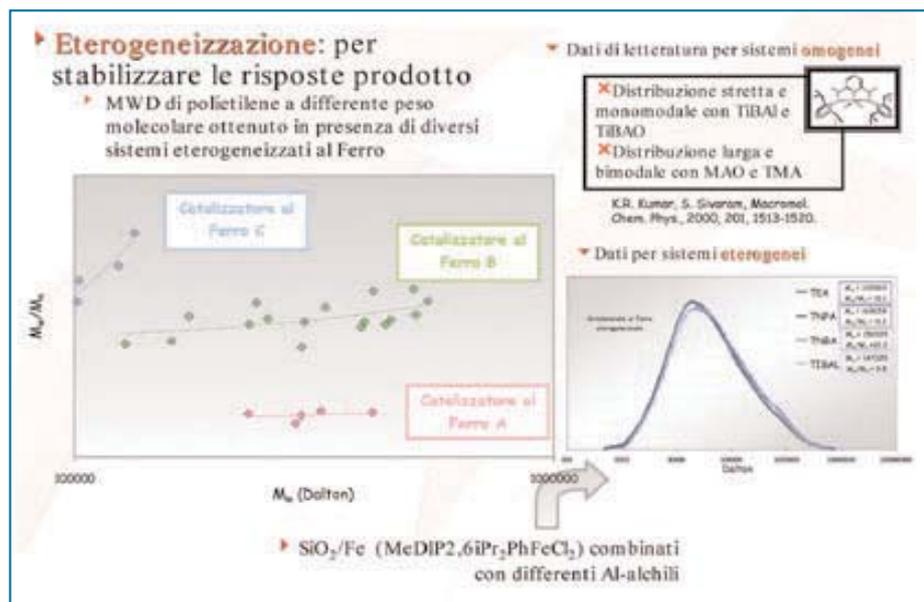


Figura 6 - Distribuzione delle masse molecolari: catalizzatori al ferro omogenei ed eterogeneizzati

al comonomero, le differenze fra i MC ed i catalizzatori LTM divengono ancora più estreme: se una peculiarità dei MC è quella di incorporare agevolmente olefine superiori, i catalizzatori al ferro danno luogo principalmente a fenomeni di trasferimento al monomero, accompagnati da una trascurabile incorporazione.

Nuove potenzialità nel design del prodotto

Mediante un'accurata selezione della specie attiva più appropriata, i catalizzatori SSC's possono dare accesso a strutture polietileniche in cui è possibile regolare la larghezza di distribu-

zione delle masse molecolari, la densità dell'omopolimero, la distribuzione del comonomero, e quindi le proprietà meccaniche che ne conseguono, secondo ben definite relazioni microstruttura/proprietà. La scelta di una ben definita specie attiva permette di ottenere un polietilene d'ampia o stretta larghezza di distribuzione delle masse molecolari. I catalizzatori a base di metalli del IV gruppo originano distribuzioni di masse molecolari molto strette: metalloceni e "constrained geometry catalysts" producono polietilene con MWD compreso fra 2 e 3. I catalizzatori al ferro di tipo bis(immino)piridina possono produrre polietilene con MWD molto larga (8÷12), simile ai prodotti ex-catalizzatori al Cr convenzionali, o mediamente larga (4÷5), simile ai prodotti ex-Ziegler, in funzione della natura del legante.

In Figura 9, sono riportate le relazioni massa molecolare/densità per omopolimeri ottenuti a partire da differenti piattaforme SSC, confrontati con materiali ottenibili a partire da catalizzatori convenzionali di tipo Ziegler o al cromo. Le caratteristiche molecolari che intervengono nel determinare la densità dell'omopolimero, e quindi tutte le correlate proprietà (rigidità, modulo) sono funzione da un lato della larghezza della distribuzione delle masse molecolari e dall'altro dall'intrinseca linearità (assenza di "difetti" o di ramificazioni lunghe) della catena polimerica, determinate, in modo univoco, dalla natura della specie attiva. Una particolarità che è riconosciuta ai catalizzatori SSC è, inoltre, quella di originare copolimeri a base etilenica con una distribuzione omogenea delle ramificazioni: tale tipo di distribuzione permet-

Tabella 1 - Variazioni ex-SSC's di famiglie tradizionali di prodotti poliolefinici

	HDPE	(L)LDPE	PP	EPDM
Nuove varianti ex-SSC	Finacene, Atofina mPact, CPMC	Boracene MD/LL, Borealis Exceed LL, ExxonMobil Evolue LL, Evolue Japan Harmorex LL, JPO	Achieve mPP, ExxonMobil Finacene miPP, Atofina Metocene mPP, Basell	Nordel IP mEDPM, DuPont/Dow

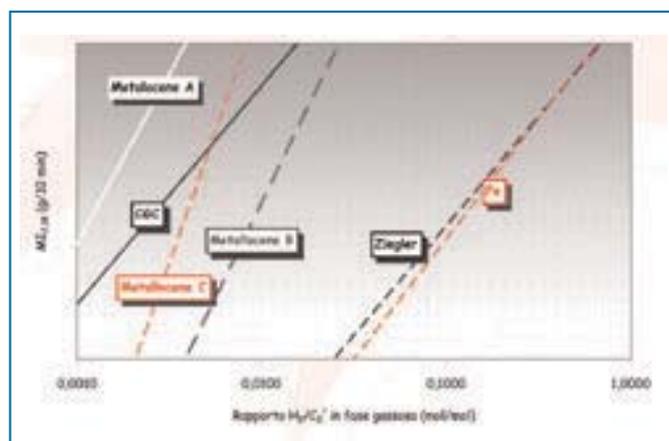


Figura 7 - Catalizzatori single-site: risposta all'idrogeno

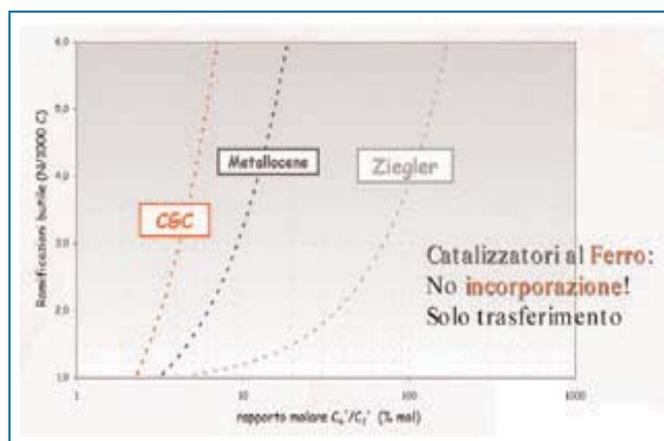


Figura 8 - Catalizzatori single-site: risposta al comonomero

Tabella 2 - Nuove famiglie di prodotti poliolefinici ex-SSC's

Plastomeri	Elastomeri etilene/norbornene	Elastomeri etilene/ottene	Interpolimeri etilene/stirene	PP elastomerico/"soft PP"	Poliolefine liquide
Exact, ExxonMobil Affinity, Dow Chemicals	EPO, Idemitsu	Engage, DuPont/Dow	Index, Dow Chemicals	FPO, Idemitsu	Trilene, Uniroyal Versipol, DuPont
Evolve-P, Evolve Japan	<i>Copolimeri etilene/CO</i>	<i>Polinorborneni sostituiti</i>	<i>Copolimeri etilene/olefine cicliche</i>	<i>Polistirene sindiotattico</i>	<i>Policicloesiltilene</i>
Luflexen, Basell Kernel, JPO	Carilon, Shell Ketonex, BP	Avratel, BF Goodrich Appear/Duvcor, BF Goodrich	Topas, Ticona Appel, Mitsui	Questra, Dow Chemicals Xarec, Idemitsu	Pche, Dow Chemicals

te un miglioramento notevole delle proprietà meccaniche a lungo termine, in particolare la resistenza meccanica in ambienti aggressivi, o resistenza allo stress-cracking. Gli schemi semplificati della Figura 10 chiariscono l'origine di tale indubbio vantaggio.

Accresciute potenzialità nel design prodotto oggi, opportunità commerciali domani

Numerose famiglie di polimeri basati su catalizzatori SSC, metallocenici e non, sono state proposte nell'ultimo decennio; alcune di esse sono già commerciali, mentre altre si avvicinano alla commercializzazione. Fra queste famiglie, più di una decina sono totalmente nuove per l'industria; altre famiglie di prodotti corrispondono a nuove, migliorate versioni di famiglie pre-esistenti (Hdpe, Lldpe, PP, Epdm). Uno sguardo alle Tabelle 1 e 2 permette di fare il punto sulla situazione attuale. Tale lista non è esaustiva: altre aziende sono, oggi, nelle prime fasi di commercializzazione. Per la maggior parte delle società che trasformano i materiali poliolefinici in oggetti finiti per estrusione, iniezione, soffiaggio, poco importa se il materiale sia stato prodotto a partire da un catalizzatore o un altro: fondamentali sono le proprietà del prodotto finale. Per il produttore di poliolefine, quindi, la prova da superare non consiste soltanto nell'implementare una specifica tecnologia SSC's, ma nel praticare tale tecnologia in modo da riempire tutti i requisiti e bisogni del cliente nell'applicazione finale. Le modeste parti di mercato che le tecnologie MC hanno po-

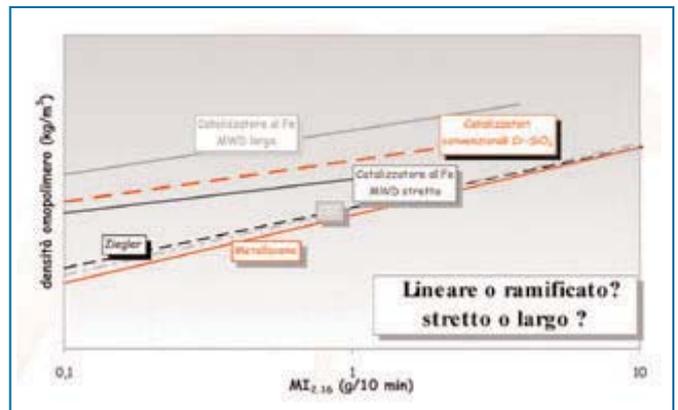


Figura 9 - Massa molecolare e densità dell'omopolimero: confronto fra diverse piattaforme catalitiche

tutto conquistare fino ad oggi sono il risultato di una serie di motivazioni brevettuali, commerciali e tecniche: dispute legali, consolidazioni societarie, contributo (troppo) elevato del costo del catalizzatore al costo variabile di produzione, difficoltà nel "processing" sono alcune delle motivazioni da menzionare. Tuttavia, alcune delle restrizioni all'accettazione sul mercato delle resine mPE e mPP sono state superate, e, considerato il potenziale dei sempre nuovi SSC's ed il lavoro diretto allo sviluppo di nuovi mercati, è verosimile che i MC non resteranno i soli catalizzatori a raggiungere la commercializzazione.

Tuttavia, ogni altra opzione tecnologica basata su un nuovo catalizzatore single-site dovrà affrontare le barriere legali, economiche e tecniche già evocate. Alcune stime recenti [18] attribuiscono ai materiali polietilenici lineari (Hdpe, Lldpe e plastomeri) una frazione del mercato globale corrispondente al 6% nel 2005 ed al 15% nel 2010. L'analoga valutazione per il polipropilene stima al 20% circa, corrispondente a circa 12 Mton, la parte di mercato dei prodotti ex-SSC's nel mondo. Prospettive del tutto incoraggianti. Tuttavia, non sempre gli sviluppi nel campo dei SSC's conducono ad un successo commerciale durabile. L'attuale sorte dei copolimeri etilene/monossido di carbonio [19], scoperti alla fine degli anni Ottanta e rapidamente condotti alla commercializzazione, è oggi incerta. Carillon era una li-

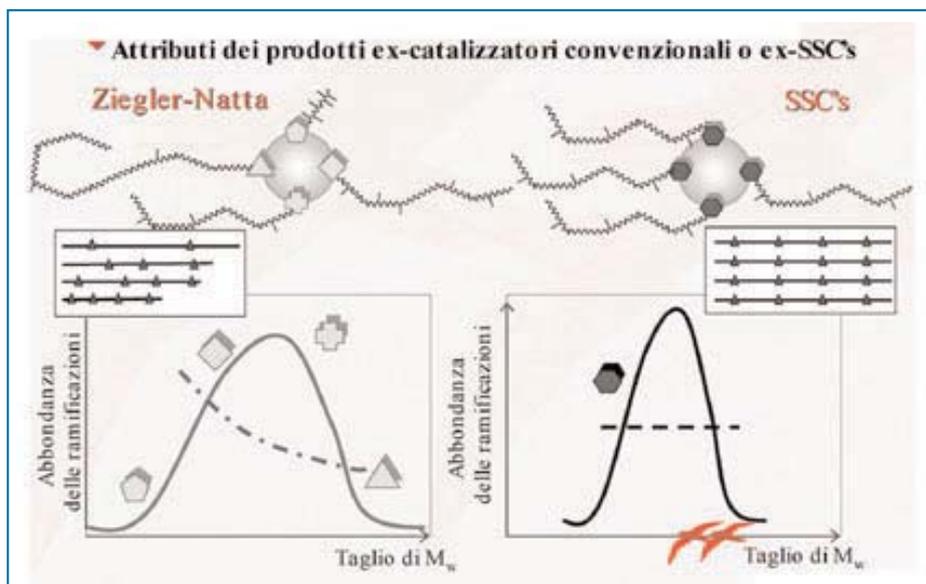


Figura 10 - SSC's e catalizzatori Ziegler: una diversa distribuzione del comonomero

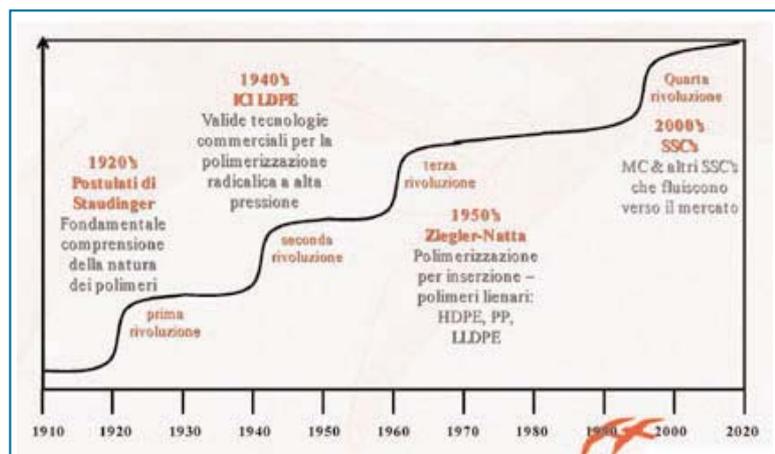


Figura 11 - L'evoluzione tecnologica nel panorama delle poliolefine

nea di prodotti commerciali, lanciata da Shell nel 1995, che aveva trovato numerosi settori d'applicazione, in particolare nei sistemi a carburante per l'industria automobilistica. Tuttavia, alla fine del 1998 Shell decideva di dismettere una linea delle attività nel campo dei polimeri, comprendente, tra l'altro, il business Carillon, e la maggior parte delle attività veniva trasferita e venduta nel corso dei due anni successivi. Un acquirente per il business Carillon non era trovato: Shell chiudeva gli impianti di produzione e ritirava i prodotti dal mercato nel febbraio 2000. Poco dopo le attività e la tecnologia Ketonex (analoga famiglia di copolimeri etilene/CO di BP) erano messe in liquidazione, a seguito della decisione strategica di BP Chemical di vendere le attività "engineering plastics".

SSC's: una nuova "rivoluzione" tecnologica nel panorama delle poliolefine

In conclusione, l'introduzione dei catalizzatori single-site nelle mature tecnologie di processo per la produzione delle poliolefine, ben percepite e conosciute nell'industria, ne ha modificato i contorni ed abbattuto certi limiti (Figura 11): nuove combinazioni processo/comonomero, nuovi comonomeri (stirene, norbornene, CO...), nuove potenzialità nel design prodotto hanno allargato la gamma dei prodotti accessibili: una nuova "rivoluzione" dei SSC's nel panorama delle poliolefine?

Bibliografia

- [1] R.S. Schiffino, DuPont Polyolefin Technologies - Versipol™, MetCon 2001, Houston, TX, May 17th.
- [2] G.J.P. Britovsek *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 429; V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, 2003, **103**(1), 283.
- [3] A. Winter *et al.* (to Hoechst), *EP485821* (1/11/1991); M. Antberg *et al.* (to Hoechst), *US5145819* (9/8/1992); W. Herrmann *et al.* (to Hoechst), *US5103030* (4/7/1992); M. Antberg *et al.* (to Hoechst), *EP659757* (7/2/1996).
- [4] W. Spaleck, "PP'92 Conference", Zurigo, Ottobre 1992 (Maack Business Service), Book of Presentations; W. Spaleck *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**(10), 1347; W. Spaleck *et al.*, New Isotactic Polypropylenes by Metallocenes Catalysts, MetCon '93, Houston (TX), 26-28 Maggio 1993, Catalyst Consultants Inc., Book of Presentations.
- [5] E.J. Ewen, M.J. Elder (to Fina Technology), *EP537130A2* (14/4/1993); E.J. Ewen, B.R. Reddy, M.J. Elder (to Fina Technology), *EP577581A2* (5/1/1994).

[6] Vedi Atofina, Press Release, April 2002, "Ato-fina MR2001: first new generation metallocene polypropylene".

[7] G. Jacobsen *et al.* (to The Dow Chemical Company), *WO 96/16902* (30/5/1996); G. Jacobsen *et al.* (to The Dow Chemical Company), *WO 96/28480* (19/9/1996); G. Jacobsen *et al.* (to The Dow Chemical Company), *WO 97/43323* (20/11/1997); G. Jacobsen *et al.* (to The Dow Chemical Company), *WO 01/05852* (25/1/2001); G. Jacobsen *et al.* (to The Dow Chemical Company), *US2001/0039320* (8/11/2001).

[8] P.J. Maddox *et al.* (to BP Chemicals), *EP816394A1* (7/1/1998).

[9] A.M.A. Bennet (to DuPont de Nemours), *US 5955555* (12/4/1998); A.M.A. Bennet (to DuPont de Nemours), *WO 98/27124* (25/6/1998).

[10] G.J.P. Britovsek *et al.* (to BP Chemicals), *WO 99/12981* (18/3/1999); B.S. Kimberley, D. Pratt (to BP Chemicals), *WO 99/46304* (16/9/1999).

[11] R. Krishnamurti *et al.* (to Occidental Chemical Corp.), *US5554775* (10/9/1996).

[12] S. Matsui, T. Fujita, *Catalysis Today*, 2001, **66**, 63; T. Fujita *et al.*, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, August 26th-30th, 2001, FI catalyst: high performance new olefin polymerisation catalyst, Book of Abstract; J. Saito *et al.* (to Mitsui Chemicals Industry Co.), *JP 00/313712* (14/11/2000); M. Mitani *et al.*, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, August 26th-30th, 2001, Unprecedented living olefin polymerisation promoted by new FI-Ti catalyst, Book of Abstract; M. Mitani *et al.*, Flexpo 2000, Houston, TX, August 23rd-25th, 2000 FI catalysts: super active new olefin polymerisation catalysts, Book of Abstracts; S. Kojoh, *et al.*, Met-Con2001, Houston, TX, May 17th-18th, 2001, Unique polyolefins created by single-site catalysts, Book of Abstracts.

[13] C.M. Killian, A new family of highly active single site catalyst for olefin polymerisation, Presentation at Flexpo 2000, Houston, TX, August 23rd-24th, 2000; L.S. Moody *et al.* (to Eastman Chemical Company), *WO 00/50470* (31/8/2000); G.G. Lavoie, Recent Advances in GavilanSM's polyolefin Technology, Presentation at Polyolefins XIII, Houston, TX, February 26th-28th, 2001; C.M. Killian *et al.* (to Eastman Chemical Company), *WO 98/40420* (17/9/1998).

[14] D.W. Stephan *et al.* (to Nova Chemicals), *EP 0881233* (2/12/1998); J. McKay *et al.*, (to Nova Chemicals), *WO 00/31155* (2/6/2000); X. Gao *et al.*, (to Nova Chemicals), *WO 99/40130* (3/2/2000); S.J. Brown *et al.* (to Nova Chemicals), *WO 00/05236* (3/2/2000).

[15] S. Collins *et al.*, *Macromolecules*, 1992, **25**, 1780; J.C.W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1991, **29**, 1603; C. Janiak, B. Rieger, *Angew. Makromol. Chem.*, 1994, **47**, 215; J.C.W. Chien, B.P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1988, **26**, 3089; J.C.W. Chien, B.P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1990, **28**, 15.

[16] V.N. Pachenko *et al.*, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, 1999, **142**, 27; M.L. Ferreira *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 1334; A. Juan *et al.*, *Applied Surface Science*, 2000, **161**, 417; F. Ciardelli *et al.*, *Macromol. Symp.*, 2000, **156**, 147.

[17] K.R. Kumar, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 1513.

[18] The financial Impact of Metallocenes on the Global Polyethylene industry, Star Research, Washington, November 1998; K.B. Sinclair, *Macromol. Symp.*, 2001, **173**, 237.

[19] E. Drent *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, 1991, **417**, 235; C.E. Ash, *J. Mater. Educ.*, 1994, **16**, 1.