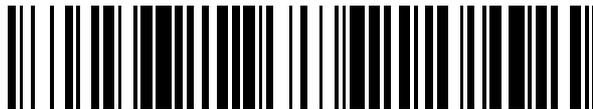


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 416**

51 Int. Cl.:

C08F 8/50 (2006.01)

C08C 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06760199 .7**

96 Fecha de presentación: **19.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1883658**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.02.2008**

54 Título: **MÉTODO PARA PREPARAR POLÍMEROS DE BAJO PESO MOLECULAR.**

30 Prioridad:
20.05.2005 US 682938 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.12.2011

73 Titular/es:
**BRIDGESTONE CORPORATION
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:
**PAWLOW, James;
HALL, James y
POULTON, Jason**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 370 416 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

Método para preparar polímeros de bajo peso molecular.

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar polímeros de bajo peso molecular que pueden incluir uno o varios grupos funcionales.

5 Procedimientos conocidos de despolimerización de polidienos con catalizadores de metatesis producen oligómeros de muy bajo peso molecular, esto es, de menos de 7.500 g por mol. Estos procedimientos pueden dar por resultado también una alta proporción de grupos terminales que son especies cíclicas no funcionalizadas. Es difícil, usando procedimientos conocidos, controlar el peso molecular del producto de la despolimerización.

10 Los polímeros funcionalizados de bajo peso molecular, esto es, de 7.500 a 100.000 g por mol, son muy deseables. Por ejemplo, podrían ser útiles en composiciones selladoras o adhesivas, o como agentes compatibilizantes o plastificantes. Por tanto, sería deseable un procedimiento para preparar polímeros de bajo peso molecular en particular los que están funcionalizados.

15 La presente invención proporciona un procedimiento para producir polímeros de bajo peso molecular, procedimiento que comprende hidrogenar parcialmente un polímero insaturado para formar un polímero parcialmente hidrogenado, y hacer reaccionar el polímero parcialmente hidrogenado con un alqueno acíclico en presencia de un catalizador de metatesis basado en Ru u Os, en el que el polímero de bajo peso molecular resultante tiene un peso molecular numérico medio de como mínimo 7.500 y de menos de 250.000 g/mol.

20 La presente invención proporciona además una composición que comprende un polímero hidrogenado funcionalizado preparado haciendo reaccionar una poliolefina parcialmente hidrogenada y un alqueno acíclico en presencia de un catalizador de metatesis, formándose un polímero, polímero que tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 7.500 a aproximadamente 250.000 g/mol, incluyendo el alqueno acíclico un grupo funcionalizado, por lo que el polímero resultante está funcionalizado.

25 Los polímeros de bajo peso molecular se pueden preparar por hidrogenación parcial de un polímero insaturado y haciendo reaccionar luego el polímero parcialmente hidrogenado con un alqueno cíclico en presencia de un catalizador de metatesis.

Entre los polímeros insaturados figuran los polímeros que incluyen saturación del esqueleto; en otras palabras, en la cadena principal del polímero hay un enlace doble. En una o varias realizaciones, el polímero insaturado puede incluir insaturación del esqueleto y vinílica, que es saliente de la cadena del polímero.

30 Se pueden emplear varios polímeros insaturados. Estos polímeros insaturados pueden incluir polímeros naturales y sintéticos. En una o varias realizaciones, los polímeros insaturados incluyen una o varias unidades repetidas o *mer* que derivan de dienos conjugados. Entre estos dienos conjugados pueden figurar 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno. Además, el procedimiento de esta invención se puede utilizar para la copolimerización de dos o más dienos conjugados en copolímeros que tienen esencialmente una estructura cis-1,4. Los polímeros insaturados pueden incluir también unidades repetidas o *mer* que derivan de un monómero que es copolimerizable con dienos conjugados tales como monómeros vinilaromáticos. Entre los monómeros vinilaromáticos útiles pueden figurar estireno o metilestireno.

40 Entre los polímeros insaturados ejemplares figuran poliisopreno, polibutadieno, poli(isobutileno-co-isopreno), neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isobutileno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de nitrilo, caucho de butilo y mezclas de los mismos.

45 Las características del polímero insaturado pueden variar, especialmente respecto al peso molecular. No obstante, en una o varias realizaciones, el peso molecular numérico medio de los polímeros insaturados puede ser mayor que 40.000 g/mol, en otras realizaciones mayor que 100.000 g/mol, en otras realizaciones mayor que 200.000 g/mol; en otras realizaciones mayor que 300.000 g/mol; en otras realizaciones mayor que 400.000 g/mol; en estas u otras realizaciones, el peso molecular numérico medio puede ser menor que 1.000.000 g/mol, en otras realizaciones menor que 800.000 g/mol, en otras realizaciones menor que 700.000 g/mol.

50 Se cree que la hidrogenación añade dos átomos de hidrógeno a la insaturación (por ejemplo, un doble enlace). El proceso de esta invención no da la completa hidrogenación del polímero insaturado, sino que sólo logra la hidrogenación parcial. Como resultado, el polímero parcialmente hidrogenado retiene algo de insaturación (esto es, quedan en el esqueleto del polímero algunos dobles enlaces).

El procedimiento empleado para hidrogenar parcialmente el polímero es compatible con las posterior catálisis de

metatesis; con otras palabras, el procedimiento empleado para hidrogenar parcialmente el polímero insaturado no tiene impacto o tiene un impacto pequeño sobre el catalizador de metatesis aparte del de reducir el número de dobles enlaces que posteriormente son impactados por el catalizador,

Se pueden emplear varios métodos para hidrogenar parcialmente el polímero insaturado. En una o varias realizaciones, el polímero insaturado se puede hidrogenar tratándolo con un sistema catalizador homogéneo o heterogéneo de un metal de transición. Alternativamente se pueden emplear sistemas orgánicos tales como sistemas de diimida (por ejemplo hidrazina). Las técnicas y los catalizadores de uso en hidrogenación son bien conocidos y se describen en *Chemical Modification of Polymers: Catalytic Hydrogenation and Related Reactions*, por McManus y otros, J.M.S. Rev. Macromol.Chem. Phys., C₃₅(2), 239-285 (1995), *Coordination Catalyst for the Selective hydrogenation of Polymeric Unsaturation*, por Falk, Journal of Polymer Science: Parte A:1 vol. 9, 2617-2633 (1971), *The Hydrogenation of HO-Terminated Telechelic Polybutadienes in the Presence of a Homogeneous Hydrogenation Catalyst Based on Tris(triphenylphosphine)rhodium Chloride*, por Bouchel y otros, Institute of Macromolecular Chemistry, Die Angewandte Makromolekular Chemie, 165, 165-180 (nº. 2716) (1989), *Hydrogenation of Low Molar Mass OH-Telechelic Polybutadienes Catalyzed by Homogeneous Ziegler Nickel Catalysts*, por Sabata y otros, Journal of Applied Polymer Science, vol. 85, 1185-1193 (2002), *An Improved Method for the Diimida Hydrogenation of Butadiene and Isoprene Containing Polymers*, por Hahn, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 30, 397-408 (1992) y *Hydrogenation of Low-Molar-Mass, OH-Telechelic Polybutadienes. I. Methods Based on Diimide*, por Holler, Journal of Applied Polymer Science, vol. 74, 3203-3213 (1999). La hidrogenación parcial de dienos conjugados se describe en las patentes U.S. nº. 4.590.319, nº. 5.242.986 y nº. 6.184.307, que se incorporan aquí por referencia. La hidrogenación parcial de hidrocarburos aromáticos para formar cicloalquenos se describe en las patentes U.S. nº. 4.197.415, nº. 4.392.001 y nº. 5.589.600.

Si bien el grado o nivel de hidrogenación puede variar sobre la base de las propiedades deseadas del producto final, la hidrogenación reduce ventajosamente el número de unidades de vinilo o dobles enlaces salientes presentes en el polímero. En una o varias realizaciones, el polímero hidrogenado incluye menos de 0,5 por ciento en moles de instauración de vinilo, en otras realizaciones menos de 0,25 por ciento en moles de instauración de vinilo, y en otras realizaciones menos de 0,1 por ciento en moles de instauración de vinilo, refiriéndose el porcentaje en moles al número de dobles enlaces de vinilo respecto (esto es, son un porcentaje de) al número total de dobles enlaces presentes en el polímero hidrogenado.

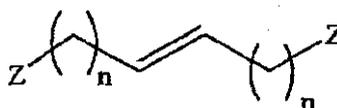
En una o varias realizaciones puede ser útil definir el nivel o grado de hidrogenación en términos del número total de dobles enlaces (insaturación en el esqueleto e insaturación de vinilo) que quedan después de la hidrogenación. En una o varias realizaciones, después de la hidrogenación quedan menos de 99 dobles enlaces por 100 unidades repetidas, en otras realizaciones quedan menos de 50 dobles enlaces por 100 unidades repetidas, en otras realizaciones quedan menos de 25 dobles enlaces por 100 unidades repetidas, en otras realizaciones quedan menos de 10 dobles enlaces por 100 unidades repetidas y en otras realizaciones queda menos de 1 doble enlace por 100 unidades repetidas. En estas u otras realizaciones, el polímero puede incluir más de 0,1 dobles enlaces por 100 unidades repetidas, en otras realizaciones más de 0,5 dobles enlaces por 100 unidades repetidas y en otras realizaciones quedan más de 0,9 dobles enlaces por 100 unidades repetidas después de la hidrogenación.

Los alquenos acíclicos útiles incluyen al menos un doble enlace de metatesis activo, que es(son) dobles enlaces que serán cortados por un catalizador de metatesis. En una o varias realizaciones, el alqueno acíclico se puede caracterizar por un peso molecular que es inferior al peso molecular del polímero parcialmente hidrogenado. Entre los ejemplos de alqueno acíclicos figuran etileno, propileno, butileno, penteno, estireno y sus isómeros y derivados.

En una o varias realizaciones, el alqueno acíclico incluye uno o varios grupos funcionales. En una o varias realizaciones, el alqueno acíclico funcionalizado puede incluir una alfa olefina representada por la fórmula



o una olefina bisfuncionalizada representada por la fórmula



en las que cada Z incluye un grupo funcional y n es un número entero de 0 a aproximadamente 20. En otras

Entre los ejemplos de olefinas bifuncionalizadas figuran bissililolefinas, bis alcoxisililolefinas y bishalosililolefinas.

La olefina bifuncionalizada se puede preparar combinando una alfa olefina funcionalizada con un catalizador de metatesis. El tipo de catalizador de metatesis empleado para preparar la olefina bifuncionalizada puede ser del mismo tipo o diferente del catalizador empleado para preparar el polímero de bajo peso molecular. La preparación de olefina funcionalizada se describe en la solicitud de patente en tramitación con la presente n.º. seriqal 11/344.660.

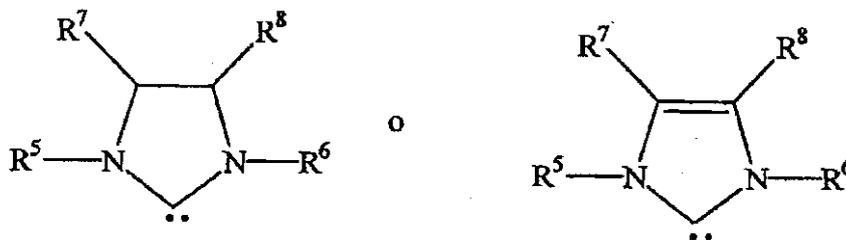
En una o varias realizaciones, el catalizador de metatesis incluye un complejo de carbeno de un metal de transición. Generalmente, los complejos de carbeno de metal de transición adecuados incluyen un centro de metal cargado positivamente (por ejemplo, en el estado de oxidación +2 o +4) que está penta- o hexacoordinado. Los catalizadores de metatesis basados en rutenio o basados en osmio que incluyen complejos de carbeno se denominan a veces catalizadores de Grubbs. Se describen catalizadores de metátesis de Grubbs en las patentes U.S. n.º. 5.312.940, n.º. 5.342.909, n.º. 5.831.108, n.º. 5.969.170, n.º. 6.111.121, n.º. 6.211.391, n.º. 6.624.265, n.º. 6.696.597 y en las solicitudes de patente U.S. publicadas n.ºs. 2003/0181609 A1, 2003/0236427 A1 y 2004/0097745 A9.

Los catalizadores de metatesis basados en Ru u Os incluyen compuestos que se pueden representar por la fórmula



en las que M incluye rutenio u osmio, cada uno de L y L' comprende cualquier ligando neutro dador de electrones, A y A' comprenden, cada uno independientemente, un sustituyente aniónico, R³ y R⁴ comprenden independientemente hidrógeno o un grupo orgánico, e incluye un número entero de 0 a aproximadamente 5 o, en el que dos o más de R³, R⁴, L, L', A y A' se combinan formando un sustituyente bidentado.

En una o varias realizaciones, L y L' independientemente comprenden grupos fosfina, fosfina sulfonada, fosfito, fosfinito, fosfonito, arsina, estibnita, éter, amina, amida, imina, sulfóxido, carboxilo, nitrosilo, piridina, tioéter, trizolideno, o imidazolideno, o L y L' pueden comprender juntos un ligando bidentado. En una realización, L y/o L' incluyen un grupo imidazolideno que se puede representar por las fórmulas



en las que R⁵ y R⁶ independientemente incluyen alquilo, arilo o arilo sustituido. En una realización, R⁵ y R⁶ incluyen fenilos sustituidos y, en otra realización, R⁵ y R⁶ incluyen independientemente mesitilo. En una realización, R⁷ y R⁸ incluyen alquilo o arilo o forman un cicloalquilo y, en otra realización, ambos son hidrógeno o grupos t-butilo o fenilo. Dos o más de R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ se pueden combinar formando un resto cíclico. Entre los ejemplos de ligandos imidazolidina figuran los ligandos 4,5-dihidro-imidazol-2-ilideno.

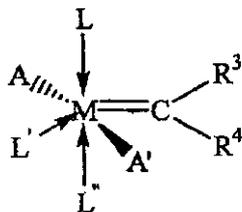
En una o varias realizaciones, A y A' comprenden independientemente halógeno, hidrógeno, alquilo C₁-₂₀, arilo, alcóxido C₁-₂₀, arilóxido, alcoxi C₂-₂₀ carbonilo, arilcarboxilato, carboxilato C₁-₂₀, arilsulfonilo, alquil C₁-₂₀ sulfonilo, alquil C₁-₂₀ sulfinilo, estando cada ligando opcionalmente sustituido con alquilo C₁-₅, halógeno, alquilo C₁-₅ o alcoxi C₁-₅, y A y A' juntos pueden comprender opcionalmente un ligando bidentado.

En una o varias realizaciones, R³ y R⁴ incluyen grupos seleccionados independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-₂₀, arilo, carboxilato C₁-₂₀, alcoxi C₁-₂₀, ariloxi, alcoxi C₁-₂₀ carbonilo, alquil C₁-₂₀ tio, alquil C₁-₂₀ sulfonilo y alquil C₁-₂₀ sulfinilo, estando cada uno de R³ y R⁴ opcionalmente sustituido con alquilo C₁-₅, halógeno, alcoxi C₁-₅ o con un grupo fenilo que opcionalmente está sustituido con halógeno, alquilo C₁-₅ o alcoxi C₁-₅.

En una o varias realizaciones, L o L' y A o A' se pueden combinar formando uno o varios ligandos bidentados. Los ejemplos de este tipo de complejo se describen como catalizadores de Clase II en la patente U.S. n.º. 6.696.597. En

otra realización, R^3 o R^4 o L y L' o A y A' se pueden combinar formando uno o varios ligandos bidentados. Este tipo de complejos se denomina a veces catalizadores de Hoveyda o Hoveyda-Grubbs. Entre los ejemplos de ligandos bidentados que pueden formar R^3 o R^4 y L y L' figuran los ligandos orto-alcoxifenilmetileno.

Otros catalizadores útiles incluyen los compuestos de carbeno hexavalentes incluidos los representados por la fórmula



en la que M incluye rutenio u osmio, L, L', L'', cada uno independientemente, comprenden cualquier ligando neutro dador de electrones, A y A', cada uno independientemente, comprenden un sustituyentes aniónico, y R_3 y R_4 , independientemente, comprenden hidrógeno o un grupo orgánico. De manera similar a los catalizadores pentavalentes descritos antes, uno o varios de los sustituyentes en el complejo hexavalente pueden combinarse formando un sustituyente bidentado.

Entre los ejemplos de complejos de carbeno basados en rutenio figuran rutenio dicloro-(fenilmetileno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro(fenilmetileno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro(3-metil-2-butenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro(3-metil-2-butenilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro(3-fenil-2-propenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro(3-fenil-2-propenilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro(etoximetileno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro(etoximetileno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro(t-butilvinilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro(t-butilvinilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro(t-fenilvinilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro(t-fenilvinilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio [2-(((2,6-bismetiletil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(fenilmetileno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio [2-(((2,6-bismetiletil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(3-metil-2-butenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio [2-(((2,6-bismetiletil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(3-fenil-2-propenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno][2-(((2,6-bismetiletil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(fenilmetileno), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno][2-(((2,6-bismetiletil)-4-nitrofenil)imino-kN)metil-4-nitrofenolato-kO)]cloro-(3-metil-2-butenilideno), rutenio dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](fenilmetileno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](fenilmetileno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](3-metil-2-butenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](3-metil-2-butenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](3-fenil-2-propenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](3-fenil-2-propenilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](etoximetileno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](etoximetileno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](t-butilvinilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](t-butilvinilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](fenilvinilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-dihidro-1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2H-imidazol-2-ilideno](fenilvinilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(fenilmetileno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(fenilmetileno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno](3-metil-2-butenilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(fenilmetileno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno](3-metil-2-butenilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]-[3-fenil-2-propenilideno]bis(triciclohexilfosfina), rutenio dicloro-[1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno](3-fenil-2-propenilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(etoximetileno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(etoximetileno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(t-butilvinilideno)bis(triciclohexilfosfina), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(t-butilvinilideno)bis(triciclopentilfosfina), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(fenilvinilideno)bis(triciclohexilfosfina) y rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(fenilvinilideno)bis(triciclopentilfosfina).

Entre los catalizadores de metatesis basados en Ru disponibles comercialmente figuran rutenio dicloro(fenilmetileno)bis(triciclohexilfosfina) (denominado a veces Catalizador de Grubbs de Primera generación), rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina) (denominado a veces Catalizador de Grubbs de Segunda Generación), rutenio dicloro[[2-(1-metiletoxi)fenil]metileno](triciclohexilfosfina) (denominado a veces Catalizador de Hoveyda-Grubbs de Primera Generación) y rutenio [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro[[2,(1-metiletoxi)fenil]metileno] (denominado a veces Catalizador de Hoveyda-Grubbs, de Segunda Generación). Estos catalizadores de metatesis basados en Ru son asequibles de Materia Inc. (Pasadena, California).

En una realización, el catalizador de metatesis basado en Ru o basado en Os se puede preparar in situ. Por ejemplo, se puede combinar un compuesto de Ru u Os con un alquino y un ligando apropiado en condiciones conocidas formando un complejo metálico de carbeno tal como los descritos antes.

Otros catalizadores de metatesis incluyen complejos de molibdeno y wolframio, que a veces se denominan carbenos de Schrock; se describen en por ejemplo, las patentes U.S. n.º. 4.681.956, n.º. 5.087.710 y n.º. 5.142.073. Se describen además otros catalizadores de metatesis basados en wolframio en las patentes U.S. n.º. 3.932.373 y n.º. 4.391.737, que se incorporan aquí por referencia. En algunas realizaciones, el catalizador de metatesis se puede formar in situ a partir de sales tales como sales de wolframio.

La cantidad de catalizador de metatesis que está en contacto con el polímero parcialmente hidrogenado se puede expresar por el número de moles de catalizador por mol de dobles enlaces en el polímero parcialmente hidrogenado. En una o varias realizaciones se emplean aproximadamente de 0,00001 a aproximadamente 10 moles de catalizador por mol de dobles enlaces, en otras realizaciones aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1 mol de catalizador por mol de doble enlace, y en otras realizaciones aproximadamente de 0,001 a aproximadamente 0,1 mol de catalizador por mol de doble enlace.

La cantidad de alqueno acíclico empleada se puede expresar también en términos del número de moles de alqueno acíclico por mol de dobles enlaces. En una o varias realizaciones se emplean aproximadamente de 0,00001 a aproximadamente 10 moles, en otras realizaciones aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1 mol de alqueno acíclico por mol de doble enlace, y en otras realizaciones aproximadamente de 0,01 a aproximadamente 0,1 mol de alqueno acíclico por mol de doble enlace. Ventajosamente, una vez que el polímero deshidrogenado se ha empobrecido o sustancialmente empobrecido en la insaturación vinílica, el peso molecular de los polímeros de bajo peso molecular de esta invención se puede controlar basándose en la cantidad de alqueno acíclico empleado junto con el catalizador de metatesis.

En una o varias realizaciones, el polímero parcialmente hidrogenado se hace reaccionar con el alqueno acíclico en presencia del catalizador de metatesis en atmósfera inerte. En una realización, el alqueno acíclico y el polímero parcialmente hidrogenado se combinan primeramente y luego se añade el catalizador de metatesis. El catalizador de metatesis puede estar soportado por un soporte sólido inerte. O el catalizador puede disolverse o estar en suspensión en un disolvente. Uno o varios alquenos acíclicos y el polímero parcialmente deshidrogenado se pueden disolver en un disolvente antes de combinarse. En una o varias realizaciones, se pueden mezclar el catalizador y el alqueno acíclico en estado sólido y luego se puede mezclar este lote madre con el polímero hidrogenado en solución. La mezcla en estado sólido puede incluir mezcla con un aparato Brabender, Mambury o de mezcla interna (por ejemplo, de husillo doble).

Entre los ejemplos de disolventes útiles figuran disolventes orgánicos que son inertes en las condiciones de metatesis. Entre los disolventes adecuados figuran hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, éteres, hidrocarburos alifáticos, alcoholes o mezclas de los mismos. Entre los ejemplos de disolventes útiles están benceno, tolueno, p-xileno, cloruro de metileno, dicloroetano, diclorobenceno, tetrahidrofurano, dietil éter, pentano o mezclas de los mismos. En una realización, el disolvente se puede purificar por desgaseado con una atmósfera inerte. Si se desea, se puede secar el disolvente.

Las reacciones de metatesis pueden tener lugar en un amplio intervalo de temperaturas. En una realización, el polímero parcialmente hidrogenado, el alqueno acíclico y el catalizador de metatesis se combinan a una temperatura de -40°C a aproximadamente 125°C, en otra realización de aproximadamente -20°C a aproximadamente 75°C y en otra realización de aproximadamente 0°C a aproximadamente 55°C.

El progreso de la reacción se puede controlar por técnicas estándar, por ejemplo, cromatografía de gases y espectroscopía de resonancia magnética nuclear. En una realización, la reacción se termina añadiendo un desactivante de catalizador. Los desactivantes de catalizador incluyen sustancias que reaccionan irreversiblemente con el catalizador, tales como etil vinil éter. También se pueden emplear procedimientos convencionales para aislar el polímero del disolvente después de la reacción, tales como destilación, eliminación del disolvente con vapor de agua, precipitación o coagulación.

En una o varias realizaciones, el peso molecular numérico medio del polímero resultante es mayor que 7.000 g/mol, en otras realizaciones es mayor que 10.000 g/mol, en otras realizaciones es mayor que 20.000 g/mol, en otras realizaciones mayor que 30.000 g/mol; en estas u otras realizaciones, el polímero resultante puede tener un peso molecular numérico medio que es inferior a 250.000 g/mol, en otras realizaciones inferior a 100.000, en otras realizaciones inferior a 80.000g/mol, en otras realizaciones inferior a 60.000 y en otras realizaciones, inferior a 40.000 g/mol.

Los polímeros de bajo peso molecular funcionalizados de una o varias realizaciones de esta invención pueden ser útiles en composiciones de selladura y adhesivas, así como para agentes compatibilizantes y plastificantes. En algunas realizaciones se pueden preparar copolímeros al azar de bajo peso molecular y una amplia variedad de grupos terminales funcionales. Ventajosamente, por hidrogenación parcial del polímero para seleccionar la cantidad de insaturación es posible controlar el peso molecular del polímero resultante. También los polímeros de bajo peso molecular de esta invención pueden incluir polímeros hidrogenados (esto es, totalmente saturados) o sustancialmente saturados. En otras realizaciones, los polímeros pueden incluir insaturación en el esqueleto. Asimismo, en una o varias realizaciones de esta invención, los polímeros de bajo peso molecular de esta invención pueden ser difuncionales, con un grupo funcional en ambos extremos del polímero.

Con el fin de demostrar la práctica de la presente invención se han preparado y ensayado los ejemplos siguientes. Los ejemplos no deben interpretarse como limitativos.

Experimento I

Muestra 1. Se preparó un primer polibutadieno por polimerización de 1,3-butadieno en hexanos con un iniciador n-butil-litio. El polímero resultante tenía un peso molecular numérico medio de aproximadamente 210 kg/mol, una distribución del peso molecular de 1,05 y un contenido de vinilo de aproximadamente 9% en moles.

Muestra 2. Se preparó un segundo polibutadieno por polimerización de 1,3-butadieno en hexanos con un iniciador n-butil-litio. El polímero resultante tenía un peso molecular numérico medio de aproximadamente 200 kg/mol, una distribución del peso molecular de 1,05 y un contenido de vinilo de aproximadamente 24% en moles.

Experimento 2

Los polímeros del Experimento I se dividieron en tres Muestras cada uno obteniéndose seis muestras que se designarán muestras 1A, 1B y 1C y muestras 2A, 2B y 2C. Además se tomó una muestra de la Muestra 2 para formar una séptima muestra marcada 2D. Cada muestra se hidrogenó luego poniendo en contacto el polímero con tosilsulfonilhidrazida (TSC). La cantidad de TSC empleada en cada muestra se indica en la Tabla I. La cantidad de TSC dada en la Tabla I incluye los equivalentes de TSC por doble enlace en el polímero (esto es, 1 equivalente de TSC por unidad *mer* de butadieno). También se da en la Tabla I el porcentaje de hidrogenación que se alcanzó; esto es, el porcentaje en moles de dobles enlaces eliminados o hidrogenados por el procedimiento.

Tabla I

Muestra	1A	1B	1C	2A	2B	2C	2D
Contenido de vinilo prehidrogenación	9%	9%	9%	24%	24%	24%	24
Cantidad de TSC (equiv/doble enlace)	1,0	1,6	2,0	1,6	1,5	2,0	1,2
Hidrogenación (%)	79	99	99,9	86,3	99	99,9	97,2

Experimento III

Se disolvieron en tolueno porciones de las Muestras 1A y 2A a una concentración de 3% de sólidos y se mantuvieron en atmósfera inerte bajo nitrógeno. A cada muestra se añadieron 0,5 miliequivalentes de rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(fenilmetileno)(triciclohexilfosfina) por mol de polímero y 0,02 moles de trans-3-hexeno por mol de polímero. La solución se mantuvo a 50-60°C durante aproximadamente 1-2 horas bajo nitrógeno mientras que se agitaba. Se controló la viscosidad de la solución y se observó una reducción de la viscosidad.

Experimento IV

De manera similar al Experimento III, se disolvieron en tolueno porciones de cada una de las Muestras, 1B, 1C, 2B, 2C y 2D, respectivamente, a una concentración de aproximadamente 3% de sólidos. A cada muestra se añadieron 0,2 miliequivalentes de rutenio [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(fenilmetileno)-(triciclohexil-

fosfina) por mol de polímero y 0,02 moles de cis-diacetoxi-2-buteno por mol de polímero. La solución se mantuvo a 50-60°C durante aproximadamente 1-2 horas bajo nitrógeno mientras que se agitaba. Se controló la viscosidad de la solución y se observó una reducción de la viscosidad.

5 Los pesos moleculares de los polímeros tratados resultantes se muestran en la Tabla II. Las cantidades indicadas en la Tabla II se dan en kg/mol. En el caso de las Muestras 1A y 2A, el peso molecular resultante era tan bajo que no se pudieron tomar mediciones precisas y por tanto los valores son sólo aproximados. La Muestra 1C se destruyó durante el análisis.

Tabla II

Muestra	1A	1B	1C	2A	2B	2C	2D
M _n (kg/mol)	0,5-1,0	50,5	-	0,5-1,0	-	98,4	25,9
M _w (kg/mol)	1,0-1,5	90,4	-	1,0-2,0	-	155	54,9

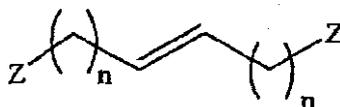
10 Los expertos en la técnica identificarán varias variaciones y modificaciones que no se desvíen del alcance de la invención. Esta invención no está limitada a las realizaciones ilustrativas mostradas aquí.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir polímeros de bajo peso molecular, procedimiento que comprende:
 hidrogenar parcialmente un polímero insaturado formando un polímero parcialmente hidrogenado y
 hacer reaccionar el polímero parcialmente hidrogenado con un alqueno acíclico en presencia de un catalizador de metatesis basado en Ru o basado en Os,
 en el que el polímero de bajo peso molecular resultante tiene un peso molecular numérico medio de como mínimo 7.500 e inferior a 250.000 g/mol.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero parcialmente hidrogenado incluye menos de 0,5% en moles de insaturación vinílica.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero parcialmente hidrogenado incluye menos de 0,25% en moles de insaturación vinílica.
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el alqueno acíclico está funcionalizado.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el alqueno acíclico está bisfuncionalizado.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mencionada etapa de reacción incluye hacer reaccionar de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5 moles de alqueno acíclico por mol de dobles enlaces, y de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1 mol de catalizador de metatesis por mol de dobles enlaces con el polímero parcialmente hidrogenado.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero insaturado se selecciona entre el grupo constituido por poliisopreno, polibutadieno, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isobutileno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), o mezclas de los mismos.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el alqueno acíclico está representado por la fórmula



o



en las que n es un número entero de 0 a aproximadamente 20, y Z es un grupo funcional.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el grupo funcional Z se selecciona entre el grupo constituido por hidroxilo, tiol, cetona, aldehído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, halógeno, metacrilato, acrilatos, cinamato, epóxido, lactona, carbonato cíclico, tetrahidrofurano, oxetano, lactama, fosfazeno, alcoxisilano, grupos siloxano, grupos alquilestaño, boratos o mezclas de los mismos.
10. Una composición que comprende:
 un polímero hidrogenado funcionalizado preparado haciendo reaccionar un polímero parcialmente hidrogenado y un alqueno acíclico en presencia de un catalizador de metatesis, en la que el polímero tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 7.500 a aproximadamente 100.000 g/mol, y en la que el alqueno acíclico incluye un grupo funcional, estando por ello el polímero resultante polimerizado.
11. Una composición según la reivindicación 10, en la que el polímero parcialmente polimerizado incluye menos de 0,5% en moles de insaturación vinílica.

12. Una composición según la reivindicación 10, en la que el polímero parcialmente polimerizado incluye menos de 0,25% en moles de insaturación vinílica.

13. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en la que el alqueno acíclico está funcionalizado.

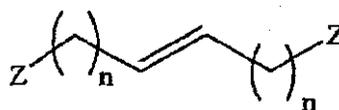
5 14. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en la que la mencionada etapa de reacción incluye hacer reaccionar de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,5 moles de alqueno acíclico por mol de dobles enlaces, y de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1 mol de catalizador de metatesis por mol de dobles enlaces con el polímero parcialmente hidrogenado.

10 15. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en la que el polímero insaturado se selecciona entre el grupo constituido por poliisopreno, polibutadieno, poli(isobutileno-co-isopreno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno) y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isobutileno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), o mezclas de los mismos.

16. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en la que el alqueno acíclico está representado por la fórmula



o



en las que n es un número entero de 0 a aproximadamente 20, y Z es un grupo funcional.

20 17. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en la que el grupo funcional Z se selecciona entre el grupo constituido por hidroxilo, tiol, cetona, aldehído, éster, éter, amina, imina, amida, nitro, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, halógeno, metacrilato, acrilatos, cinamato, epóxido, lactona, carbonato cíclico, tetrahidrofurano, oxetano, lactama, fosfazeno, alcóxilano, grupos siloxano, grupos alquilestaño, boratos o mezclas de los mismos.