

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 988**

51 Int. Cl.:
C08F 36/22 (2006.01)
C08L 47/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09789249 .1**
96 Fecha de presentación: **03.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2328943**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2011**

54 Título: **Interpolímeros del farneseno**

30 Prioridad:
26.06.2009 US 220587 P
04.09.2008 US 94059 P
26.06.2009 US 220588 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.05.2012

73 Titular/es:
Amyris Biotechnologies, Inc.
5885 Hollis Street, Suite 100
Emeryville, CA 94608, US

72 Inventor/es:
MCPHEE, Derek, James

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 379 988 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

Interpolímeros del farneseno.

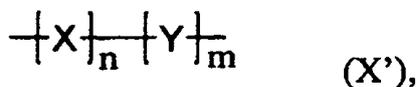
La presente invención proporciona polifarnesenos que comprenden unidades derivadas de un farneseno y, opcionalmente, unidades derivadas de al menos un monómero de vinilo, y los métodos para fabricar y utilizar los polifarnesenos.

Los terpenos o compuestos isoprenoides son una clase amplia y variada de moléculas orgánicas que pueden ser producidas por una amplia variedad de plantas, tales como coníferas, y por algunos insectos, tales como la mariposa *Papilio zelica*. Algunos compuestos isoprenoides también pueden ser fabricados a partir de compuestos orgánicos, tales como azúcares, por microorganismos, incluyendo microorganismos biomodificados. Debido a que los terpenos o compuestos isoprenoides pueden obtenerse a partir de diversas fuentes renovables, son monómeros ideales para fabricar polímeros renovables y respetuosos con el medio ambiente.

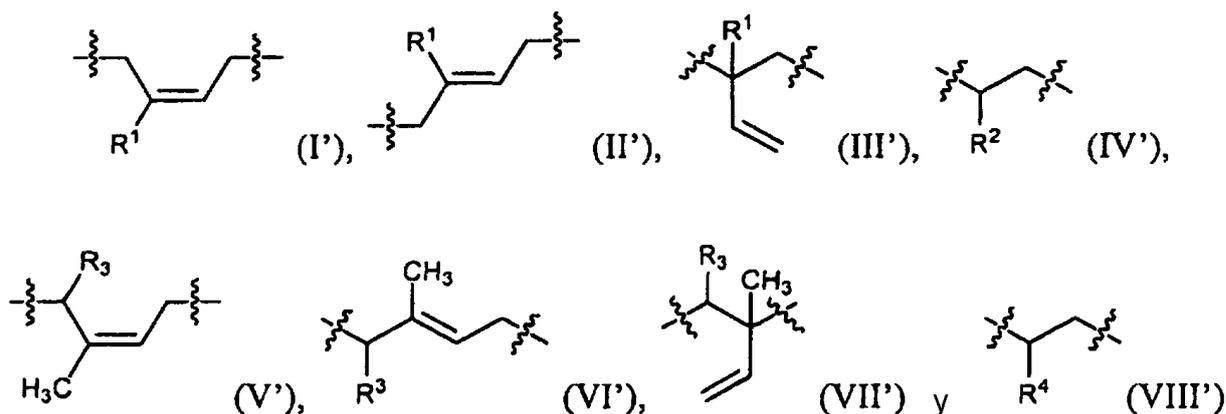
Los polímeros de terpeno derivados de terpenos o compuestos isoprenoides son materiales poliméricos útiles. Por ejemplo, se ha utilizado el poliisopreno, el polipineno y el polilimoneno en diversas aplicaciones, tales como la fabricación de revestimientos de papel, adhesivos, compuestos de goma, y otros productos industriales. La mayoría de los polímeros de terpeno existentes en general se derivan de terpenos C₅ y C₁₀, por ejemplo isopreno, limoneno, mirceno, 3-careno, ocimeno y pineno. Estos monómeros de terpeno pueden polimerizarse o copolimerizarse con otros comonómeros para formar los correspondientes homopolímeros o copolímeros de terpeno. Sin embargo, los polímeros o copolímeros de terpenos o compuestos isoprenoides que tienen al menos 15 átomos de carbono son menos conocidos o inexistentes. Debido a su larga longitud de cadena, los compuestos isoprenoides tales como el farneseno, farnesol, nerolidol, valenceno, humuleno, germacreno y elemeno pueden proporcionar polímeros o copolímeros con exclusivas propiedades físicas, químicas y biológicas.

Son necesarios polímeros más respetuosos con el medio ambiente y/o renovables, por ejemplo polímeros derivados de compuestos isoprenoides que puedan obtenerse a partir de fuentes naturales. Además, también son necesarios nuevos polímeros que tengan exclusivas propiedades físicas, químicas y biológicas.

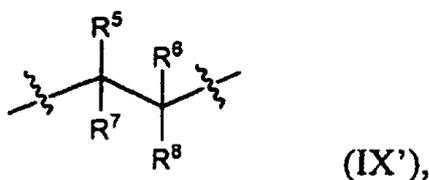
Las necesidades mencionadas son satisfechas por diversos aspectos de la invención descrita en la presente. En un aspecto, en la presente se proporciona un polifarneseno que comprende una o más moléculas de polímeros que tienen la fórmula (X'):



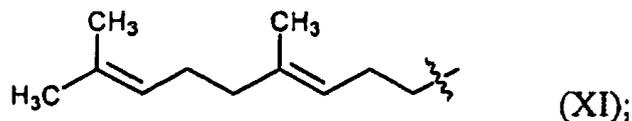
en la que cada uno de n y m es independientemente un número entero de 1 a 10.000; m es un número entero de 0 a 10.000; X tiene una o más de las fórmulas (I')-(VIII'):



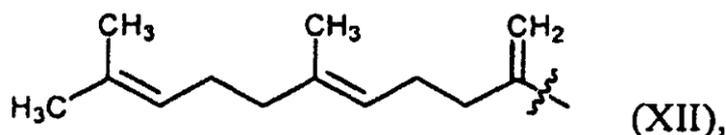
Y tiene la fórmula (IX'):



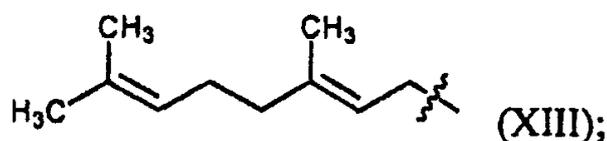
en la que R^1 tiene la fórmula (XI):



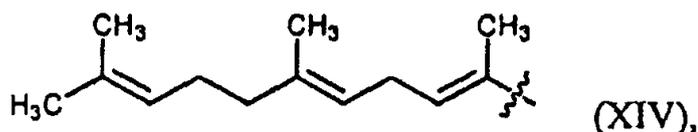
R^2 tiene la fórmula (XII):



5 R^3 tiene la fórmula (XIII):



R^4 tiene la fórmula (XIV):



10 en la que cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo, cicloalquenilo, alquinilo, heterociclilo, alcoxi, ariloxi, carboxi, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, aciloxi, nitrilo o halógeno, con la condición de que cuando m es 0, la cantidad de la fórmula (I') es como máximo aproximadamente 80% en peso, basado en el peso total del polifarneseno, y que cuando m es 1 o mayor, la proporción del porcentaje molar de X a Y es de 1:4 a 100:1.

15 En algunas realizaciones, la cantidad de la fórmula (II') es del 5% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (III') es al menos 70% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, al menos una porción de los dobles enlaces en una o más de las fórmulas (I')-(III'), (V')-(VII'), y (XI)-(XIV) y sus estereoisómeros está hidrogenada.

En ciertas realizaciones, m es 0; y X tiene una o más de las fórmulas (I')-(IV'). En otras realizaciones, m es 0; y X tiene una o más de las fórmulas (V')-(VIII').

20 En algunas realizaciones, la cantidad total de las fórmulas (V') y (VI') es del 1% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (VII') es del 1% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno.

En ciertas realizaciones, m es de 1 a 100.000; y cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es H. En otras realizaciones, m es de 1 a 100.000; R^5 es arilo; y cada uno de R^6 , R^7 y R^8 es H. En otras realizaciones, el arilo es fenilo.

25 En ciertas realizaciones, m es de 1 a 100.000, y el polifarneseno es un interpolímero del farneseno aleatorio. En otras realizaciones, m es de 1 a 100.000, y el polifarneseno es un interpolímero en bloque del farneseno. En otras realizaciones, el interpolímero en bloque del farneseno comprende un bloque que comprende X, y dos bloques que comprenden Y, y en el que el bloque que comprende X está entre los dos bloques que comprenden Y.

30 En algunas realizaciones, el P_m del polifarneseno es mayor que 60.000. En otras realizaciones, la T_g del polifarneseno es menor que -60 °C. En otras realizaciones, la suma de m y n es mayor que 300.

En otro aspecto, en la presente se proporciona un polifarneseno que puede obtenerse mediante la polimerización de un β -farneseno en presencia de un catalizador, en el que la cantidad de *cis*-1,4-microestructura en el polifarneseno es como máximo 80% en peso, basado en el peso total del polifarneseno.

35 En otro aspecto, en la presente se proporciona un polifarneseno que puede obtenerse mediante la polimerización de un α -farneseno en presencia de un catalizador, en el que la cantidad de *cis*-1,4-microestructura en el polifarneseno es del 1% al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno.

En otro aspecto, en la presente se proporciona un polifarneseno que puede obtenerse:

(a) mediante la polimerización de un farneseno en presencia de un catalizador para formar un polifarneseno insaturado; y

5 (b) mediante la hidrogenación de al menos una porción de los dobles enlaces en el polifarneseno insaturado en presencia de un reactivo de hidrogenación.

En algunas realizaciones, el farneseno para preparar los polifarnesenos descritos en la presente se copolimeriza con un monómero de vinilo para formar un interpolímero del farneseno. En otras realizaciones, el monómero de vinilo es estireno. En otras realizaciones, el farneseno es preparado por un microorganismo. En otras realizaciones, el farneseno se deriva de un azúcar simple.

10 En otras realizaciones, el catalizador para preparar los polifarnesenos descritos en la presente comprende un reactivo de organolitio. En otras realizaciones, el catalizador comprende además 1,2-bis(dimetilamino)etano. En otras realizaciones, el reactivo de organolitio es *n*-butil-litio o *sec*-butil-litio.

En ciertas realizaciones, el reactivo de hidrogenación es hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación. En otras realizaciones, el catalizador de la hidrogenación es Pd al 10%/C.

15 En otro aspecto, en la presente se proporciona un método para fabricar un polifarneseno, que comprende copolimerizar un farneseno y al menos un monómero de vinilo en presencia de un catalizador, en el que la proporción del porcentaje molar del farneseno al monómero de vinilo es de 1:4 a 100:1.

En otro aspecto, en la presente se proporciona un método para fabricar un polifarneseno que comprende:

(a) fabricar un farneseno a partir de un azúcar simple por un microorganismo; y

20 (b) copolimerizar el farneseno y al menos un monómero de vinilo en presencia de un catalizador.

En algunas realizaciones, la proporción del porcentaje molar del farneseno al monómero de vinilo es de 1:4 a 100:1. En otras realizaciones, al menos un monómero de vinilo no comprende un terpeno.

25 En ciertas realizaciones, dicho al menos un monómero de vinilo es etileno, una α -olefina, o un haluro de vinilo, éter vinílico, acrilonitrilo, éster acrílico, éster metacrílico, acrilamida o metacrilamida sustituidos o no sustituidos, o sus combinaciones. En otras realizaciones, dicho al menos un monómero de vinilo es estireno.

En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de Kaminsky, un catalizador de metaloceno, un reactivo de organolitio, o sus combinaciones. En otras realizaciones, el catalizador es un reactivo de organolitio. En otras realizaciones, el catalizador comprende además 1,2-bis(dimetilamino)etano. En otras realizaciones, el reactivo de organolitio es *n*-butil-litio o *sec*-butil-litio.

30 En otro aspecto, en la presente se proporciona un polifarneseno que puede obtenerse mediante el método descrito en la presente.

35 En otro aspecto, en la presente se proporciona una composición de polímeros que comprende el polifarneseno descrito en la presente y al menos un aditivo. En algunas realizaciones, el aditivo es una carga, un iniciador del injerto, un agente de pegajosidad, un agente de deslizamiento, un agente antibloqueo, un plastificante, un antioxidante, un agente de soplado, un activador del agente de soplado, un estabilizante de UV, un captador de ácidos, un colorante o un pigmento, un coagente, un lubricante, un agente antivaho, un adyuvante del flujo, un adyuvante del procesamiento, un adyuvante de la extrusión, un agente acoplante, un agente reticulante, un agente para el control de la estabilidad, un agente nucleante, un tensioactivo, un piroretardante, un agente antiestático, o sus combinaciones. En otras realizaciones, el aditivo es una carga. En otras realizaciones, el aditivo es un agente
40 reticulante.

En algunas realizaciones, la composición de polímeros descrita en la presente comprende también un segundo polímero. En otras realizaciones, la proporción del polifarneseno al segundo polímero es de 1:99 a 99:1. En otras realizaciones, el segundo polímero es una poliolefina, un poliuretano, un poliéster, una poliamida, un polímero estirénico, una resina fenólica, un poliacrilato, un polimetacrilato, o sus combinaciones.

45 En otro aspecto, en la presente se proporciona un artículo que comprende un polifarneseno descrito en la presente o una composición de polímeros descrita en la presente. En algunas realizaciones, el artículo es un artículo moldeado, una película, una lámina o una espuma. En otras realizaciones, el artículo es un artículo moldeado seleccionado de juguetes, empuñaduras, mangos de tacto suave, tiras de goma de parachoques, suelos, esterillas para automóviles, ruedas, ruedecillas, pies para muebles y electrodomésticos, etiquetas identificativas, sellos, juntas tales como juntas
50 estáticas y dinámicas, puertas para automóviles, fajas de parachoques, componentes de parrillas, paneles oscilantes, mangueras, revestimientos, suministros de oficina, sellos, forros, diafragmas, tubos, tapas, tapones, puntas de émbolos, sistemas de transporte, utensilios de cocina, zapatos, cámaras de aire para zapatos, y suelas de zapatos.

Otros aspectos de la invención y otras características y propiedades de diversas realizaciones de la invención serán evidentes con la siguiente descripción.

- La figura 1 muestra los espectros de ultravioleta-visible (UV-Vis) del ejemplo 1 y del β -farneseno.
- La figura 2 muestra una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) del ejemplo 1.
- 5 La figura 3 muestra un espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de C^{13} del ejemplo 1.
- La figura 4 muestra un espectro de RMN de H^1 del ejemplo 1.
- La figura 5 muestra una curva de calorimetría de barrido diferencial (DSC) del ejemplo 1.
- La figura 6 muestra una curva de análisis gravimétrico térmico (TGA) del ejemplo 1 medido en aire.
- La figura 7 muestra una curva de análisis gravimétrico térmico (TGA) del ejemplo 1 medido en nitrógeno.
- 10 La figura 8 muestra los resultados de un ensayo de empalme del ejemplo 1.
- La figura 9 muestra una curva de GPC del ejemplo 2.
- La figura 10 muestra una curva de DSC del ejemplo 2.
- La figura 11 muestra los resultados de un ensayo de tracción del ejemplo 2.
- La figura 12 muestra una curva de GPC del ejemplo 3.
- 15 La figura 13 muestra un espectro de RMN de C^{13} del ejemplo 3.
- La figura 14 muestra un espectro de RMN de H^1 del ejemplo 3.
- La figura 15 muestra una curva de DSC del ejemplo 3.
- La figura 16 muestra una curva de TGA del ejemplo 3.
- La figura 17 muestra los resultados de un ensayo de empalme del ejemplo 3.
- 20 La figura 18 muestra una curva de GPC del poliestireno formado.
- La figura 19 muestra una curva de GPC del copolímero en dibloque de poliestireno-1,4-polifarneseno formado.
- La figura 20 muestra una curva de GPC del ejemplo 4.
- La figura 21 muestra un espectro de RMN de C^{13} del ejemplo 4.
- La figura 22 muestra un espectro de RMN de H^1 del ejemplo 4.
- 25 La figura 23 muestra una curva de DSC del ejemplo 4.
- La figura 24 muestra una curva de TGA del ejemplo 4.
- La figura 25 muestra los resultados de un ensayo de tracción del ejemplo 4.
- La figura 26 muestra los resultados de un ensayo de empalme del ejemplo 4.
- La figura 27 muestra una curva de GPC del poliestireno formado.
- 30 La figura 28 muestra una curva de GPC del copolímero en dibloque de poliestireno-1,4-polifarneseno formado.
- La figura 29 muestra una curva de GPC del ejemplo 5.
- La figura 30 muestra un espectro de RMN de C^{13} del ejemplo 5.
- La figura 31 muestra un espectro de RMN de H^1 del ejemplo 5.
- La figura 32 muestra una curva de DSC del ejemplo 5.
- 35 La figura 33 muestra una curva de TGA del ejemplo 5.
- La figura 34 muestra los resultados de un ensayo de tracción del ejemplo 5.
- La figura 35 muestra una curva de GPC del ejemplo 5 después de una extracción con hexano.

La figura 36 muestra una curva de GPC del hexano después de la extracción para el ejemplo 5.

La figura 37 muestra los resultados de un ensayo de tracción del ejemplo 5.

La figura 38 muestra los resultados de un ensayo de empalme del ejemplo 5.

La figura 39 muestra los resultados de un ensayo de tracción del ejemplo 6.

5 La figura 40 muestra los resultados de un ensayo de tracción del ejemplo 7.

Definiciones generales

Un "polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico "polímero" incluye los términos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero", así como "interpolímero".

10 Un "interpolímero" se refiere a un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. El término genérico "interpolímero" incluye el término "copolímero" (que se refiere en general a un polímero preparado a partir de dos monómeros diferentes), así como el término "terpolímero" (que se refiere en general a un polímero preparado a partir de tres tipos de monómeros diferentes). También incluye los polímeros preparados mediante la polimerización de cuatro o más tipos de monómeros.

15 "Organilo" se refiere a cualquier grupo sustituyente orgánico, independientemente del tipo funcional, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono, por ejemplo, CH_3CH_2- , ClCH_2- , $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$, 4-piridilmetilo.

"Hidrocarbilo" se refiere a cualquier grupo univalente formado retirando un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo, tal como alquilo (por ejemplo, etilo), cicloalquilo (por ejemplo, ciclohexilo), y arilo (por ejemplo, fenilo).

20 "Heterocíclico" se refiere a cualquier grupo univalente formado retirando un átomo de hidrógeno de cualquier átomo del anillo de un compuesto heterocíclico.

"Alquilo" o un "grupo alquilo" se refiere a un grupo univalente que tiene la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ derivado de retirar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo alifático ramificado o no ramificado saturado, en la que n es un número entero, o un número entero entre 1 y 20, o entre 1 y 8. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a grupos alquilo (C_1 - C_8), tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, 2-metil-1-propilo, 2-metil-2-propilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-3-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-2-butilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, hexilo, heptilo y octilo. Los grupos alquilo más largos incluyen grupos nonilo y decilo. Un grupo alquilo puede estar no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes adecuados. Además, el grupo alquilo puede estar ramificado o no ramificado. En algunas realizaciones, el grupo alquilo contiene al menos 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono.

35 "Cicloalquilo" o un "grupo cicloalquilo" se refiere a un grupo univalente derivado de un cicloalcano mediante la retirada de un átomo de hidrógeno de un anillo monocíclico o policíclico no aromático que comprende átomos de carbono y de hidrógeno. Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, pero no se limitan a grupos cicloalquilo (C_3 - C_7), tales como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y cicloheptilo, y terpenos cíclicos y bicíclicos saturados, y grupos cicloalqueno (C_3 - C_7), tales como ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, y cicloheptenilo, y terpenos cíclicos y bicíclicos insaturados. Un grupo cicloalquilo puede estar no sustituido o sustituido con uno o dos sustituyentes adecuados. Además, el grupo cicloalquilo puede ser monocíclico o policíclico. En algunas realizaciones, el grupo cicloalquilo contiene al menos 5, 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de carbono.

40 "Arilo" o un "grupo arilo" se refiere a un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático monocíclico o policíclico mediante la retirada de un átomo de hidrógeno. Los ejemplos no limitantes del grupo arilo incluyen un grupo fenilo, naftilo, bencilo, o tolanilo, sexifenileno, fenantrenilo, antraceno, coronenilo, y tolanilfenilo. Un grupo arilo puede estar no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes adecuados. Además, el grupo arilo puede ser monocíclico o policíclico. En algunas realizaciones, el grupo arilo contiene al menos 6, 7, 8, 9 ó 10 átomos de carbono.

45 "Isoprenoide" y "compuesto isoprenoide" se utilizan de modo intercambiable en la presente y se refieren a un compuesto que puede derivarse del difosfato de isopentenilo.

50 "Sustituido", según se emplea para describir un compuesto o un resto químico, se refiere a que al menos un átomo de hidrógeno de ese compuesto o resto químico está reemplazado por un segundo resto químico. El segundo resto químico puede ser cualquier sustituyente deseado que no afecte de modo adverso a la actividad deseada del compuesto. Los ejemplos de sustituyentes son los que se encuentran en los ejemplos de compuestos y realizaciones descritos en la presente, así como halógeno; alquilo; heteroalquilo; alqueno; alquino; arilo, heteroarilo, hidroxilo; alcoxilo; amino; nitro; tiol; tioéter; imina; ciano; amido; fosfonato; fosfina; carboxilo; tiocarbonilo; sulfonilo; sulfonamida; acilo; formilo; aciloxi; alcoxycarbonilo; oxo; haloalquilo (por ejemplo, trifluorometilo); cicloalquilo carbocíclico, que puede ser monocíclico, o policíclico condensado o no condensado (por ejemplo,

5 ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo) o un heterocicloalquilo, que puede ser monocíclico, o policíclico condensado o no condensado (por ejemplo, pirrolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, morfolinilo o tiazinilo); arilo monocíclico, o bicíclico condensado o no condensado, carbocíclico o heterocíclico (por ejemplo, fenilo, naftilo, pirrolilo, indolilo, furanilo, tiofenilo, imidazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, triazolilo, tetrazolilo, pirazolilo, piridinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, acridinilo, pirazinilo, piridazinilo, pirimidinilo, benzimidazolilo, benzotiofenilo o benzofuranilo); amino (primario, secundario o terciario); o-alquilo inferior; o-arilo, arilo; aril(alquilo inferior); $-\text{CO}_2\text{CH}_3$; $-\text{CONH}_2$; $-\text{OCH}_2\text{COHNH}_2$; $-\text{NH}_2$; $-\text{SO}_2\text{NH}_2$; $-\text{OCHF}_2$; $-\text{CF}_3$; $-\text{OCF}_3$; $-\text{NH}(\text{alquilo})$; $-\text{N}(\text{alquilo})_2$; $-\text{NH}(\text{arilo})$; $-\text{N}(\text{alquilo})(\text{arilo})$; $-\text{N}(\text{arilo})_2$; $-\text{CHO}$; $-\text{CO}(\text{alquilo})$; $-\text{CO}(\text{arilo})$; $-\text{CO}_2(\text{alquilo})$; y $-\text{CO}_2(\text{arilo})$; y estos restos también pueden estar opcionalmente sustituidos con un puente o una estructura de anillo condensado, por ejemplo $-\text{OCH}_2\text{O}-$. Estos sustituyentes también pueden estar opcionalmente sustituidos con un sustituyente seleccionado de dichos grupos. Todos los grupos químicos descritos en la presente pueden estar sustituidos, a menos que se indique lo contrario.

10 Un "reactivo de organolitio" se refiere a un compuesto organometálico con un enlace directo entre un átomo de carbono y un átomo de litio. Algunos ejemplos no limitantes de reactivos de organolitio incluyen vinil-litio, aril-litio (por ejemplo, fenil-litio), y alquil-litio (por ejemplo, *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio, *terc*-butil-litio, metil-litio, isopropil-litio u otros reactivos de alquil-litio que tienen de 1 a 20 átomos de carbono).

15 Una composición que está "sustancialmente exenta" de un compuesto significa que la composición contiene menos del 20% en peso, menos del 10% en peso, menos del 5% en peso, menos del 3% en peso, menos del 1% en peso, menos del 0,5% en peso, menos del 0,1% en peso, o menos del 0,01% en peso del compuesto, basado en el peso total de la composición.

20 Un polímero que es "sustancialmente lineal" significa que el polímero contiene menos del 20% en peso, menos del 10% en peso, menos del 5% en peso, menos del 3% en peso, menos del 1% en peso, menos del 0,5% en peso, menos del 0,1% en peso, o menos del 0,01% en peso de estructuras ramificadas, en forma de estrella u otras estructuras regulares o irregulares, basado en el peso total de la composición.

25 Un polímero que está "sustancialmente ramificado" significa que el polímero contiene menos del 20% en peso, menos del 10% en peso, menos del 5% en peso, menos del 3% en peso, menos del 1% en peso, menos del 0,5% en peso, menos del 0,1% en peso, o menos del 0,01% en peso de estructuras lineales, en forma de estrella u otras estructuras regulares o irregulares, basado en el peso total de la composición.

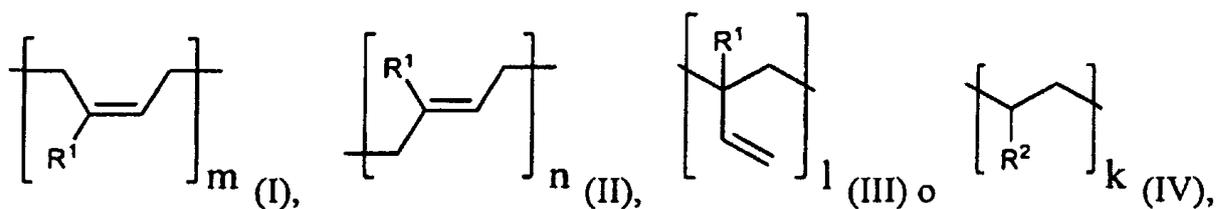
30 Un polímero que "sustancialmente tiene forma de estrella" significa que el polímero contiene menos del 20% en peso, menos del 10% en peso, menos del 5% en peso, menos del 3% en peso, menos del 1% en peso, menos del 0,5% en peso, menos del 0,1% en peso, o menos del 0,01% en peso de estructuras ramificadas, lineales u otras estructuras regulares o irregulares, basado en el peso total de la composición.

35 En la siguientes descripción, todos los números indicados en la presente son valores aproximados, independientemente de si se utiliza la palabra "aproximadamente" o "aproximado" en conexión con ellos. Pueden variar en 1%, 2%, 5% o, a veces, en 10% al 20%. Cuando se indica un intervalo numérico con un límite inferior, R^I , y un límite superior, R^S , se describe específicamente cualquier número que se encuentre dentro del intervalo. En particular, se describen específicamente los siguientes números dentro del intervalo: $R = R^I + k*(R^S - R^I)$, siendo k una variable que varía del 1% al 100% con un incremento del 1%, es decir, k es 1%, 2%, 3%, 4%, 5%,..., 50%, 51%, 52%,..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, o 100%. Además, cualquier intervalo numérico definido por dos números R según se definió anteriormente también se describe específicamente.

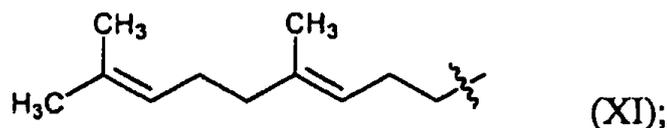
40 Las composiciones descritas en la presente en general comprenden un polifarneseno y opcionalmente un agente de pegajosidad. En otras realizaciones, las composiciones descritas en la presente no comprenden un agente de pegajosidad. En otras realizaciones, las composiciones descritas en la presente comprenden un agente de pegajosidad.

45 En algunas realizaciones, el polifarneseno es un homopolímero del farneseno, un interpolímero del farneseno o sus combinaciones. En ciertas realizaciones, el polifarneseno es un homopolímero del farneseno que comprende unidades derivadas de al menos un farneseno, tal como α -farneseno, β -farneseno o sus combinaciones. En otras realizaciones, el polifarneseno es un interpolímero del farneseno que comprende unidades derivadas de al menos un farneseno, y unidades derivadas de al menos un monómero de vinilo copolimerizable. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno se deriva del estireno y al menos un farneseno. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno es un interpolímero aleatorio, en bloque o alternante. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno es un interpolímero en dibloque, en tribloque u otros multibloques.

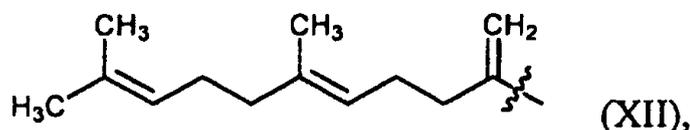
50 En algunas realizaciones, el homopolímero del farneseno se prepara polimerizando el β -farneseno en presencia de cualquier catalizador adecuado para polimerizar olefinas, tales como etileno, estireno o isopreno. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende una o más unidades que tienen la fórmula (I), (II), (III), (IV), sus estereoisómeros o sus combinaciones:



en la que R¹ tiene la fórmula (XI):



R² tiene la fórmula (XII):



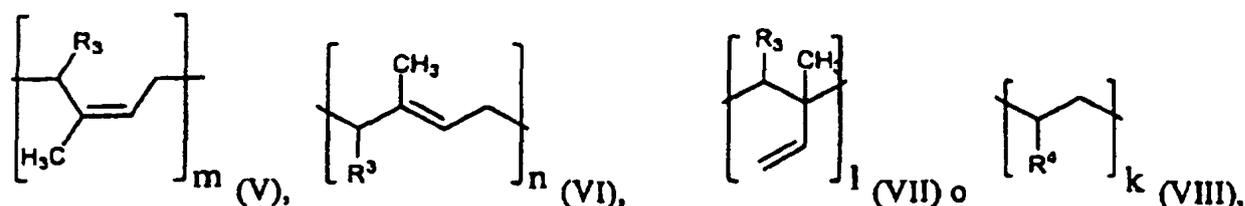
5

en la que cada uno de m, n, l y k es independientemente un número entero de 1 a 5.000, de 1 a 10.000, de 1 a 50.000, de 1 a 100.000, de 2 a 10.000, de 2 a 50.000, de 2 a 100.000. En algunas realizaciones, cada uno de m, n, l y k es independientemente un número entero de 1 a 100.000. En otras realizaciones, cada uno de m, n, l y k es independientemente un número entero de 2 a 100.000.

10 En ciertas realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (I), en la que m es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (II), en la que n es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (III), en la que l es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (IV), en la que k es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000.

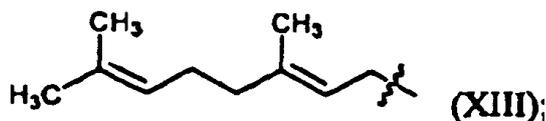
15 En algunas realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (I) y al menos una unidad que tiene la fórmula (II), en las que la suma de m y n es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (I) y al menos una unidad que tiene la fórmula (III), en las que la suma de m y l es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (II) y al menos una unidad que tiene la fórmula (III), en las que la suma de n y l es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (I), al menos una unidad que tiene la fórmula (II), y al menos una unidad que tiene la fórmula (III), en las que la suma de m, n y l es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (I), al menos una unidad que tiene la fórmula (II), al menos una unidad que tiene la fórmula (III), y al menos una unidad que tiene la fórmula (IV), en las que la suma de m, n, l y k es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, dichas una o más unidades que tienen la fórmula (I), (II), (III) o (IV) en el homopolímero del farneseno descrito en la presente pueden estar en cualquier orden.

20 En ciertas realizaciones, el homopolímero del farneseno se prepara polimerizando el α-farneseno en presencia de cualquier catalizador adecuado para polimerizar olefinas. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende una o más unidades que tienen la fórmula (V), (VI), (VII), (VIII), sus estereoisómeros o sus combinaciones:

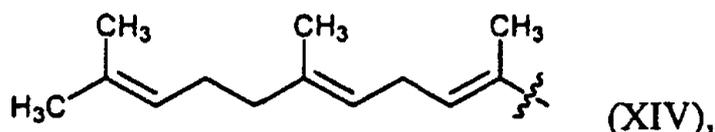


35

en la que R³ tiene la fórmula (XIII):



R⁴ tiene la fórmula (XIV):



5 en la que cada uno de m, n, l y k es independientemente un número entero de 1 a 5.000, de 1 a 10.000, de 1 a 50.000, de 1 a 100.000, de 2 a 10.000, de 2 a 50.000, de 2 a 100.000. En algunas realizaciones, cada uno m, n, l y k es independientemente un número entero de 1 a 100.000. En otras realizaciones, cada uno de m, n, l y k es independientemente un número entero de 2 a 100.000.

10 En ciertas realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (V), en la que m es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (VI), en la que n es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (VII), en la que l es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (VIII), en la que k es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000.

15 En algunas realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (V) y al menos una unidad que tiene la fórmula (VI), en las que la suma de m y n es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (V) y al menos una unidad que tiene la fórmula (VII), en las que la suma de m y l es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (VI) y al menos una unidad que tiene la fórmula (VII), en las que la suma de n y l es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (V), al menos una unidad que tiene la fórmula (VI), y al menos una unidad que tiene la fórmula (VII), en las que la suma de m, n y l es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende al menos una unidad que tiene la fórmula (V), al menos una unidad que tiene la fórmula (VI), al menos una unidad que tiene la fórmula (VII), y al menos una unidad que tiene la fórmula (VIII), en las que la suma de m, n, l y k es mayor que 300, mayor que 500, o mayor que 1000. En otras realizaciones, dichas una o más unidades que tienen la fórmula (V), (VI), (VII) o (VIII) en el homopolímero del farneseno descrito en la presente pueden estar en cualquier orden.

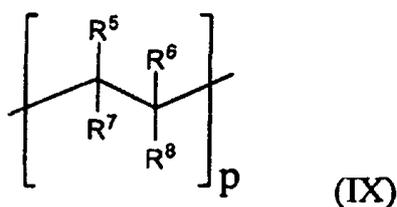
20 En ciertas realizaciones, el homopolímero del farneseno se prepara polimerizando una mezcla de α -farneseno y el β -farneseno en presencia de cualquier catalizador adecuado para polimerizar olefinas. En otras realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende una o más unidades que tienen la fórmula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII) o (VIII) descritas en la presente, sus estereoisómeros o sus combinaciones. En otras realizaciones, dichas una o más unidades que tienen la fórmula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII) o (VIII) en el homopolímero del farneseno descrito en la presente pueden estar en cualquier orden.

25 En algunas realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende dos o más unidades que tienen dos fórmulas diferentes seleccionadas de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), sus estereoisómeros y sus combinaciones. En otras realizaciones, dicho homopolímero del farneseno puede representarse mediante la siguiente fórmula: A_xB_y, en la que cada uno de x e y es al menos 1, y en la que cada uno de A y B independientemente tiene la fórmula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII) o (VIII), y A y B son diferentes. En otra realización, cada uno de x e y es independientemente mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, o mayor. En algunas realizaciones, las A y las B están enlazadas de una manera sustancialmente lineal, en oposición a una manera sustancialmente ramificada o sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, las A y las B se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena del homopolímero del farneseno. En otras realizaciones, las A y las B están en dos "segmentos" para proporcionar un homopolímero del farneseno que tiene una estructura segmentada, por ejemplo AA--A-BB--B. En otras realizaciones, las A y las B están distribuidas alternativamente a lo largo de la cadena del homopolímero del farneseno para proporcionar un homopolímero del farneseno que tiene una estructura alternante, por ejemplo, A-B, A-B-A, A-B-A-B, A-B-A-B-A o similares.

30 En algunas realizaciones, el homopolímero del farneseno comprende tres o más unidades que tienen tres fórmulas diferentes seleccionadas de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), sus estereoisómeros y sus combinaciones. En otras realizaciones, dicho homopolímero del farneseno puede representarse mediante la

siguiente fórmula: $A_xB_yC_z$, en la que cada uno de x, y e z es al menos 1, y en la que cada uno de A, B y C independientemente tiene la fórmula (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII) o (VIII), y A, B y C son diferentes. En otra realización, cada uno de x, y e z es independientemente mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, o mayor. En algunas realizaciones, las A, las B y las C están enlazadas de una manera sustancialmente lineal, en oposición a una manera sustancialmente ramificada o sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, las A, las B y las C se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena del homopolímero del farneseno. En otras realizaciones, las A, las B y las C están en tres "segmentos" para proporcionar un homopolímero del farneseno que tiene una estructura segmentada, por ejemplo AA--A-BB--B-CC--C. En otras realizaciones, las A, las B y las C están distribuidas alternativamente a lo largo de la cadena del homopolímero del farneseno para proporcionar un homopolímero del farneseno que tiene una estructura alternante, por ejemplo, A-B-C-A-B, A-B-C-A-B-C, o similares.

En ciertas realizaciones, el polifarneseno es un interpolímero del farneseno. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno se prepara polymerizando al menos un farneseno y al menos un monómero de vinilo en presencia de cualquier catalizador adecuado para polymerizar olefinas y monómeros de vinilo. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente comprende (a) una o más unidades que tienen al menos una de las fórmulas (I), (II), (III) y (IV) descritas en la presente; y (b) una o más unidades que tienen la fórmula (IX):



en la que p es un número entero de 1 a 5.000, de 1 a 10.000, de 1 a 50.000, de 1 a 100.000, de 2 a 10.000, de 2 a 50.000, de 2 a 100.000; y cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente H, un grupo organilo, o un grupo funcional. En algunas realizaciones, cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 no es un grupo hidrocarburo monovalente que contiene 4-8 átomos de carbono. En algunas realizaciones, cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 no es un grupo alquilo que contiene 4-8 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente comprende (a) una o más unidades que tienen al menos una de las fórmulas (V), (VI), (VII) y (VIII) descritas en la presente; y (b) una o más unidades que tienen la fórmula (IX) descrita en la presente. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente comprende (a) una o más unidades que tienen al menos una de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII) y (VIII) descritas en la presente; y (b) una o más unidades que tienen la fórmula (IX) descrita en la presente.

En algunas realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente es un interpolímero aleatorio. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente es un interpolímero aleatorio en el que las unidades de monómero de vinilo y las unidades de farneseno está distribuidas aleatoriamente. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente es un interpolímero aleatorio en el que las unidades de monómero de vinilo y las unidades de farneseno está distribuidas aleatoriamente, y en el que dos o más de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) y (XI) en las unidades de farneseno están distribuidas aleatoria o alternativamente, o en bloques.

En algunas realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente es un interpolímero alternante. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente es un interpolímero alternante en el que las unidades de monómero de vinilo y las unidades de farneseno está distribuidas alternativamente. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente es un interpolímero alternante en el que las unidades de monómero de vinilo y las unidades de farneseno está distribuidas alternativamente, y en el que dos o más de las fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII) y (XI) en las unidades de farneseno están distribuidas aleatoria o alternativamente, o en bloques.

En ciertas realizaciones, el interpolímero del farneseno es un interpolímero en bloque que tiene uno o más primeros bloques que comprenden dichas una o más unidades que tienen la fórmula (I), (II), (III), (IV), o sus combinaciones, y uno o más segundos bloques que comprenden dichas una o más unidades que tienen la fórmula (IX). En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno es un interpolímero en bloque que tiene uno o más primeros bloques que comprenden dichas una o más unidades que tienen la fórmula (V), (VI), (VII), (VIII), o sus combinaciones, y uno o más segundos bloques que comprenden dichas una o más unidades que tienen la fórmula (IX). En otras realizaciones, hay un primer bloque y dos segundos bloques, y el primer bloque está entre los dos segundos bloques. En otras realizaciones, cada uno de los segundos bloques comprende unidades derivadas del estireno. En algunas realizaciones, el interpolímero en bloque del farneseno es un polifarneseno en dibloque de poliestireno-polifarneseno, un polifarneseno en tribloque de poliestireno-polifarneseno-poliestireno, o sus combinaciones.

En algunas realizaciones, el interpolímero del farneseno puede representarse mediante la siguiente fórmula: P_xQ_y , en la que cada uno de x e y es al menos 1, y en la que P tiene la fórmula (IX), y Q tiene la fórmula (I), (II), (III), (IV),

(V), (VI), (VII) o (VIII). En otra realización, cada uno de x e y es independientemente mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, o mayor. En algunas realizaciones, las P y las Q están enlazadas de una manera sustancialmente lineal, en oposición a una manera sustancialmente ramificada o sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, las P y las Q se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena del interpolímero del farneseno. En otras realizaciones, las P y las Q están en dos o más bloques o segmentos para proporcionar un interpolímero del farneseno que tiene una estructura en bloque, por ejemplo PP--P-QQ---Q o PP--P-QQ---Q-P---PPP. En otras realizaciones, las P y las Q están distribuidas alternativamente a lo largo de la cadena del interpolímero del farneseno para proporcionar un interpolímero del farneseno que tiene una estructura alternante, por ejemplo, P-Q, P-Q-P, P-Q-P-Q, P-Q-P-Q-P, o similares. En algunas realizaciones, cada Q tiene la fórmula A_xB_y o $A_xB_yC_z$, según se describió en la presente.

En ciertas realizaciones, la cantidad de la fórmula (I) en el polifarneseno descrito en la presente es como máximo 85% en peso, como máximo 80% en peso, como máximo 70% en peso, como máximo 60% en peso, o como máximo 50% en peso, basado en el peso total de polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (III) en el polifarneseno descrito en la presente es al menos 10% en peso, al menos 15% en peso, al menos 20% en peso, al menos 25% en peso, al menos 30% en peso, al menos 40% en peso, al menos 50% en peso, al menos 60% en peso, al menos 70% en peso, al menos 80% en peso, al menos 90% en peso, al menos 95% en peso, o al menos 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (II) en el polifarneseno descrito en la presente es del 1% en peso al 99% en peso, del 5% en peso al 99% en peso, del 10% en peso al 99% en peso, o del 15% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (IV) en el polifarneseno descrito en la presente es como máximo 0,1% en peso, como máximo 0,5% en peso, como máximo 1% en peso, como máximo 2% en peso, o como máximo 3% en peso, basado en el peso total de polifarneseno. En algunas realizaciones, el polifarneseno descrito en la presente está sustancialmente exento de fórmula (I), (II), (III), o (IV).

En ciertas realizaciones, la cantidad de la fórmula (V), (VI), (VII) o (VIII) en el polifarneseno descrito en la presente es como máximo 1% en peso, como máximo 5% en peso, como máximo 10% en peso, como máximo 20% en peso, como máximo 30% en peso, como máximo 40% en peso, como máximo 50% en peso, como máximo 60% en peso, como máximo 70% en peso, como máximo 80% en peso, o como máximo 90% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (V), (VI), (VII) o (VIII) en el polifarneseno descrito en la presente es al menos 1% en peso, al menos 2% en peso, al menos 3% en peso, al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 20% en peso, al menos 30% en peso, al menos 40% en peso, al menos 50% en peso, al menos 60% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (V), (VI), (VII) o (VIII) en el polifarneseno descrito en la presente es del 1% en peso al 99% en peso, del 5% en peso al 99% en peso, del 10% en peso al 99% en peso, o del 15% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En algunas realizaciones, el polifarneseno descrito en la presente está sustancialmente exento de fórmula (V), (VI), (VII) o (VIII).

En otras realizaciones, la suma de m y n descritos en la presente es mayor que 250, mayor que 300, mayor que 500, mayor que 750, mayor que 1000, o mayor que 2000. En otras realizaciones, la suma de m y l descritos en la presente es mayor que 250, mayor que 300, mayor que 500, mayor que 750, mayor que 1000, o mayor que 2000. En ciertas realizaciones, la suma de m , n y l descritos en la presente es mayor que 250, mayor que 300, mayor que 500, mayor que 750, mayor que 1000, o mayor que 2000. En algunas realizaciones, la suma de m , n , l y k descritos en la presente es mayor que 250, mayor que 300, mayor que 500, mayor que 750, mayor que 1000, o mayor que 2000.

En ciertas realizaciones, el peso molecular numérico medio (P_n), el peso molecular medio ponderado (P_w) o el peso molecular de viscosidad medio (P_z) del polifarneseno descrito en la presente es mayor que 60.000 daltons, mayor que 100.000 daltons, mayor que 200.000 daltons, mayor que 300.000 daltons, mayor que 500.000 daltons, mayor que 750.000 daltons, mayor que 1.000.000 daltons, mayor que 1.500.000 daltons, o mayor que 2.000.000 daltons. En algunas realizaciones, el P_n , P_w o P_z del polifarneseno descrito en la presente es menor que 10.000.000 daltons, menor que 5.000.000 daltons, menor que 1.000.000 daltons, menor que 750.000 daltons, o menor que 500.000 daltons.

En algunas realizaciones, el polifarneseno tiene al menos una temperatura de transición vítrea (T_g) menor que -55 °C, menor que -60 °C, menor que -70 °C, o menor que -75 °C, medido según ASTM D7426-08 titulado "Standard Test Method for Assignment of the DSC Procedure for Determining T_g of a Polymer or an Elastomeric Compound", que se incorpora en la presente como referencia.

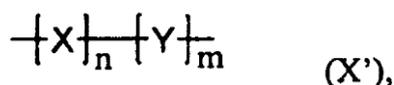
En algunas realizaciones, la cantidad de la fórmula (I) es como máximo 80% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la suma de m , n y l es mayor que 300. En otras realizaciones, al menos una porción de los dobles enlaces en una o más fórmulas (I), (II), (III), (IV), (IX), (XI), (XII) y sus estereoisómeros está hidrogenada.

En algunas realizaciones, el polifarneseno es un interpolímero del farneseno. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente comprende una o más unidades derivadas de un farneseno en una cantidad de al menos aproximadamente 5% molar, al menos aproximadamente 10% molar, al menos aproximadamente 15%

5 molar, al menos aproximadamente 20% molar, al menos aproximadamente 30% molar, al menos aproximadamente 40% molar, al menos aproximadamente 50% molar, al menos aproximadamente 60% molar, al menos aproximadamente 70% molar, al menos aproximadamente 80% molar, o al menos aproximadamente 90% molar del interpolímero del farneseno completo. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente comprende una o más unidades derivadas del monómero de vinilo en una cantidad de al menos aproximadamente 5% molar, al menos aproximadamente 10% molar, al menos aproximadamente 15% molar, al menos aproximadamente 20% molar, al menos aproximadamente 30% molar, al menos aproximadamente 40% molar, al menos aproximadamente 50% molar, al menos aproximadamente 60% molar, al menos aproximadamente 70% molar, al menos aproximadamente 80% molar, o al menos aproximadamente 90% molar del interpolímero del farneseno completo.

10

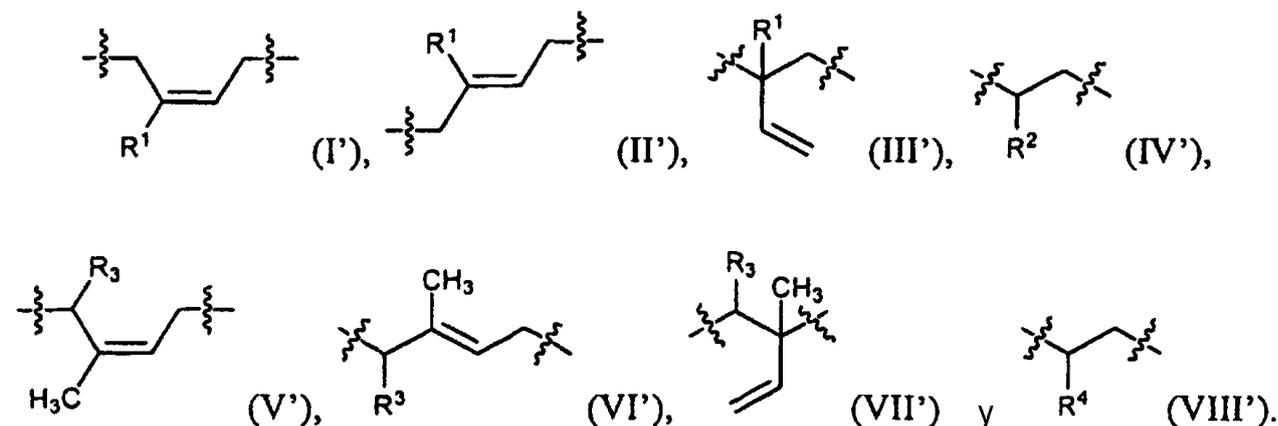
En ciertas realizaciones, el polifarneseno comprende una o más moléculas de polímero que tienen la fórmula (X'):



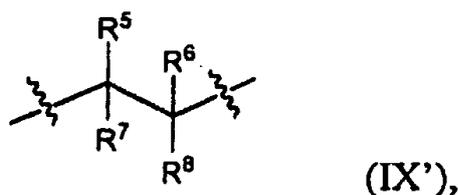
15 en la que n es un número entero de 1 a 5.000, de 1 a 10.000, de 1 a 50.000, de 1 a 100.000; m es un número entero de 0 a 5.000, de 0 a 10.000, de 0 a 50.000, de 0 a 100.000; X se deriva de un farneseno; e Y se deriva de un monómero de vinilo.

15

En algunas realizaciones, X tiene una o más de las fórmulas (I')-(VIII'):



En ciertas realizaciones, Y tiene la fórmula (IX'):

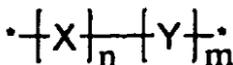


20 en la que R¹, R², R³ y R⁴ son como se definió en la presente, y cada uno de R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ es independientemente H, un grupo organilo, o un grupo funcional.

25 En general, el polifarneseno comprende una mezcla de moléculas de polímeros, cada una de las cuales tiene la fórmula (X'), en la que cada uno de n y m tiene independientemente un valor específico. La media y la distribución de los valores de n o m descritos en la presente depende de diversos factores, tales como la proporción molar de los materiales de partida, el tiempo y la temperatura de la reacción, la presencia o la ausencia de un agente terminador de cadena, la cantidad de iniciador si hay, y las condiciones de la polimerización. El interpolímero del farneseno de fórmula (X') también puede incluir comonómeros sin reaccionar, aunque las concentraciones del comonómero en general serán pequeñas, sino extremadamente pequeñas o indetectables. El grado de polimerización, según se especifica mediante los valores n y m, puede afectar a las propiedades del polímero resultante. En algunas realizaciones, n es un número entero de 1 a 5.000, de 1 a 10.000, de 1 a 50.000, de 1 a 100.000; y m es un número entero de 0 a 5.000, de 0 a 10.000, de 0 a 50.000, de 0 a 100.000. En otras realizaciones, n es independientemente de 1 a 5000, de 1 a 2500, de 1 a 1000, de 1 a 500, de 1 a 100, o de 1 a 50; y m es de 0 a 5000, de 0 a 2500, de 1 a 1000, de 1 a 500, de 0 a 100, o de 0 a 50. Los expertos en la técnica reconocerán que se contemplan otros intervalos de los valores medios de n y m, y que están dentro de la presente descripción.

30

En algunas realizaciones, la fórmula (X') comprende dos grupos terminales, según se muestra en la siguiente fórmula:



5 en la que cada uno de los asteriscos (*) en la fórmula representa un grupo terminal que puede o no variar entre diferentes moléculas de polímeros del polifarneseno dependiendo de muchos factores, tales como la proporción molar de los materiales de partida, la presencia o la ausencia de un agente terminador de cadena, y el estado del proceso de polimerización concreto al final de la etapa de polimerización.

En algunas realizaciones, las X y las Y de la fórmula (X') están enlazadas de una manera sustancialmente lineal. En otras realizaciones, las X y las Y de la fórmula (X') están enlazadas de una manera sustancialmente ramificada. En otras realizaciones, las X y las Y de la fórmula (X') están enlazadas de una manera sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, cada una de las X y las Y independientemente forman al menos un bloque a lo largo de la cadena polimérica para proporcionar un interpolímero en dibloque, en tribloque o en multibloque del farneseno que tiene al menos un bloque X y al menos un bloque Y. En otras realizaciones, las X y las Y están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica para proporcionar un interpolímero del farneseno aleatorio. En otras realizaciones, las X y las Y están distribuidas alternativamente a lo largo de la cadena polimérica para proporcionar un interpolímero del farneseno alternante.

En algunas realizaciones, la cantidad de farneseno en el interpolímero del farneseno descrito en la presente es mayor que 1,5% molar, mayor que 2,0% molar, mayor que 2,5% molar, mayor que 5% molar, mayor que 10% molar, mayor que 15% molar, o mayor que 20% molar, basado en la cantidad total de interpolímero del farneseno. En otras realizaciones, la cantidad de farneseno en el interpolímero del farneseno descrito en la presente es menor que 90% molar, menor que 80% molar, menor que 70% molar, menor que 60% molar, menor que 50% molar, menor que 40% molar, o menor que 30% molar, basado en la cantidad total de interpolímero del farneseno.

En algunas realizaciones, la cantidad de monómero de vinilo en el interpolímero del farneseno descrito en la presente es mayor que 1,5% molar, mayor que 2,0% molar, mayor que 2,5% molar, mayor que 5% molar, mayor que 10% molar, mayor que 15% molar, o mayor que 20% molar, basado en la cantidad total de interpolímero del farneseno. En otras realizaciones, la cantidad de monómero de vinilo en el interpolímero del farneseno descrito en la presente es menor que 90% molar, menor que 80% molar, menor que 70% molar, menor que 60% molar, menor que 50% molar, menor que 40% molar, o menor que 30% molar, basado en la cantidad total de interpolímero del farneseno.

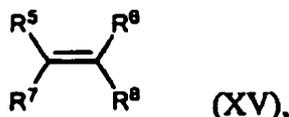
En ciertas realizaciones, la proporción del porcentaje molar del farneseno al monómero de vinilo (es decir, la proporción del porcentaje molar de X a Y) en el interpolímero del farneseno descrito en la presente es de 1:5 a 100:1. En otras realizaciones, la proporción del porcentaje molar de X a Y es de 1:4 a 100:1, de 1:3,5 a 100:1, de 1:3 a 100:1, de 1:2,5 a 100:1, o de 1:2 a 100:1. En algunas realizaciones, m es 1 o mayor, y la proporción del porcentaje molar de X a Y es de 1:4 a 100:1.

En ciertas realizaciones, la cantidad de la fórmula (I') en el polifarneseno descrito en la presente es como máximo 85% en peso, como máximo 80% en peso, como máximo 70% en peso, como máximo 60% en peso, o como máximo 50% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (III') en el polifarneseno descrito en la presente es al menos 10% en peso, al menos 15% en peso, al menos 20% en peso, al menos 25% en peso, al menos 30% en peso, al menos 40% en peso, al menos 50% en peso, al menos 60% en peso, al menos 70% en peso, al menos 75% en peso, al menos 80% en peso, al menos 85% en peso, al menos 90% en peso, al menos 95% en peso, o al menos 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (II') en el polifarneseno descrito en la presente es del 1% en peso al 99% en peso, del 5% en peso al 99% en peso, del 10% en peso al 99% en peso, o del 15% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (IV') en el polifarneseno descrito en la presente es como máximo 0,1% en peso, como máximo 0,5% en peso, como máximo 1% en peso, como máximo 2% en peso, o como máximo 3% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En algunas realizaciones, el polifarneseno descrito en la presente está sustancialmente exento de las fórmulas (I'), (II'), (III') o (IV').

En ciertas realizaciones, la cantidad de la fórmula (V'), (VI'), (VII') o (VIII') en el polifarneseno descrito en la presente es como máximo 1% en peso, como máximo 5% en peso, como máximo 10% en peso, como máximo 20% en peso, como máximo 30% en peso, como máximo 40% en peso, como máximo 50% en peso, como máximo 60% en peso, como máximo 70% en peso, como máximo 80% en peso, o como máximo 90% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (V'), (VI'), (VII') o (VIII') en el polifarneseno descrito en la presente es al menos 1% en peso, al menos 2% en peso, al menos 3% en peso, al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 20% en peso, al menos 30% en peso, al menos 40% en peso, al menos 50% en peso, al menos 60% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En otras realizaciones, la cantidad de la fórmula (V'), (VI'), (VII') o (VIII') en el polifarneseno descrito en la presente es del 1% en peso al 99% en peso, del

5% en peso al 99% en peso, del 10% en peso al 99% en peso, o del 15% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En algunas realizaciones, el polifarneseno descrito en la presente está sustancialmente exento de las fórmulas (V'), (VI'), (VII') o (VIII').

- 5 Cualquier compuesto que contenga un grupo vinilo, es decir, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, que sea copolimerizable con el farneseno puede utilizarse como monómero de vinilo para fabricar el interpolímero del farneseno descrito en la presente. Los monómeros de vinilo útiles descritos en la presente incluyen el etileno, es decir, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. En ciertas realizaciones, el monómero de vinilo tiene la fórmula (XV):



en la que cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente H, un grupo organilo, o un grupo funcional.

- 10 En algunas realizaciones, al menos uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es un grupo organilo. En otras realizaciones, el grupo organilo es hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterociclilo, o heterociclilo sustituido. En ciertas realizaciones, cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo, alquenilo, cicloalquenilo, alquinilo, heterociclilo, alcoxi, ariloxi, carboxi, alcocixarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, aciloxi, nitrilo o halógeno. En otras realizaciones, cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo, cicloalquenilo, alquinilo, heterociclilo, alcoxi, ariloxi, carboxi, alcocixarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, aciloxi, nitrilo o halógeno. En ciertas realizaciones, R^5 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es arilo; y cada uno de R^6 , R^7 y R^8 es H. En otras realizaciones, R^5 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es fenilo; y cada uno de R^6 , R^7 y R^8 es H.
- 20 En ciertas realizaciones, al menos uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es H. En otras realizaciones, cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es H. En otras realizaciones R^5 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es hidrocarbilo; y cada uno de R^6 , R^7 y R^8 es H. En otras realizaciones, el hidrocarbilo es alquilo, cicloalquilo, o arilo. En otras realizaciones, ninguno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es o comprende alquenilo, cicloalquenilo o alquinilo. En otras realizaciones, ninguno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es o comprende hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, heterociclilo, o heterociclilo sustituido.

- En ciertas realizaciones, al menos uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es un grupo funcional que contiene halógeno, O, N, S, P o sus combinaciones. Algunos ejemplos no limitantes de grupos funcionales adecuados incluyen hidroxilo, alcoxi, ariloxi, amino, nitro, tiol, tioéter, imina, ciano, amido, fosfonato ($-\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{alquilo})_2$, $-\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{arilo})_2$, o $-\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{alquil})(\text{O}-\text{arilo})$), fosfinato ($-\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{alquil})\text{alquilo}$, $-\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{aril})\text{alquilo}$, $-\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{alquil})\text{arilo}$, o $-\text{P}(=\text{O})(\text{O}-\text{aril})\text{arilo}$), carboxilo, tiocarbonilo, sulfonilo ($-\text{S}(=\text{O})_2\text{alquilo}$, o $-\text{S}(=\text{O})_2\text{arilo}$), sulfonamida ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{alquilo})$, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{arilo})$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{alquilo})_2$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{arilo})_2$, o $-\text{SO}_2\text{N}(\text{arilo})(\text{alquilo})$), cetona, aldehído, éster, oxo, amino (primario, secundario o terciario), $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{OCH}_2\text{CONH}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCHF}_2$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{NH}(\text{alquilo})$, $-\text{N}(\text{alquilo})_2$, $-\text{NH}(\text{arilo})$, $-\text{N}(\text{alquil})(\text{arilo})$, $-\text{N}(\text{arilo})_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{CO}(\text{alquilo})$, $-\text{CO}(\text{arilo})$, $-\text{CO}_2(\text{alquilo})$, o $-\text{CO}_2(\text{arilo})$. En algunas realizaciones, el grupo funcional es o comprende alcoxi, ariloxi, carboxi, alcocixarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, aciloxi, nitrilo o halógeno. En otras realizaciones, ninguno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es o comprende un grupo funcional. En otras realizaciones, ninguno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 de fórmula (IX), (IX') o (XV) es o comprende alcoxi, ariloxi, carboxi, alcocixarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, aciloxi, nitrilo o halógeno.

- 40 En algunas realizaciones, el monómero de vinilo es una olefina sustituida o no sustituida, tal como etileno o estireno, haluro de vinilo, éter vinílico, acrilonitrilo, éster acrílico, éster metacrílico, acrilamida, metacrilamida o sus combinaciones. En otras realizaciones, el monómero de vinilo es etileno, una α -olefina o sus combinaciones. Algunos ejemplos no limitantes de α -olefinas adecuadas incluyen estireno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, norborneno, 1-deceno, 1,5-hexadieno y sus combinaciones.

- 45 En algunas realizaciones, el monómero de vinilo es un arilo, tal como estireno, α -metilestireno, o divinilbenceno. Otros ejemplos incluyen los vinilarilos funcionalizados tales como los descritos en la patente de EEUU n° 7.041.761.

- En algunas realizaciones, los interpolímeros del farneseno descritos en la presente se derivan de al menos un farneseno y al menos un monómero de olefina. Una olefina se refiere a un compuesto con base hidrocarbonada insaturado con al menos un doble enlace carbono-carbono. En ciertas realizaciones, la olefina es un dieno conjugado. Dependiendo de la selección de los catalizadores, cualquier olefina puede utilizarse en las realizaciones de la invención. Algunos ejemplos no limitantes de olefinas adecuadas incluyen compuestos alifáticos C_{2-20} y aromáticos C_{8-20} que contienen una insaturación vinílica, así como compuestos cíclicos, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitropentadieno, y norborneno, que incluyen, pero no se limitan a norborneno sustituido en la posición 5 y 6 con grupos hidrocarbilo o ciclohidrocarbilo C_{1-20} . Otros ejemplos no limitantes de olefinas adecuadas incluyen mezclas de dichas olefinas, así como mezclas de dichas olefinas con compuestos de diolefina C_{4-40} .

Algunos ejemplos no limitantes de monómeros de olefina o de α -olefina adecuados incluyen estireno, etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4,6-dimetil-1-hepteno, 4-vinilciclohexeno, vinilciclohexano, norbornadieno, etiliden-norborneno, ciclo-penteno, ciclohexeno, dicitopentadieno, cicloocteno, dienos C_{4-40} que incluyen, pero no se limitan a 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, otras α -olefinas C_{4-40} , y similares. En ciertas realizaciones, el monómero de olefina es propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o sus combinaciones.

Los interpolímeros de farneseno descritos en la presente pueden derivarse de un farneseno y estireno. Los interpolímeros de farneseno también pueden comprender al menos una olefina C_{2-20} , al menos una diolefina C_{4-18} , al menos un alqueni-benceno, o sus combinaciones. Los comonómeros insaturados adecuados útiles para polimerizar con el farneseno incluyen, por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados, polienos, tales como dienos conjugados o no conjugados, alqueni-bencenos, y similares. Los ejemplos de dichos comonómeros incluyen etileno, olefinas C_{2-20} tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y similares. Otros monómeros adecuados incluyen estireno, estirenos sustituidos con halógeno o con alquilo, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, y cicloalquenos, tales como ciclo-penteno, ciclohexeno y cicloocteno.

Algunos monómeros de dieno no conjugado adecuados pueden ser dienos de hidrocarburos de cadena lineal, de cadena ramificada o cíclicos que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Algunos ejemplos no limitantes de dienos no conjugados adecuados incluyen dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de un solo anillo, tales como 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno, y dienos con anillos con puentes y condensados alicíclicos de múltiples anillos, tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alqueni-, alquiliden-, cicloalqueni- y cicloalquiliden-norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, y norbornadieno. De los dienos que se emplean generalmente para preparar EPDM, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB), y dicitopentadieno (DCPD). En ciertas realizaciones, el dieno es 5-etiliden-2-norborneno (ENB) o 1,4-hexadieno (HD). En otras realizaciones, los interpolímeros del farneseno no se derivan de un polieno, tal como dienos, trienos, tetraenos y similares.

En algunas realizaciones, los interpolímeros del farneseno son interpolímeros del farneseno, estireno, y una olefina C_{2-20} . Algunos ejemplos no limitantes de olefinas adecuadas incluyen etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno. En algunas realizaciones, los interpolímeros del farneseno descritos en la presente no se derivan del etileno. En algunas realizaciones, los interpolímeros del farneseno descritos en la presente no se derivan de una o más olefinas C_{2-20} .

En ciertas realizaciones, el monómero de vinilo no comprende un terpeno. En otras realizaciones, el monómero de vinilo no comprende un terpeno seleccionado de isopreno, dipenteno, α -pineno, β -pineno, terpinoleno, limoneno (dipenteno), terpineno, tujeno, sabineno, 3-careno, canfeno, cadineno, cariofileno, mirceno, ocimeno, cedreno, bisalbona, zingibereno, humuleno, citronelol, linalol, geraniol, nerol, ipsenol, terpineol, D-terpineol-(4), dihidrocarveol, nerolidol, farnesol, eudesmol, citral, D-citronelal, carvona, D-pulegona, piperitona, carvenona, bisaboleno, selineno, santaleno, vitamina A, ácido abiético o sus combinaciones. En otras realizaciones, el monómero de vinilo no comprende un isopreno.

Los interpolímeros del farneseno puede funcionalizarse incorporando al menos un grupo funcional en su estructura polimérica. Los ejemplos de grupos funcionales pueden incluir, por ejemplo, ácidos carboxílicos mono- y difuncionales etilénicamente insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos mono- y difuncionales etilénicamente insaturados, sus sales y sus ésteres. Estos grupos funcionales pueden injertarse en los interpolímeros del farneseno, o pueden copolimerizarse con el farneseno y otro comonómero opcional para formar un interpolímero del farneseno, el comonómero funcional y opcionalmente otro comonómero o comonómeros. Puede utilizarse cualquier medio para injertar grupos funcionales conocido por los expertos en la técnica. Un grupo funcional particularmente útil es el anhídrido maleico.

La cantidad del grupo funcional presente en el interpolímero del farneseno funcionalizado puede variar. En algunas realizaciones, el grupo funcional está presente en una cantidad de al menos 1,0% en peso, al menos 2,5% en peso, al menos 5% en peso, al menos 7,5% en peso, o al menos 10% en peso, basado en el peso total del interpolímero del farneseno. En otras realizaciones, el grupo funcional está presente en una cantidad menor que 40% en peso, menor que 30% en peso, menor que 25% en peso, menor que 20% en peso, o menor que 15% en peso, basado en el peso total del interpolímero del farneseno.

Cualquier catalizador que pueda polimerizar o copolimerizar el farneseno puede utilizarse para fabricar los polifarnesenos descritos en la presente. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados incluyen

reactivos de organolitio, catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de Kaminsky y otros catalizadores de metalloceno. En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de Kaminsky, un catalizador de metalloceno, o sus combinaciones.

5 En algunas realizaciones, el catalizador comprende además un cocatalizador. En otras realizaciones, el cocatalizador es un hidruro, alquilo o arilo de un metal o sus combinaciones. En otras realizaciones, el metal es aluminio, litio, cinc, estaño, cadmio, berilio o magnesio.

10 En algunas realizaciones, el catalizador es un reactivo de organolitio. Cualquier reactivo de organolitio que pueda actuar como catalizador para polimerizar olefinas puede utilizarse en la presente. Algunos ejemplos no limitantes de reactivos de organolitio adecuados incluyen *n*-butil-litio, *sec*-butil-litio o *terc*-butil-litio. Algunos ejemplos no limitantes de bases de Lewis adecuadas incluyen TMEDA, PMDTA o esparteína. Algunos reactivos de organolitio se describen en Zvi Rappoport *et al.*, “*The Chemistry of Organolithium Compounds*”, parte 1 (2004) y vol. 2 (2006).

15 En algunas realizaciones, el catalizador es una mezcla de un reactivo de organolitio y una base de Lewis. Cualquier base de Lewis que pueda desagregar reactivos de organolitio, haciendo que sean más solubles y más reactivos, puede utilizarse en la presente. Un reactivo de organolitio agregado en general tiene un litio que se coordina con más de un átomo de carbono, y un átomo de carbono que se coordina con más de un átomo de litio. Algunos ejemplos no limitantes de bases de Lewis adecuadas incluyen 1,2-bis(dimetilamino)etano (también conocido como tetrametiletilendiamina o TMEDA), *N,N,N',N',N''*-pentametildietilentriamina (PMDTA), esparteína y sus combinaciones.

20 En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta. En general, los catalizadores de Ziegler-Natta pueden ser heterogéneos u homogéneos. En algunas realizaciones, el catalizador de Ziegler-Natta utilizado para polimerizar los polifarnesenos descritos en la presente es un catalizador de Ziegler-Natta heterogéneo. Algunos catalizadores de Ziegler-Natta útiles se describen en J. Boor, “*Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*”, Saunders College Publishing, pp. 1-687 (1979); y Malcolm, P. Stevens, “*Polymer Chemistry, an Introduction*”, 3ª edición, Oxford University Press, pp. 236-245 (1999).

25 Los catalizadores de Ziegler-Natta heterogéneos en general comprenden (1) un compuesto de metal de transición que comprende un elemento de los grupos IV a VIII; y (2) un compuesto organometálico que comprende un metal de los grupos I a III de la tabla periódica. El compuesto de metal de transición se denomina catalizador, mientras que el compuesto organometálico se considera el cocatalizador o activador. El compuesto de metal de transición en general comprende un metal y uno o más aniones y ligandos. Algunos ejemplos no limitantes de metales adecuados incluyen titanio, vanadio, cromo, molibdeno, circonio, hierro y cobalto. Algunos ejemplos no limitantes de aniones o ligandos adecuados incluyen haluros, oxihaluros, alcoxi, acetilacetoniolo, ciclopentadieniolo, y fenilo.

30 Cualquier cocatalizador o activador que pueda ionizar el complejo organometálico para producir un catalizador de la polimerización de olefinas activo puede utilizarse en la presente. En general, los cocatalizadores organometálicos son hidruros, alquilos o arilos de metales, tales como aluminio, litio, cinc, estaño, cadmio, berilio, y magnesio. Algunos ejemplos no limitantes de cocatalizadores adecuados incluyen alumoxanos (metilalumoxano (MAO), PMAO, etilalumoxano, diisobutilalumoxano), compuestos de alquilaluminio (trimetilaluminio, trietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio, triocetilaluminio), dietilcinc, di(*i*-butil)cinc, di(*n*-hexil)cinc, y etilcinc (*t*-butóxido), y similares. Otros cocatalizadores adecuados incluyen sales de ácidos que contienen aniones no nucleófilos. Estos compuestos en general consisten en ligandos voluminosos unidos a boro o aluminio. Algunos ejemplos no limitantes de dichos compuestos incluyen tetrakis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de anilinio, y similares. Algunos ejemplos no limitantes de cocatalizadores adecuados también incluyen organoboranos, que incluyen boro y uno o más grupos alquilo, arilo, o aralquilo. Otros ejemplos no limitantes de cocatalizadores adecuados incluyen triarilboranos sustituidos y no sustituidos, tales como tris(pentafluorofenil)borano, trifenilborano, tri-*n*-octilborano, y similares. Estos y otros cocatalizadores o activadores que contienen boro adecuados se describen en las patentes de EEUU nº 5.153.157, 5.198.401, y 5.241.025.

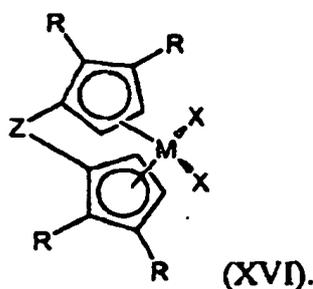
En ciertas realizaciones, el catalizador de Ziegler-Natta puede impregnarse sobre un material de soporte. Algunos materiales de soporte adecuados se describen en Malcolm, P. Stevens, “*Polymer Chemistry, an Introduction*”, 3ª edición, Oxford University Press, pp. 251 (1999).

50 El material de soporte en general es un material inerte o sustancialmente inerte frente a las reacciones de polimerización de olefinas. Los ejemplos no limitantes de materiales de soporte adecuados incluyen MgCl₂, MgO, alúmina, tal como alúmina activada y alúmina en microgel, sílice, magnesia, diatomita, tierra de batán, arcillas, silicatos de alúmina, haluros y oxihaluros de tierras raras porosas, y sus combinaciones. El material de soporte puede tener una superficie específica de entre aproximadamente 5 m²/g y aproximadamente 450 m²/g, según se determina mediante el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) para medir superficies específicas, según se describe en S. Brunauer, P.H. Emmett, y E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309 (1938). En algunas realizaciones, la superficie específica del material de soporte es de entre 10 m²/g y 350 m²/g. En otras realizaciones, la superficie específica del material de soporte es de entre 25 m²/g y 300 m²/g.

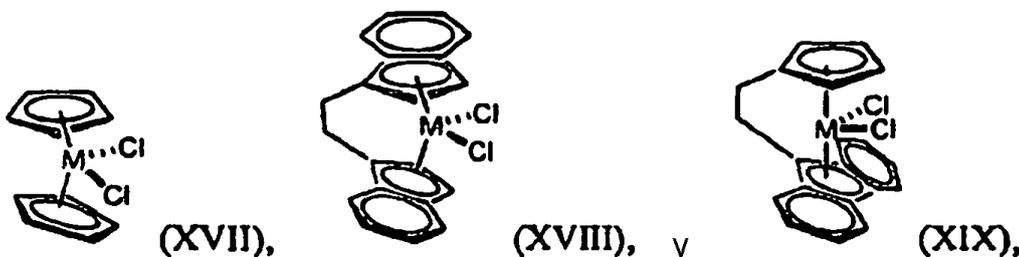
El material de soporte puede tener un tamaño medio de partícula que varía de 20 a 300 micras, de 20 a 250 micras, de 20 a 200 micras, de 20 a 150 micras, de 20 a 120 micras, de 30 a 100 micras, o de 30 a 90 micras. La densidad en masa compactada del material de soporte puede variar entre 0,6 y 1,6 g/cc, entre 0,7 y 1,5 g/cc, entre 0,8 y 1,4 g/cc, o entre 0,9 y 1,3 g/cc.

5 En ciertas realizaciones, el catalizador utilizado en la presente es o comprende un catalizador de Kaminsky, también conocido como catalizador de Ziegler-Natta homogéneo. El catalizador de Kaminsky puede utilizarse para producir poliolefinas, tales como los polifarnesenos descritos en la presente, con estructuras y propiedades físicas exclusivas. Algunos catalizadores de Kaminsky o catalizadores de Ziegler-Natta homogéneos se describen en Malcolm, P. Stevens, "Polymer Chemistry, an Introduction", 3ª edición, Oxford University Press, pp. 245-251 (1999); y John Scheirs y Walter Kaminsky, "Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties, and Technology", volumen 1, Wiley (2000).

15 En algunas realizaciones, el catalizador de Kaminsky adecuado para fabricar el polifarneseno descrito en la presente comprende un átomo de metal de transición entre estructuras de anillo de ferroceno. En otras realizaciones, el catalizador de Kaminsky puede representarse mediante la fórmula Cp_2MX_2 , en la que M es un metal de transición (por ejemplo, Zr, Ti o Hf); X es halógeno (por ejemplo, Cl), alquilo o sus combinaciones; y Cp es un grupo ferrocenilo. En otras realizaciones, el catalizador de Kaminsky tiene la fórmula (XVI):

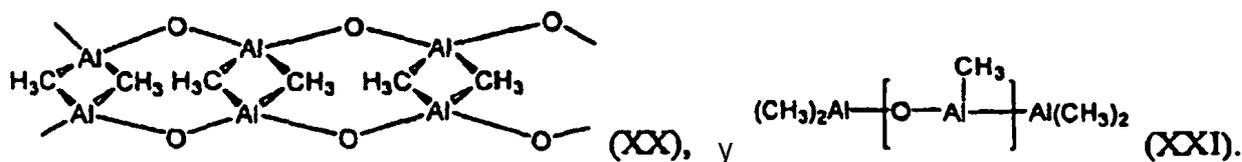


20 en la que Z es un grupo de puente divalente opcional, normalmente $C(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_2$, o CH_2CH_2 ; R es H o alquilo; M es un metal de transición (por ejemplo, Zr, Ti o Hf); X es halógeno (por ejemplo, Cl), alquilo o sus combinaciones. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de Kaminsky tienen las fórmulas (XVII) a (XIX):



en las que M es Zr, Hf o Ti.

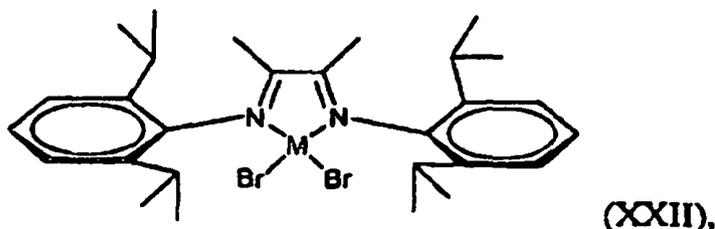
25 En algunas realizaciones, se utiliza un cocatalizador con el catalizador de Kaminsky. El cocatalizador puede ser cualquier cocatalizador descrito en la presente. En ciertas realizaciones, el cocatalizador es metilaluminoxano (MAO). El MAO es un compuesto oligómero que tiene la fórmula general $(CH_3AlO)_n$, en la que n es de 1 a 10. El MAO desempeña varios papeles: alquila el precursor de metalloceno reemplazando los átomos de cloro por grupos metilo; produce el par de iones activos catalíticos $Cp_2MCH_3^+/MAO^-$, en el que el resto catiónico se considera responsable de la polimerización, y MAO^- actúa como un anión débilmente coordinante. Algunos ejemplos no limitantes de MAO incluyen las fórmulas (XX) a (XXI):



30 En ciertas realizaciones, el catalizador para fabricar el interpolímero del farneseno descrito en la presente es o comprende un catalizador de metalloceno. Algunos catalizadores de metalloceno se describen en Tae Oan Ahn *et al.*, "Modification of a Ziegler-Natta catalyst with a metallocene catalyst and its olefin polymerization behavior", Polymer

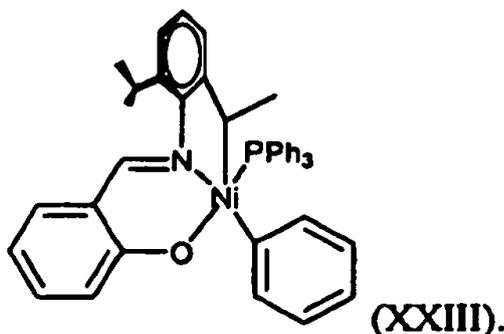
Engineering and Science, 39(7), p. 1257 (1999); y John Scheirs y Walter Kaminsky, *Metallocene-based Polyolefins: Preparation, Properties, and Technology*, volumen 1, Wiley (2000).

5 En otras realizaciones, el catalizador de metaloceno comprende complejos con un centro de metal de transición que comprende un metal de transición, tal como Ni y Pd, y ligandos neutros voluminosos que comprenden alfa-diimina y dicetimina. En otras realizaciones, el catalizador de metaloceno tiene la fórmula (XXII):

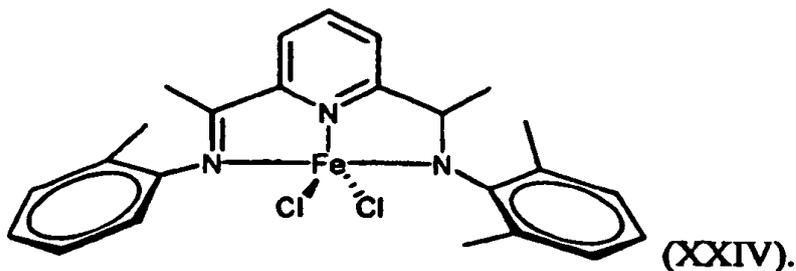


en la que M es Ni o Pd.

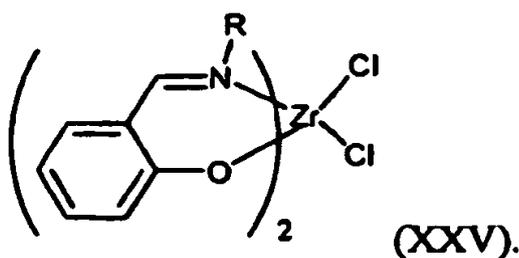
10 En algunas realizaciones, el catalizador utilizado en la presente es o comprende un catalizador de metaloceno que porta ligandos bidentados monoaniónicos. Un ejemplo no limitante de dicho catalizador de metaloceno tiene la estructura (XXIII):



En otras realizaciones, el catalizador utilizado en la presente es o comprende un catalizador de metaloceno que comprende hierro y un piridilo se incorpora se incorpora entre dos grupos imina para producir un ligando tridentado. Un ejemplo no limitante de dicho catalizador de metaloceno tiene la estructura (XXIV):



15 En algunas realizaciones, el catalizador utilizado en la presente es o comprende un catalizador de metaloceno que comprende un sistema catalizador de salicilimina basado en circonio. Un ejemplo no limitante de dicho catalizador de metaloceno tiene la estructura (XXV):



20 En algunas realizaciones, el homopolímero del farneseno descrito en la presente se prepara mediante un proceso que comprende las etapas de:

(a) fabricar un farneseno a partir de un azúcar simple o de una fuente de carbono no fermentable mediante la utilización de un microorganismo; y

(b) polimerizar el farneseno en presencia de un catalizador descrito en la presente.

5 En ciertas realizaciones, el interpolímero del farneseno descrito en la presente se prepara mediante un proceso que comprende las etapas de:

(a) fabricar un farneseno a partir de un azúcar simple o de una fuente de carbono no fermentable mediante la utilización de un microorganismo; y

(b) copolimerizar el farneseno y al menos un monómero de vinilo en presencia de un catalizador descrito en la presente.

10 En algunas realizaciones, el polifarneseno descrito en la presente se prepara mediante la polimerización de un β -farneseno en presencia de un catalizador, en el que la cantidad de *cis*-1,4-microestructura en el polifarneseno es como máximo 80% en peso, como máximo 75% en peso, como máximo 70% en peso, como máximo 65% en peso, o como máximo 60% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En algunas realizaciones, el β -farneseno se copolimeriza con un monómero de vinilo para formar un copolímero del farneseno. En otras realizaciones, el
15 monómero de vinilo es estireno. En otras realizaciones, el copolímero del farneseno es un copolímero en bloque.

En ciertas realizaciones, el polifarneseno descrito en la presente se prepara mediante la polimerización de un α -farneseno en presencia de un catalizador, en el que la cantidad de *cis*-1,4-microestructura en el polifarneseno es del 1% en peso al 99% en peso, del 10% en peso al 99% en peso, del 20% en peso al 99% en peso, del 30% en peso al 99% en peso, del 40% en peso al 99% en peso, del 50% en peso al 99% en peso, del 1% en peso al 99% en peso,
20 del 1% en peso al 90% en peso, del 1% en peso al 80% en peso, del 1% en peso al 70% en peso, o del 1% en peso al 60% en peso, basado en el peso total del polifarneseno. En algunas realizaciones, el α -farneseno se copolimeriza con un monómero de vinilo para formar un copolímero del farneseno. En otras realizaciones, el monómero de vinilo es estireno. En otras realizaciones, el copolímero del farneseno es un copolímero en bloque.

En algunas realizaciones, el polifarneseno descrito en la presente puede hidrogenarse parcial o completamente mediante cualquier agente hidrogenante conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, un polifarneseno saturado puede prepararse (a) mediante la polimerización de un farneseno descrito en la presente en presencia de un catalizador descrito en la presente para formar un polifarneseno; y (b) mediante la hidrogenación de al menos una porción de los dobles enlaces en el polifarneseno en presencia de un reactivo de hidrogenación. En algunas realizaciones, el farneseno se copolimeriza con un monómero de vinilo descrito en la presente para formar un
30 copolímero del farneseno. En otras realizaciones, el monómero de vinilo es estireno. En otras realizaciones, el copolímero del farneseno es un copolímero en bloque. En otras realizaciones, el farneseno es un α -farneseno o un β -farneseno o sus combinaciones.

En ciertas realizaciones, el reactivo de hidrogenación es hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación. En algunas realizaciones, el catalizador de la hidrogenación es Pd, Pd/C, Pt, PtO₂, Ru(PPh₃)₂Cl₂, níquel-Raney o sus combinaciones. En una realización, el catalizador es un catalizador de Pd. En otra realización, el catalizador es Pd al 5%/C. En otra realización, el catalizador es Pd al 10%/C en un recipiente de reacción a alta presión, y se deja que la reacción de hidrogenación se desarrolle hasta que se complete. En general, después de completarse, la mezcla de reacción puede lavarse, concentrarse y secarse para producir el correspondiente producto hidrogenado. Como alternativa, también puede utilizarse cualquier agente reductor que pueda reducir un
40 enlace C=C a un enlace C-C. Por ejemplo, el polifarneseno puede hidrogenarse mediante un tratamiento con hidrazina en presencia de un catalizador, tal como perclorato de 5-etil-3-metil-lumiflavino, bajo una atmósfera de oxígeno para producir los correspondientes productos hidrogenados. La reacción de reducción con hidrazina se describe en Imada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 14544-14545 (2005).

En algunas realizaciones, al menos una porción de los enlaces C=C del polifarneseno descrito en la presente se reduce para producir los correspondientes enlaces C-C mediante una hidrogenación en presencia de un catalizador e hidrógeno a temperatura ambiente. En otras realizaciones, al menos una porción de los enlaces C=C de una o más de las fórmulas (I')-(III'), (V')-(VII'), y (XI)-(XIV) y sus estereoisómeros se reduce para producir los correspondientes enlaces C-C mediante una hidrogenación en presencia de un catalizador e hidrógeno a temperatura ambiente. En otras realizaciones, el catalizador de la hidrogenación es Pd al 10%/C.

50 En ciertas realizaciones, el monómero de vinilo es estireno. En algunas realizaciones, el farneseno es un α -farneseno o un β -farneseno o sus combinaciones. En otras realizaciones, el farneseno se prepara utilizando un microorganismo. En otras realizaciones, el farneseno se deriva de un azúcar simple o de una fuente de carbono no fermentable.

Farneseno

55 El farneseno puede derivarse de cualquier fuente o prepararse mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, el farneseno se deriva de una fuente química (por ejemplo, petróleo o

- carbón) o se obtiene mediante un método sintético químico. En otras realizaciones, el farneseno se prepara mediante destilación fraccionaria del alquitrán de petróleo o mineral. En otras realizaciones, el farneseno se prepara mediante cualquier método sintético químico conocido. Un ejemplo no limitante de un método sintético químico adecuado incluye deshidratar el nerolidol con cloruro de fosforilo en piridina, según se describe en el artículo de Anet E.F.L.J., "Synthesis of (E,Z)- α -, (Z,Z)- α -, and (Z)- β -farnesene", Aust. J. Chem., 23(10), 2101-2108 (1970).
- 5 En algunas realizaciones, el farneseno puede obtenerse o derivarse de terpenos naturales que pueden ser producidos por una amplia diversidad de plantas, tales como *Copaifera langsdorfii*, coníferas, y euforbias; insectos, tales como la mariposa *Papilio zelica*, crisomélidos, termitas, y moscas de sierra; y organismos marinos, tales como algas, esponjas, corales, moluscos, y peces.
- 10 *Copaifera langsdorfii*, o copaiba también se conoce como árbol del diesel y árbol del queroseno. Tiene muchos nombres en los idiomas locales, incluyendo *kupa'y*, *cabismo*, y *copaúva*. La copaiba puede producir gran cantidad de hidrocarburos de terpeno en su madera y hojas. En general, una copaiba puede producir de aproximadamente 30 a aproximadamente 40 litros de aceite de terpeno anuales.
- 15 Los aceites de terpeno también pueden obtenerse de coníferas y euforbias. Las coníferas pertenecen a la división vegetal Pinophyta o Coniferae y en general son plantas con conos que portan semillas con tejido vascular. La mayoría de las coníferas son árboles, pero algunas coníferas pueden ser arbustos. Algunos ejemplos no limitantes de coníferas adecuadas incluyen cedros, cipreses, abetos de Douglas, abetos, enebros, kauris (*Agathis australis*), alerces, pinos, secuoyas, píceas, y tejos. Las euforbias son un género de plantas muy diverso distribuido en todo el mundo, que pertenecen a la familia Euphorbiaceae. Está formada por aproximadamente 2160 especies, y las
- 20 euforbias son uno de los géneros más grandes del reino vegetal.
- El farneseno es un sesquiterpeno que es parte de una clase de compuestos más amplia denominada terpenos. Los terpenos, una clase amplia y variada de hidrocarburos, incluyen los hemiterpenos, los monoterpenos, los sesquiterpenos, los diterpenos, los sesterterpenos, los triterpenos, los tetraterpenos, y los politerpenos. Así, el farneseno puede aislarse o derivarse de aceites de terpeno para su uso en la presente invención.
- 25 En ciertas realizaciones, el farneseno se deriva de una fuente biológica. En otras realizaciones, el farneseno puede obtenerse a partir de una fuente de carbono renovable fácilmente disponible. En otras realizaciones, el farneseno se prepara poniendo en contacto una célula capaz de fabricar un farneseno con una fuente de carbono bajo condiciones adecuadas para fabricar el farneseno.
- 30 En la presente puede utilizarse cualquier fuente de carbono que pueda convertirse en uno o más compuestos isoprenoides. En algunas realizaciones, la fuente de carbono es un azúcar o una fuente de carbono no fermentable. El azúcar puede ser cualquier azúcar conocido por los expertos en la técnica. En ciertas realizaciones, el azúcar es un monosacárido, un disacárido, un polisacárido o sus combinaciones. En otras realizaciones, el azúcar es un azúcar simple (un monosacárido o un disacárido). Algunos ejemplos no limitantes de monosacáridos útiles incluyen la glucosa, la galactosa, la manosa, la fructosa, la ribosa y sus combinaciones. Algunos ejemplos no limitantes de
- 35 disacáridos adecuados incluyen la sacarosa, la lactosa, la maltosa, la trehalosa, la celobiosa y sus combinaciones. En otras realizaciones, el azúcar simple es sacarosa. En ciertas realizaciones, el componente de combustible biomodificado puede obtenerse a partir de un polisacárido. Algunos ejemplos no limitantes de polisacáridos útiles incluyen almidón, glucógeno, celulosa, quitina y sus combinaciones.
- 40 El azúcar adecuado para fabricar el farneseno puede encontrarse en una amplia variedad de cultivos o fuentes. Algunos ejemplos no limitantes de cultivos o fuentes adecuados incluyen la caña de azúcar, bagazo, *Miscanthus*, remolacha azucarera, sorgo, sorgo en grano, *Panicum virgatum*, cebada, cáñamo, kenaf (*Hibiscus cannabinus*), patatas, boniato, mandioca, girasol, fruta, melaza, suero o leche desnatada, maíz, rastrojos, granos, trigo, madera, papel, paja, algodón, muchos tipos de residuos de celulosa, y otros tipos de biomasa. En ciertas realizaciones, los cultivos o fuentes adecuados incluyen caña de azúcar, remolacha azucarera, y maíz. En otras realizaciones, la
- 45 fuente de azúcar es jugo de caña o melaza.
- Una fuente de carbono no fermentable es una fuente de carbono que no puede ser convertida por el organismo en etanol. Algunos ejemplos no limitantes de fuentes de carbono no fermentables adecuadas incluyen acetato y glicerol.
- 50 En ciertas realizaciones, el farneseno puede prepararse en una instalación que pueda llevar a cabo la fabricación biológica de isoprenoides C₁₅. La instalación puede comprender cualquier estructura útil para preparar los isoprenoides C₁₅, tales como α -farneseno, β -farneseno, nerolidol o farnesol, utilizando un microorganismo. En algunas realizaciones, la instalación biológica comprende una o más de las células descritas en la presente. En otra realización, la instalación biológica comprende un cultivo celular que comprende al menos un isoprenoide C₁₅ en una cantidad de al menos 1% en peso, al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 20% en peso, o al menos 30% en peso, basado en el peso total del cultivo celular. En otras realizaciones, la instalación biológica
- 55 comprende un fermentador que comprende una o más células descritas en la presente.
- En la presente puede utilizarse cualquier fermentador que proporcione un entorno estable y óptimo a las células o bacterias, en el que puedan crecer o reproducirse. En algunas realizaciones, el fermentador comprende un cultivo que comprende una o más de las células descritas en la presente. En otras realizaciones, el fermentador comprende

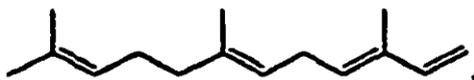
un cultivo celular capaz de fabricar de modo biológico pirofosfato de farnesilo (FPP). En otras realizaciones, el fermentador comprende un cultivo celular capaz de fabricar de modo biológico difosfato de isopentenilo (IPP). En ciertas realizaciones, el fermentador comprende un cultivo celular que comprende al menos un isoprenoide C₁₅ en una cantidad de al menos 1% en peso, al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 20% en peso, o al menos 30% en peso, basado en el peso total del cultivo celular.

La instalación puede comprender también cualquier estructura capaz de fabricar el componente de combustible o el aditivo de combustible del isoprenoide C₁₅, tal como α -farneseno, β -farneseno, nerolidol o farnesol. La estructura puede comprender un reactor para deshidratar el nerolidol o el farnesol para producir un α -farneseno o un β -farneseno. En la presente puede utilizarse cualquier reactor que pueda emplearse para convertir un alcohol es un alqueno bajo condiciones conocidas por los expertos en la técnica. El reactor puede comprender un catalizador de la deshidratación descrito en la presente. En algunas realizaciones, la estructura comprende también un mezclador, un recipiente, y una mezcla de los productos de la deshidratación procedentes de la etapa de deshidratación.

El proceso biosintético para fabricar compuestos isoprenoides C₁₅ se describe en la patente de EEUU nº 7.399.323; la solicitud de EEUU nº US 2008/0274523; y las publicaciones PCT nº WO 2007/140339 y WO 2007/139924.

15 α -farneseno

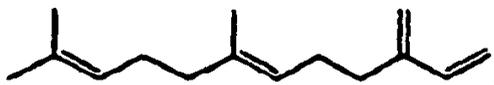
El α -farneseno, cuya estructura es:



se encuentra en diversas fuentes biológicas que incluyen, pero no se limitan a la glándula de Dufour en hormigas y en el revestimiento de la piel de manzanas y peras. Desde el punto de vista bioquímico, el α -farneseno se fabrica a partir de FPP mediante la α -farneseno sintasa. Algunos ejemplos no limitantes de secuencias de nucleótidos adecuadas que codifican dicha enzima incluyen DQ309034 (*Pyrus communis cultivar d'Anjou*) y AY182241 (*Malus domestica*). Véase Pechouus *et al.*, *Planta*, 219(1):84-94 (2004).

β -farneseno

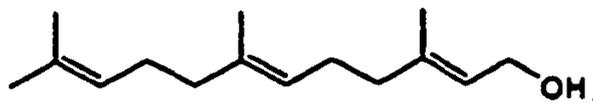
El β -farneseno, cuya estructura es:



se encuentra en diversas fuentes biológicas que incluyen, pero no se limitan áfidos y aceites esenciales, tales como aceite de menta. En algunas plantas, tales como la patata silvestre, el β -farneseno se sintetiza como un repelente de insectos natural. Desde el punto de vista bioquímico, el β -farneseno se fabrica a partir del FPP mediante la β -farneseno sintasa. Algunos ejemplos no limitantes de secuencias de nucleótidos adecuadas que codifican dicha enzima incluyen AF024615 (*Mentha x piperita*) y AY835398 (*Artemisia annua*). Véase Piacaud *et al.*, *Phytochemistry*, 66(9):961-967 (2005).

Farnesol

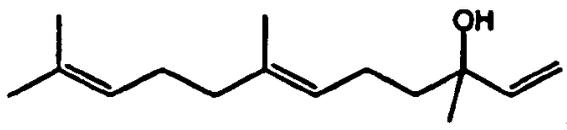
El farnesol, cuya estructura es:



se encuentra en diversas fuentes biológicas que incluyen insectos y aceites esenciales de citronella, neroli, ciclamen, hierba limón, tuberosa, y rosa. Desde el punto de vista bioquímico, el farnesol se fabrica a partir del FPP mediante una hidroxilasa, tal como farnesol sintasa. Algunos ejemplos no limitantes de secuencias de nucleótidos adecuadas que codifican dicha enzima incluyen AF529266 (*Zea mays*) e YDR481C (*Saccharomyces cerevisiae*). Véase Song, L., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 128:149-158 (2006).

40 Nerolidol

El nerolidol, cuya estructura es:



también se conoce como peruvicol, y se encuentra en diversas fuentes biológicas que incluyen aceites esenciales de neroli, jengibre, jazmín, lavanda, árbol del té, y hierba limón. Desde el punto de vista bioquímico, el nerolidol se fabrica a partir del FPP mediante una hidroxilasa, tal como nerolidol sintasa. Un ejemplo no limitante de una secuencia de nucleótidos adecuada que codifica dicha enzima incluye AF529266 de *Zea mays* (maíz, gen tps1).

El farnesol y el nerolidol descritos en la presente pueden convertirse en α -farneseno, β -farneseno o sus combinaciones mediante una deshidratación con un agente deshidratante o un catalizador ácido. Cualquier agente deshidratante o catalizador ácido que pueda convertir un alcohol en un alqueno puede utilizarse en la presente. Algunos ejemplos no limitantes de agentes deshidratantes o catalizadores ácidos adecuados incluyen cloruro de fosforilo, cloruro de cinc anhidro, ácido fosfórico y ácido sulfúrico.

Procedimientos generales para fabricar polifarnesenos

La polimerización de un farneseno o la copolimerización de un farneseno con un comonomero de vinilo puede realizarse a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. En ciertas realizaciones, la temperatura de polimerización es de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, o de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las presiones parciales de los comonomeros de vinilo pueden variar de 0,1 MPa a 245 MPa, de 0,1 MPa a 172,5 MPa, de 0,1 MPa a 69 MPa, de 0,1 MPa a 34,5 MPa, o de 0,1 MPa a a 6,9 MPa.

La concentración del catalizador utilizado para fabricar los polifarnesenos descritos en la presente depende de muchos factores. En algunas realizaciones, la concentración varía de 0,01 micromoles por litro a 100 micromoles por litro. El tiempo de polimerización depende del tipo de proceso, de la concentración del catalizador, y otros factores. En general, el tiempo de polimerización es de varios minutos a varias horas.

Un ejemplo no limitante de un procedimiento de polimerización en disolución para un homopolímero del farneseno se esquematiza a continuación. Un farneseno, tal como un β -farneseno, puede añadirse a un disolvente, tal como ciclohexano, para formar una disolución en un reactor que puede estar opcionalmente bajo una atmósfera de nitrógeno o argón. La disolución puede secarse sobre un agente secante, tal como tamices moleculares. Puede añadirse un catalizador, tal como un reactivo de organolitio, al reactor y después el reactor se calienta hasta una temperatura elevada hasta que todo el farneseno o una porción sustancial del farneseno se consume. El homopolímero del farneseno entonces puede precipitarse de la mezcla de reacción y secarse en una estufa de vacío.

Un ejemplo no limitante de un procedimiento de polimerización en disolución para un interpolímero del farneseno se esquematiza a continuación. Un farneseno, tal como un β -farneseno, puede añadirse a un disolvente, tal como ciclohexano, para formar una disolución de farneseno en un reactor opcionalmente bajo una atmósfera de nitrógeno o argón. La disolución de farneseno puede secarse sobre un agente secante, tal como tamices moleculares. En un segundo reactor opcionalmente bajo una atmósfera de nitrógeno o argón se prepara de forma similar una disolución de estireno en ciclohexano con 10% y se seca sobre un agente secante, tal como tamices moleculares. El estireno se polimeriza mediante un catalizador, tal como un reactivo de organolitio, a una temperatura elevada hasta que todo el estireno o una porción sustancial del estireno se consume. Entonces se traslada la disolución de farneseno al segundo reactor. Se deja que la reacción se desarrolle hasta que todo el farneseno o una porción sustancial del farneseno se consume. Entonces se añade un agente de acoplamiento de diclorosilano (por ejemplo, diclorodimetilsilano en 1,2-dicloroetano) al segundo reactor para formar un interpolímero del farneseno.

Composiciones de polifarneseno

Los polifarnesenos pueden utilizarse para preparar composiciones de polifarneseno para una amplia variedad de aplicaciones. En algunas realizaciones, las composiciones de polifarneseno comprenden el polifarneseno descrito en la presente y un segundo polímero o al menos un aditivo. En ciertas realizaciones, las composiciones de polifarneseno comprenden un segundo polímero. En otras realizaciones, las composiciones de polifarneseno no comprenden un segundo polímero. El segundo polímero puede ser un polímero de vinilo o polifarneseno, un polímero no vinílico o polifarneseno, o sus combinaciones. Algunos ejemplos no limitantes de polímeros de vinilo y polifarnesenos se describen en Malcolm, P. Stevens, *Polymer Chemistry, an Introduction*, 3ª edición, Oxford University Press, pp. 17-21 y 167-279 (1999). Algunos ejemplos no limitantes de un segundo polímero adecuado incluyen una poliolefina, un poliuretano, un poliéster, una poliamida, un polímero estirénico, una resina fenólica, un poliacrilato, un polimetacrilato, o sus combinaciones.

En ciertas realizaciones, la proporción de polifarneseno al segundo polímero es de 1:99 a 99:1, de 1:50 a 50:1, de 1:25 a 25:1, o de 1:10 a 10:1.

En algunas realizaciones, el segundo polímero es una poliolefina (por ejemplo, polietileno, polipropileno, un

interpolímero de etileno/ α -olefina, un copolímero de etileno y propileno, y un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA)), un poliuretano, un poliéster, una poliamida, un polímero estirénico (por ejemplo, poliestireno, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poli(estireno-butadieno-estireno) y similares, una resina fenólica, un poliacrilato, un polimetacrilato, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el segundo polímero es polietileno, polipropileno, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poli(estireno-butadieno-estireno), o sus combinaciones. El segundo polímero puede mezclarse con el interpolímero del farneseno antes de añadirse a la composición de polifarneseno. En algunas realizaciones, el segundo polímero se añade directamente a la composición de polifarneseno sin premezclar con el interpolímero del farneseno.

La proporción en peso del polifarneseno al segundo polímero en la composición de polímeros puede ser entre 1:99 y 99:1, entre 1:50 y 50:1, entre 1:25 y 25:1, entre 1:10 y 10:1, entre 1:9 y 9:1, entre 1:8 y 8:1, entre 1:7 y 7:1, entre 1:6 y 6:1, entre 1:5 y 5:1, entre 1:4 y 4:1, entre 1:3 y 3:1, entre 1:2 y 2:1, entre 3:7 y 7:3, o entre 2:3 y 3:2.

En algunas realizaciones, el segundo polímero es una poliolefina. Cualquier poliolefina que sea parcial o totalmente compatible con el polifarneseno puede utilizarse. Los ejemplos no limitantes de poliolefinas adecuadas incluyen polietilenos; polipropilenos; polibutilenos (por ejemplo, polibuteno-1); polipenteno-1; polihexeno-1; poliocteno-1; polideceno-1; poli-3-metilbuteno-1; poli-4-metilpenteno-1; poliisopreno; polibutadieno; poli-1,5-hexadieno; interpolímeros derivados de olefinas; interpolímeros derivados de olefinas y otros polímeros, tales como poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliuretano, y similares; y sus mezclas. En algunas realizaciones, la poliolefina es un homopolímero, tal como polietileno, polipropileno, polibuteno, polipenteno-1, poli-3-metilbuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno, polibutadieno, poli-1,5-hexadieno, polihexeno-1, poliocteno-1, y polideceno-1.

Algunos ejemplos no limitantes de polietilenos adecuados incluyen polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad alta (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HMW-HDPE), polietileno de peso molecular ultraalto (UHMW-PE) y sus combinaciones. Algunos ejemplos no limitantes de polipropilenos incluyen polipropileno de baja densidad (LDPP), polipropileno de alta densidad (HDPP), polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP) y sus combinaciones. En algunas realizaciones, el segundo polímero es o comprende un polipropileno de alta resistencia en estado fundido (HMS-PP), un polietileno de baja densidad (LDPE) o sus combinaciones.

En algunas realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente comprenden al menos un aditivo para mejorar y/o controlar la procesabilidad, el aspecto, las propiedades físicas, químicas y/o mecánicas de las composiciones de polifarneseno. En algunas realizaciones, las composiciones de polifarneseno no comprenden un aditivo. Puede utilizarse cualquier aditivo plástico conocido por los expertos en la técnica en las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de aditivos adecuados incluyen cargas, iniciadores del injerto, agentes de pegajosidad, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, plastificantes, antioxidantes, agentes de soplado, activadores de agentes de soplado (por ejemplo, óxido de cinc, estearato de cinc y similares), estabilizantes de UV, captadores de ácidos, colorantes o pigmentos, coagentes (por ejemplo, cianurato de trialilo), lubricantes, agentes antivaho, adyuvantes del flujo, adyuvantes del procesamiento, adyuvantes de la extrusión, agentes acoplantes, agentes reticulantes, agentes de control de la estabilidad, agentes nucleantes, tensioactivos, disolventes, pirorretardantes, agentes antiestáticos y sus combinaciones.

La cantidad total de aditivos puede variar de mayor que 0% al 80%, del 0,001% al 70%, del 0,01% al 60%, del 0,1% al 50%, del 1% al 40%, o del 10% al 50% del peso total de la composición de polímeros. Algunos aditivos de polímeros se han descrito en Zweifel Hans *et al.*, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición (2001).

Opcionalmente, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente pueden comprender un agente antibloqueo. En algunas realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente no comprenden un agente antibloqueo. El agente antibloqueo puede utilizarse para evitar la adhesión indeseable entre capas en contacto de artículos fabricados con las composiciones de polifarneseno, en particular bajo una presión y un calentamiento moderados durante el almacenamiento, la fabricación o el uso. Cualquier agente antibloqueo conocido por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de agentes antibloqueo incluyen minerales (por ejemplo, arcillas, creta, y carbonato de calcio), gel de sílice sintético (por ejemplo, SYLOBLOC®, de Grace Davison, Columbia, MD), sílice natural (por ejemplo, SUPER FLOSS®, de Celite Corporation, Santa Bárbara, CA), talco (por ejemplo, OPTIBLOC®, de Luzenae, Centennial, CO), zeolitas (por ejemplo, SIPERNAT®, de Degussa, Parsipany, NJ), aluminosilicatos (por ejemplo, SILTON®, de Mizusawa Industrial Chemicals, Tokio, Japón), piedra caliza (por ejemplo, CARBOREX®, de Omya, Atlanta, GA), partículas poliméricas esféricas (por ejemplo, EPOSTAR®, partículas de poli(metacrilato de metilo) de Nippon Shokubai, Tokio, Japón; y TOSPEARL®, partículas de silicona de GE Silicones, Wilton, CT), ceras, amidas (por ejemplo, erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etilen-bis-estearamida, etilen-bis-oleamida, esterilerucamida y otros agentes de deslizamiento), tamices moleculares, y sus combinaciones. Las partículas minerales pueden disminuir el bloqueo creando un hueco físico entre los artículos, mientras que los agentes antibloqueo orgánicos pueden migrar hacia la superficie para limitar la adhesión entre superficies. Cuando se emplea, la cantidad de agente antibloqueo en la composición de polímeros puede ser mayor que

aproximadamente 0% a aproximadamente 3% en peso, de aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 2% en peso, de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 1% en peso, o de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 0,5% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunos agentes antibloqueo se han descrito en Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 7, pp. 585-600 (2001).

Opcionalmente, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente puede comprender un plastificante. En general, un plastificante es un compuesto químico que puede aumentar la flexibilidad y disminuir la temperatura de transición vítrea de polímeros. Cualquier plastificante conocido por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de plastificantes incluyen aceites minerales, abietatos, adipatos, sulfonatos de alquilo, azelatos, benzoatos, parafinas cloradas, citratos, epóxidos, glicol éteres y sus ésteres, glutaratos, aceites de hidrocarburos, isobutiratos, oleatos, derivados de pentaeritritol, fosfatos, ftalatos, ésteres, polibutenos, ricinoleatos, sebacatos, sulfonamidas, tri- y piromelitados, derivados de bifenilo, estearatos, diésteres de difurano, plastificantes que contienen flúor, ésteres del ácido hidroxibenzoico, aductos de isocianato, compuestos aromáticos de múltiples anillos, derivados de productos naturales, nitrilos, plastificantes con una base de siloxano, productos con una base de alquitrán, tioéteres y sus combinaciones. Cuando se emplea, la cantidad de plastificante en la composición de polímeros puede ser mayor que 0% al 15% en peso, del 0,5% al 10% en peso, o del 1% al 5% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunos plastificantes se han descrito en George Wypych, "*Handbook of Plasticizers*", ChemTec Publishing, Toronto-Scarborough, Ontario (2004).

En algunas realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente comprenden opcionalmente un antioxidante que puede evitar la oxidación de los componentes poliméricos y de los aditivos orgánicos en las composiciones de polifarneseno. Cualquier antioxidante conocido por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de antioxidantes adecuados incluyen aminas aromáticas o impedidas, tales como alquildifenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina sustituida con alquilo o aralquilo, p-fenilendiaminas alquiladas, tetrametildiaminodifenilamina y similares; fenoles, tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibencil)benzeno; tetrakis(metilen[3,5-di-t-butil-4-hidroxihipocinnamato])metano (por ejemplo, IRGANOX™ 1010, de Ciba Geigy, Nueva York); fenoles modificados con acrilóilo; octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinnamato (por ejemplo, IRGANOX™ 1076, disponible en el mercado en Ciba Geigy); fosfitas y fosfonitas; hidroxilaminas; derivados de benzofuranona; y sus combinaciones. Cuando se emplea, la cantidad de antioxidante en la composición de polímeros puede ser mayor que 0% al 5% en peso, del 0,0001% al 2,5% en peso, del 0,001% al 1% en peso, o del 0,001% al 0,5% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunos antioxidantes se han descrito en Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 1, pp. 1-140 (2001).

En otras realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente comprenden opcionalmente un estabilizante de UV que puede prevenir o reducir la degradación de las composiciones de polifarneseno por radiaciones UV. Cualquier estabilizante de UV conocido por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de estabilizantes de UV adecuados incluyen benzofenonas, benzotriazoles, ésteres arílicos, oxanilidas, ésteres acrílicos, formamidas, negro de carbono, aminas impedidas, extintores de níquel, aminas impedidas, antioxidantes fenólicos, sales metálicas, compuestos de cinc y sus combinaciones. Cuando se emplea, la cantidad del estabilizante de UV en la composición polimérica puede ser mayor que 0% al 5% en peso, del 0,01% al 3% en peso, del 0,1% al 2% en peso, o del 0,1% al 1% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunos estabilizantes de UV se han descrito en Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 2, pp. 141-426 (2001).

En otras realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente comprenden opcionalmente un colorante o pigmento que puede cambiar el aspecto de las composiciones de polifarneseno para el ojo humano. Cualquier colorante o pigmento conocido por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de colorantes o pigmentos adecuados incluyen pigmentos inorgánicos, tales como óxidos de metales, por ejemplo óxido de hierro, óxido de cinc, y dióxido de titanio, óxidos de metales mixtos, negro de carbono, pigmentos orgánicos, tales como antraquinonas, antantronas, compuestos azoicos y monoazoicos, arilamidas, benzimidazoles, lacas BONA, dicetopirrololpirroles, dioxazinas, compuestos disazoicos, compuestos de diarilida, flavantronas, indantronas, isoindolinonas, isoindolininas, complejos metálicos, sales monoazoicas, naftoles, b-naftoles, naftol AS, lacas de naftol, perilenos, perinonas, ftalcianinas, pirantronas, quinacridonas, y quinofaltonas, y sus combinaciones. Cuando se emplea, la cantidad de colorante o pigmento en la composición de polímeros puede ser mayor que 0% al 10% en peso, del 0,1% al 5% en peso, o del 0,25% al 2% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunos colorantes se han descrito en Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 15, pp. 813-882 (2001).

Opcionalmente, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente pueden comprender una carga que puede utilizarse para ajustar, entre otros, el volumen, el peso, los costes y/o la actuación técnica. Cualquier carga conocida por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la

presente. Los ejemplos no limitantes de cargas adecuadas incluyen talco, carbonato de calcio, creta, sulfato de calcio, arcilla, caolín, sílice, vidrio, sílice de pirólisis, mica, wolastonita, feldespato, silicato de aluminio, silicato de calcio, alúmina, alúmina hidratada, tal como alúmina trihidrato, microesferas de vidrio, microesferas cerámicas, microesferas termoplásticas, barita, harina de madera, fibras de vidrio, fibras de carbono, polvo de marmol, polvo de cemento, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de cinc, sulfato de bario, dióxido de titanio, titanatos y sus combinaciones. En algunas realizaciones, la carga es sulfato de bario, talco, carbonato de calcio, sílice, vidrio, fibra de vidrio, alúmina, dióxido de titanio o sus mezclas. En otras realizaciones, la carga es talco, carbonato de calcio, sulfato de bario, fibra de vidrio o sus mezclas. Cuando se utiliza, la cantidad de carga en la composición de polímeros puede ser mayor que 0% al 80% en peso, del 0,1% al 60% en peso, del 0,5% al 40% en peso, del 1% al 30% en peso, o del 10% al 40% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunas cargas se han descrito en la patente de EEUU nº 6.103.803, y en Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 17, pp. 901-948 (2001).

Opcionalmente, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente pueden comprender un lubricante. En general, el lubricante puede utilizarse, entre otras cuestiones, para modificar la reología de las composiciones de polifarneseno fundidas, para mejorar la superficie terminada de artículos moldeados y/o para facilitar la dispersión de cargas o pigmentos. Cualquier lubricante conocido por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de lubricantes adecuados incluyen alcoholes grasos y sus ésteres de ácido dicarboxílico, ésteres de ácidos grasos de alcoholes de cadena corta, ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, jabones metálicos, ésteres de ácidos grasos oligómeros, ésteres de ácidos grasos de alcoholes de cadena larga, cera de lignito, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, ceras de parafina naturales y sintéticas, fluoropolímeros y sus combinaciones. Cuando se emplea, la cantidad de lubricante en la composición de polímeros puede ser mayor que 0% al 5% en peso, del 0,1% al 4% en peso, o del 0,1% al 3% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunos lubricantes adecuados se han descrito en Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 5, pp. 511-552 (2001).

Opcionalmente, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente pueden comprender un agente antiestático. En general, el agente antiestático puede aumentar la conductividad de las composiciones de polifarneseno y evitar la acumulación de carga estática. Cualquier agente antiestático conocido por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de agentes antiestáticos adecuados incluyen cargas conductoras (por ejemplo, negro de carbono, partículas metálicas y otras partículas conductoras), ésteres de ácidos grasos (por ejemplo, monoestearato de glicerol), alquilaminas etoxiladas, dietanolamidas, alcoholes etoxilados, alquilsulfonatos, sales de amonio cuaternario, alquilbetaínas y sus combinaciones. Cuando se emplea, la cantidad de agente antiestático en la composición de polímeros puede ser mayor que 0% al 5% en peso, del 0,01% al 3% en peso, o del 0,1% al 2% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunos agentes antiestáticos se han descrito en Zweifel Hans *et al.*, "*Plastics Additives Handbook*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 10, pp. 627-646 (2001).

Opcionalmente, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente pueden comprender un agente de soplado para preparar artículos en espuma. Los agentes de soplado pueden incluir, pero no se limitan a agentes de soplado inorgánicos, agentes de soplado orgánicos, agentes de soplado químicos, y sus combinaciones. Algunos agentes de soplado se describen en Sendjarevic *et al.*, "*Polymeric Foams And Foam Technology*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 2ª edición, capítulo 18, pp. 505-547 (2004).

Los ejemplos no limitantes de agentes de soplado inorgánicos adecuados incluyen dióxido de carbono, nitrógeno, argón, agua, aire, nitrógeno, y helio. Los ejemplos no limitantes de agentes de soplado orgánicos adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos que tienen 1-6 átomos de carbono, alcoholes alifáticos que tienen 1-3 átomos de carbono, e hidrocarburos alifáticos total y parcialmente hidrogenados que tienen 1-4 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos alifáticos adecuados incluyen metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, y similares. Los ejemplos no limitantes de alcoholes alifáticos adecuados incluyen metanol, etanol, n-propanol, e isopropanol. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos alifáticos total y parcialmente hidrogenados adecuados incluyen fluorocarburos, clorocarburos, y clorofluorocarburos. Los ejemplos no limitantes de fluorocarburos adecuados incluyen fluoruro de metilo, perfluorometano, fluoruro de etilo, 1,1-difluoroetano (HFC-152-a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano, difluoroetano, perfluoroetano, 2,2-difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, perfluoropropano, dicloropropano, difluoropropano, perfluorobutano, perfluorociclobutano. Los ejemplos no limitantes de clorocarburos y clorofluorocarburos parcialmente halogenados adecuados incluyen cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etilo, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124). Los ejemplos no limitantes de clorofluorocarburos totalmente halogenados adecuados incluyen tricloromonofluorometano (CFC-11), diclorodifluorometano (CFC-12), triclorotrifluoroetano (CFC-113), 1,1,1-trifluoroetano, pentafluoroetano, diclorotetrafluoroetano (CFC-114), cloroheptafluoropropano, y diclorohexafluoropropano. Los ejemplos no limitantes de agentes de soplado químico adecuados incluyen azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencensulfonhidrazida, 4,4-oxibencensulfonil semicarbazida, p-toluensulfonil semicarbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, y trihidrazina triazina. En algunas realizaciones, el agente de soplado es azodicarboamida

isobutano, CO₂, o sus mezclas.

La cantidad de agente de soplado en la composición de polímeros descrita en la presente puede ser del 0,1% al 20% en peso, del 0,1% al 10% en peso, o del 0,1% al 5% en peso, basado en el peso del interpolímero del farneseno o de la composición de polímeros. En otras realizaciones, la cantidad de agente de soplado es de 0,2 a 5,0 moles por kilogramo del interpolímero o de la composición de polímeros, de 0,5 a 3,0 moles por kilogramo del interpolímero o de la composición de polímeros, o de 1,0 a 2,50 moles por kilogramo del interpolímero o de la composición de polímeros.

En algunas realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente comprenden un agente de deslizamiento. En otras realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente no comprenden un agente de deslizamiento. El deslizamiento se refiere al deslizamiento de las superficies de película entre sí o sobre otros sustratos. La actuación de deslizamiento de películas puede medirse mediante ASTM D 1894, *Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheet*, que se incorpora en la presente como referencia. En general, el agente de deslizamiento puede conferir propiedades de deslizamiento modificando las propiedades superficiales de las películas; y reduciendo la fricción entre las capas de las películas y entre las películas y otras superficies con las que se ponen en contacto.

Cualquier agente de deslizamiento conocido por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de agentes de deslizamiento incluyen amidas primarias que tienen de 12 a 40 átomos de carbono (por ejemplo, erucamida, oleamida, estearamida y behenamida); amidas secundarias que tienen de 18 a 80 átomos de carbono (por ejemplo, estearil erucamida, behenil erucamida, metil erucamida y etil erucamida); bisamidas secundarias que tienen de 18 a 80 átomos de carbono (por ejemplo, etilen-bis-estearamida y etilen-bis-oleamida); y sus combinaciones.

En algunas realizaciones, el agente de deslizamiento es una amida primaria con un grupo alifático saturado que tiene entre 18 y 40 átomos de carbono (por ejemplo, estearamida y behenamida). En otras realizaciones, el agente de deslizamiento es una amida primaria con un grupo alifático insaturado que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono y entre 18 y 40 átomos de carbono (por ejemplo, erucamida y oleamida). En otras realizaciones, el agente de deslizamiento es una amida primaria que tiene al menos 20 átomos de carbono. En otras realizaciones, el agente de deslizamiento es erucamida, oleamida, estearamida, behenamida, etilen-bis-estearamida, etilen-bis-oleamida, estearil erucamida, behenil erucamida o sus combinaciones. En una realización concreta, el agente de deslizamiento es erucamida. En otras realizaciones, el agente de deslizamiento está disponible en el mercado con un nombre comercial tal como ATMER™ SA, de Uniqema, Everberg, Bélgica; ARMOSLIP®, de Akzo Nobel Polymer Chemicals, Chicago, IL; KEMAMIDE®, de Witco, Greenwich, CT; y CRODAMIDE®, de Croda, Edison, NJ. Cuando se emplea, la cantidad de agente de deslizamiento en la composición de polímeros puede ser mayor que 0% al 3% en peso, del 0,0001% al 2% en peso, del 0,001% al 1% en peso, del 0,001% al 0,5% en peso, o del 0,05% al 0,25% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunos agentes de deslizamiento se han descrito en Zweifel Hans *et al.*, *“Plastics Additives Handbook”*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 8, pp. 601-608 (2001).

En algunas realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente comprenden un agente de pegajosidad. En otras realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente no comprenden un agente de pegajosidad. Cualquier material que pueda añadirse a un elastómero para producir un adhesivo puede utilizarse en la presente como agente de pegajosidad. Algunos ejemplos no limitantes de agentes de pegajosidad incluyen una resina natural y modificada; un éster de glicerol o de pentaeritrol de colofonia natural o modificado; un copolímero o un terpolímero de terpeno naturalizado; una resina de politerpeno o una resina de politerpeno hidrogenada; una resina de terpeno modificado fenólico o su derivado hidrogenado; una resina de hidrocarburo alifático o cicloalifático o su derivado hidrogenado; una resina de hidrocarburo aromático o su derivado hidrogenado; una resina de hidrocarburo alifático o cicloalifático modificado aromático o su derivado hidrogenado; o sus combinaciones. En ciertas realizaciones, el agente de pegajosidad tiene un punto de ablandamiento de anillo y bola (R&B) igual o mayor que 60 °C, 70 °C, 75 °C, 80 °C, 85 °C, 90 °C, o 100 °C, medido según ASTM 28-67, que se incorpora en la presente como referencia. En ciertas realizaciones, el agente de pegajosidad tiene un punto de ablandamiento R&B igual o mayor que 80 °C, medido según ASTM 28-67.

En ciertas realizaciones, la cantidad de agente de pegajosidad en las composiciones de polifarneseno descritas en la presente está en el intervalo del 0,1% en peso al 70% en peso, del 0,1% en peso al 60% en peso, del 1% en peso al 50% en peso, o del 0,1% en peso al 40% en peso, o del 0,1% en peso al 30% en peso, o del 0,1% en peso al 20% en peso, o del 0,1% en peso al 10% en peso, basado en el peso total de la composición. En otras realizaciones, la cantidad de agente de pegajosidad en las composiciones descritas en la presente está en el intervalo del 1% en peso al 70% en peso, del 5% en peso al 70% en peso, del 10% en peso al 70% en peso, del 15% en peso al 70% en peso, del 20% en peso al 70% en peso, o del 25% en peso al 70% en peso, basado en el peso total de la composición.

Opcionalmente, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente pueden comprender una cera, tal como una cera de petróleo, un polietileno o un polipropileno de bajo peso molecular, una cera sintética, una cera de poliolefina, una cera de abejas, una cera vegetal, una cera de soja, una cera de palma, una cera de vela, o un

interpolímero de etileno/ α -olefina que tiene un punto de fusión mayor que 25 °C. En ciertas realizaciones, la cera es un polietileno o un polipropileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular numérico medio de 400 a 6.000 g/mol. La cera puede estar presente en el intervalo del 10% al 50%, o del 20% al 40% en peso de la composición total.

- 5 Opcionalmente, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente pueden estar parcial o completamente reticuladas. Cuando se desea la reticulación, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente comprenden un agente reticulante que puede utilizarse para realizar la reticulación de las composiciones de polifarneseno, aumentando con ello su módulo y su rigidez, entre otras cuestiones. Una ventaja de la composición de polifarneseno es que la reticulación puede producirse en sus cadenas laterales en lugar del esqueleto polimérico como en otros polímeros, tales como el poliisopreno y el polibutadieno. Cualquier agente de reticulación conocido por los expertos en la técnica puede añadirse a las composiciones de polifarneseno descritas en la presente. Los ejemplos no limitantes de agentes reticulantes adecuados incluyen peróxidos orgánicos (por ejemplo, peróxidos de alquilo, peróxidos de arilo, peroxiésteres, peroxicarbonatos, diacilperóxidos, peroxicetales, y peróxidos cíclicos) y silanos (por ejemplo, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, vinil-tris(2-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano, vinilmetil dimetoxisilano, y 3-metacriloliloxipropiltrimetoxisilano). Cuando se emplea, la cantidad de agente reticulante en la composición de polímero puede ser mayor que 0% al 20% en peso, del 0,1% en peso al 15% en peso, o del 1% en peso al 10% en peso del peso total de la composición de polímeros. Algunos agentes reticulantes adecuados se han descrito en Zweifel Hans *et al.*, "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, capítulo 14, pp. 725-812 (2001).
- 10
- 15
- 20 En algunas realizaciones, los interpolímeros del farneseno descritos en la presente incluyen polímeros modificados con farneseno preparados copolimerizando uno o más farnesenos con uno o más monómeros de vinilo. En ciertas realizaciones, el polímero no modificado derivado de dicho uno o más monómeros de vinilo puede ser cualquier homopolímero o interpolímero de olefina conocido. En otras realizaciones, ninguno de dichos uno o más monómeros de vinilo tiene una cadena lateral insaturada capaz de reaccionar con un agente reticulante. Debido a las cadenas laterales insaturadas derivadas del farneseno, el polímero modificado con farneseno descrito en la presente puede ser reticulado por un agente reticulante descrito en la presente.
- 25

En ciertas realizaciones, la cantidad de farneseno en el polímero modificado con farneseno descrito en la presente es del 1% en peso al 20% en peso, del 1% en peso al 10% en peso, del 1% en peso al 7,5% en peso, del 1% en peso al 5% en peso, del 1% en peso al 4% en peso, del 1% en peso al 3% en peso, o del 1% en peso al 2% en peso, basado en el peso total del polímero modificado con farneseno. En otras realizaciones, la cantidad de dicho uno o más monómeros de vinilo en el polímero modificado con farneseno descrito en la presente es del 80% en peso al 99% en peso, del 90% en peso al 99% en peso, del 92,5% en peso al 99% en peso, del 95% en peso al 99% en peso, del 96% en peso al 99% en peso, del 97% en peso al 99% en peso, o del 98% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polímero modificado con farneseno.

30

- 35 La reticulación de las composiciones de polifarneseno también puede iniciarse mediante cualquier medio de radiación conocido en la técnica que incluye, pero no se limita a irradiación con haz de electrones, irradiación beta, irradiación gamma, irradiación de corona, y radiación UV con o sin un catalizador de la reticulación. La solicitud de patente de EEUU nº 10/086.057 (publicada como documento US 2002/0132923 A1) y la patente de EEUU nº 6.803.014 describen métodos de irradiación de haz de electrones que pueden utilizarse en realizaciones de la invención.
- 40

La irradiación puede realizarse mediante el uso de alta energía, electrones ionizantes, rayos ultravioleta, rayos X, rayos gamma, partículas beta y similares, y sus combinaciones. Preferiblemente, los electrones se emplean en dosificaciones de hasta 70 megarads. La fuente de irradiación puede ser cualquier generador de haces de electrones que funcione en un intervalo de 150 kilovoltios a 6 megavoltios, con una potencia de salida capaz de suministrar la dosificación deseada. El voltaje puede ajustarse a unos niveles apropiados que pueden ser, por ejemplo, 100.000, 300.000, 1.000.000, ó 2.000.000 ó 3.000.000 ó 6.000.000 o mayor o menor. En la técnica se conocen muchos otros aparatos para irradiar materiales poliméricos. La irradiación normalmente se realiza a una dosificación de entre 3 megarads y 35 megarads, preferiblemente entre 8 y 20 megarads. Además, la irradiación puede realizarse de modo conveniente a temperatura ambiente, aunque también pueden emplearse unas temperaturas mayores y menores, por ejemplo, de 0 °C a 60 °C. Preferiblemente, la irradiación se realiza después de dar la forma o de la fabricación del artículo. Además, en una realización preferida, el interpolímero del farneseno al que se le ha incorporado un aditivo pro-rad (promotor de la reticulación por radiación) se irradia con una radiación de haz de electrones de 8 a 20 megarads.

45

50

- 55 La reticulación puede estimularse con un catalizador de la reticulación, y puede utilizarse cualquier catalizador que proporcione esta función. Los catalizadores adecuados incluyen en general bases orgánicas; ácidos carboxílicos; compuestos organometálicos, incluyendo titanatos orgánicos y complejos o carboxilatos de plomo, cobalto, hierro, níquel, cinc y estaño; dilaurato de dibutilestaño, maleato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, acetato estanoso, octoato estanoso, naftenato de plomo, caprilato de cinc, naftenato de cobalto, y similares. El catalizador (o mezcla de catalizadores) está presente en una cantidad catalítica, generalmente entre 0,015 y 0,035 phr.
- 60

Los aditivos pro-rad representativos incluyen, pero no se limitan a compuestos azoicos, peróxidos orgánicos y compuestos vinílicos y alílicos polifuncionales tales como, por ejemplo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, tetrametacrilato de pentaeritritol, glutaraldehído, dimetacrilato de etilenglicol, maleato de dialilo, maleato de dipropargilo, cianurato de dipropargilmonoalilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzoílo, hidroxiperóxido de cumeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de metil etil cetona, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de laurilo, peracetato de terc-butilo, nitrito de azobisisobutilo y similares, y sus combinaciones. Los aditivos pro-rad preferidos para su uso en la presente invención son compuestos que tienen restos polifuncionales (es decir, al menos dos), tales como C=C, C=N o C=O.

Al menos un aditivo pro-rad puede introducirse en el interpolímero del farneseno mediante cualquier método conocido en la técnica. Sin embargo, preferiblemente el aditivo o aditivos pro-rad se introducen mediante un concentrado de mezcla maestra que comprende la misma u otra resina de base diferente que el interpolímero del farneseno. Preferiblemente, la concentración del aditivo pro-rad para la mezcla maestra es relativamente alta, por ejemplo, 25% en peso (basado en el peso total del concentrado).

Dicho al menos un aditivo pro-rad se introduce en el polifarneseno en cualquier cantidad eficaz. Preferiblemente, la cantidad de introducción de dicho al menos un aditivo pro-rad es del 0,001% al 5% en peso, más preferiblemente del 0,005% al 2,5% en peso, y lo más preferiblemente del 0,015 al 1% en peso (basado en el peso total del interpolímero del farneseno).

Además de una irradiación con haces de electrones, la reticulación también puede realizarse mediante irradiación UV. El método comprende mezclar un fotoiniciador, con o sin un fotorreticulante, con un polímero antes, durante o después de que se forme una fibra, y después exponer la fibra con el fotoiniciador a suficiente radiación UV para reticular el polímero hasta el nivel deseado. Los fotoiniciadores utilizados en la práctica de la invención son cetonas aromáticas, por ejemplo, benzofenonas o monoacetales de 1,2-dicetonas. El fotorreacción principal de los monoacetales es la ruptura homolítica del α -enlace para producir radicales acilo y dialcoxialquilo. Este tipo de α -ruptura se denomina reacción de Norrish de tipo I, que se describe más a fondo en W. Horspool y D. Armesto, "Organic Photochemistry: A Comprehensive Treatment", Ellis Horwood Limited, Chichester, Reino Unido, 1992; J. Kopecky, "Organic Photochemistry: A Visual Approach", VCH Publishers, Inc., Nueva York, NY, 1992; N.J. Turro, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, 92; y J.T. Banks, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 2473. La síntesis de monoacetales de 1,2-dicetonas aromáticas, Ar-CO-C(OR)₂-Ar', se describe en los documentos USP 4.190.602, y Ger. Offen. 2.337.813. El compuesto preferido para esta clase es 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, C₆H₅-CO-C(OCH₃)₂-C₆H₅, que está disponible en el mercado en Ciba-Geigy como Irgacure 651. Los ejemplos de otras cetonas aromáticas útiles en la presente como fotoiniciadores son Irgacure 184, 369, 819, 907 y 2959, todas disponibles en Ciba-Geigy.

En una realización de la invención, el fotoiniciador se emplea en combinación con un fotorreticulante. Cualquier fotorreticulante que, tras la generación de radicales libres, puede enlazar dos o más esqueletos de poliolefina entre sí mediante la formación de enlaces covalentes con los esqueletos puede utilizarse en la presente. Preferiblemente, estos fotorreticulantes son polifuncionales, es decir, comprenden dos o más sitios que, tras la activación, formarán un enlace covalente con un sitio sobre el esqueleto del polifarneseno. Los fotorreticulantes representativos incluyen, pero no se limitan a compuestos vinílicos o alílicos polifuncionales tales como, por ejemplo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de etilenglicol, maleato de dialilo, maleato de dipropargilo, cianurato de dipropargilmonoalilo, y similares. Los fotorreticulantes preferidos para su uso en la presente invención son compuestos que tienen restos polifuncionales (es decir, al menos dos). Los fotorreticulantes particularmente preferidos son cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato de trialilo (TAIC).

Ciertos compuestos actúan como fotoiniciador y como fotorreticulante en la presente. Estos compuestos se caracterizan por la capacidad para generar dos o más especies reactivas (por ejemplo, radicales libres, carbenos, nitrenos, etc.) tras la exposición a luz UV y, posteriormente, por unirse de modo covalente con dos cadenas poliméricas. Cualquier compuesto que pueda realizar estas dos funciones puede utilizarse en la presente, y los compuestos representativos incluyen sulfonil azidas.

En otra realización, el polifarneseno se somete a una reticulación secundaria, es decir, una reticulación distinta de la fotorreticulación que se produce además de ésta. En esta realización, el fotoiniciador se emplea en combinación con un no fotorreticulante, por ejemplo, un silano, o el polifarneseno se somete a un procedimiento de reticulación secundaria, por ejemplo, una exposición a una radiación de haces-E. El uso de un fotorreticulante en esta realización es opcional.

Al menos un fotoaditivo, es decir, un fotoiniciador y un fotorreticulante opcional, puede introducirse en el polifarneseno mediante cualquier método conocido en la técnica. Sin embargo, preferiblemente el fotoaditivo o fotoaditivos se introducen mediante un concentrado de mezcla maestra que comprende el polifarneseno. Preferiblemente, la concentración del fotoaditivo para la mezcla maestra es mayor que 10% en peso, 15% en peso, 20% en peso, o 25% en peso, basado en el peso total del concentrado.

Dicho al menos un fotoaditivo se introduce en el polifarneseno en cualquier cantidad eficaz. Preferiblemente, la cantidad introducida de dicho al menos un fotoaditivo es del 0,001% en peso a 5% en peso, más preferiblemente del

0,005% en peso al 2,5% en peso, y lo más preferiblemente del 0,015% en peso al 1% en peso, basado en el peso total del polifarneseno.

El fotoiniciador o fotoiniciadores y el fotorreticulante o fotorreticulantes opcionales pueden añadirse durante diferentes etapas del proceso de fabricación de la fibra o de la película. Si los fotoaditivos pueden soportar la temperatura de extrusión, una resina de poliolefina puede mezclarse con los aditivos antes de ser introducida en el extrusor, por ejemplo, mediante la adición de una mezcla maestra. Como alternativa, los aditivos pueden introducirse en el extrusor junto antes del aplicador en ranura, pero en este caso es importante un mezclado eficaz de los componentes antes de la extrusión. En otra estrategia, las fibras de poliolefina pueden extraerse sin fotoaditivos, y puede aplicarse un fotoiniciador y/o un fotorreticulante a la fibra extrusionada mediante un rodillo, un pulverizado o una inmersión en una disolución con aditivos, o mediante la utilización de otros métodos industriales para el postratamiento. La fibra resultante con fotoaditivo o fotoaditivos entonces se cura mediante radiación electromagnética en un proceso continuo o discontinuo. Los fotoaditivos pueden mezclarse con la poliolefina utilizando un equipo de mezclado convencional, que incluye extrusores de un tornillo y de tornillo doble.

La potencia de la radiación electromagnética y el tiempo de irradiación se eligen para lograr una reticulación eficaz sin degradación del polímero y/o defectos dimensionales. El proceso preferido se describe en el documento EP 0.490.854 B1. El fotoaditivo o fotoaditivos con suficiente estabilidad térmica se premezclan con una resina de poliolefina, se extrusionan para formar una fibra, y se irradian en un proceso continuo utilizando una fuente de energía o varias unidades conectadas en serie. Existen varias ventajas de utilizar un proceso continuo comparado con un proceso discontinuo para curar una fibra o una lámina de tejido de punto que se recogen en un carrete.

La irradiación puede lograrse mediante el uso de radiación UV. Preferiblemente, la radiación UV se emplea hasta una intensidad de 100 J/cm². La fuente de irradiación puede ser cualquier generador de luz UV que funcione en un intervalo de 50 vatios a 25000 vatios, con un salida de potencia capaz de suministrar la dosificación deseada. El vatiaje puede ajustarse a niveles apropiados que pueden ser, por ejemplo, 1000 vatios o 4800 vatios o 6000 vatios o más o menos. En la técnica se conocen muchos otros aparatos para irradiar materiales poliméricos con UV. La irradiación normalmente se realiza a una dosificación entre 3 J/cm² y 500 J/cm², preferiblemente entre 5 J/cm² y 100 J/cm². Además, la irradiación puede realizarse de modo conveniente a temperatura ambiente, aunque también pueden emplearse unas temperaturas mayores y menores, por ejemplo, de 0 °C a 60°C. El proceso de fotorreticulación es más rápido a temperaturas mayores. Preferiblemente, la irradiación se realiza después de dar la forma o de fabricar el artículo. En una realización preferida, el polifarneseno al que se le ha incorporado un fotoaditivo se irradia con una radiación UV de 10 J/cm² a 50 J/cm².

Mezclado de los ingredientes de las composiciones de polímeros

Los ingredientes de las composiciones de polifarneseno, es decir, el interpolímero del farneseno, el aditivo, el segundo polímero opcional (por ejemplo, polietileno, y polipropileno) y los aditivos (por ejemplo, el agente reticulante) pueden mezclarse o combinarse utilizando métodos conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de métodos de mezclado adecuados incluyen mezclado en estado fundido, mezclado en disolventes, extrusión, y similares.

En algunas realizaciones, los ingredientes de las composiciones de polifarneseno se mezclan en estado fundido mediante un método descrito por Guerin *et al.*, en la patente de EEUU nº 4.152.189. En primer lugar, todos los disolventes, si hay, se eliminan de los ingredientes mediante un calentamiento hasta una temperatura elevada apropiada de 100 °C a 200 °C o, o de 150 °C a 175 °C a una presión de 667 Pa a 1333 Pa. Después, los ingredientes se pesan en un recipiente en las proporciones deseadas y se forma una espuma mediante el calentamiento de los contenidos del recipiente hasta lograr el estado fundido mientras se agita.

En otras realizaciones, los ingredientes de los artículos se procesan utilizando un mezclado en disolventes. En primer lugar, los ingredientes de la espuma deseada se disuelven en un disolvente adecuado, y la mezcla después se mezcla o combina. Después se elimina el disolvente para proporcionar la espuma.

En otras realizaciones, pueden utilizarse dispositivos de mezclado físico que pueden proporcionar un mezclado dispersivo, un mezclado distributivo, o una combinación de mezclado dispersivo y distributivo para preparar mezclas homogéneas. Pueden utilizarse métodos discontinuos y continuos de mezclado físico. Los ejemplos no limitantes de métodos discontinuos incluyen los métodos que emplean los equipos de mezclado BRABENDER® (por ejemplo, BRABENDER PREP CENTER®, disponible en C.W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ) o el equipo de trituración con rodillos y mezclado interno BANBURY® (disponible en Farrel Company, Ansonia, Conn.). Los ejemplos no limitantes de métodos continuos incluyen extrusión con un tornillo, extrusión con tornillo doble, extrusión con discos, extrusión con un tornillo recíproco, y extrusión con un tornillo sin fin. En algunas realizaciones, los aditivos pueden añadirse a un extrusor a través de una tolva de alimentación o un cuello de alimentación durante la extrusión del interpolímero del farneseno, el segundo polímero opcional o la espuma. El mezclado o combinado de los polímeros mediante extrusión se ha descrito en C. Rauwendaal, "Polymer Extrusion", Hanser Publishers, Nueva York, NY, pp. 322-334 (1986).

Cuando se requiera uno o más aditivos en las composiciones de polifarneseno, las cantidades deseadas de los

aditivos pueden añadirse en una carga o en múltiples cargas al interpolímero del farneseno, al segundo polímero o a la composición de polímeros. Además, la adición puede realizarse en cualquier orden. En algunas realizaciones, los aditivos primero se añaden y se mezclan o se combinan con el interpolímero del farneseno, y después se mezcla el interpolímero que contiene aditivo con el segundo polímero. En otras realizaciones, los aditivos primero se añaden y se mezclan o se combinan con el segundo polímero, y después el segundo polímero que contiene aditivo se mezcla con el interpolímero del farneseno. En otras realizaciones, el interpolímero del farneseno primero se mezcla con el segundo polímero, y después se mezclan los aditivos con la composición de polímeros.

Los ingredientes de la composición de polímeros pueden mezclarse o combinarse en cualquier dispositivo de mezclado o de combinación adecuado conocido por los expertos en la técnica. Así, los ingredientes de la composición de polímeros pueden mezclarse a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del agente de soplado y el agente reticulante para asegurarse de que todos los ingredientes se mezclen de modo homogéneo y permanezcan intactos. Después de que la composición de polímeros se mezcle de forma relativamente homogénea, se da forma a la composición y después se expone a condiciones (por ejemplo, calor, presión, cizallamiento, etc.) durante un periodo de tiempo suficiente para activar el agente de soplado y el agente reticulante para fabricar la espuma.

Aplicaciones de las composiciones que comprenden los polifarnesenos

Los polifarnesenos o las composiciones de polifarneseno descritos en la presente puede utilizarse para una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, pueden emplearse en una diversidad de procesos de fabricación termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una capa en una película de múltiples capas preparada mediante procesos de revestimiento con molde, soplado, calandrado, o extrusión; artículos moldeados, tales como moldeados por soplado, moldeados por inyección, o artículos rotomoldeados; extrusiones; fibras; y tejidos de punto y no tejidos. Las composiciones termoplásticas que comprenden los presentes polímeros incluyen mezclas con otros polímeros naturales o sintéticos, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extensores, reticulantes, agentes de soplado, y plastificantes. De particular utilidad resultan las fibras de múltiples componentes, tales como fibras de núcleo/envuelta, que tienen una capa superficial externa, que comprenden al menos en parte uno o más polímeros de la invención.

Las fibras que pueden prepararse a partir de los polifarnesenos o las composiciones de polifarneseno descritos en la presente incluyen fibras cortadas, cintas de filamentos continuos, fibras de múltiples componentes, de núcleo/envuelta, retorcidas, y de monofilamento. En la presente puede utilizarse cualquier proceso para formar fibras. Por ejemplo, los procesos para formar fibras adecuados incluyen filamentos no tejidos, técnicas de soplado en estado fundido, fibras hiladas en gel, tejidos de punto y no tejidos, o estructuras fabricadas con dichas fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, artículos termoformados, formas extrusionadas, incluyendo extrusiones de perfiles y coextrusiones, artículos calandrados, y fibras o hilos girados, retorcidos, o rizados. Los polifarnesenos o las composiciones de polifarneseno descritos en la presente también son útiles para operaciones de revestimiento de alambres y cables, así como en la extrusión de láminas para operaciones de formación de vacío, y para formar artículos moldeados, incluyendo el uso de moldeado por inyección, procesos de moldeado por soplado, o procesos de rotomoldeado. Los polifarnesenos o las composiciones de polifarneseno descritos en la presente también pueden formarse en artículos manufacturados, tales como los que se han mencionado previamente, utilizando técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales que son muy conocidas por los expertos en la técnica del procesamiento de poliolefinas.

También puede formarse dispersiones (acuosas y no acuosas) utilizando los polifarnesenos o las composiciones de polifarneseno descritos en la presente. También pueden formarse espumas espumadas que comprenden los polifarnesenos o las composiciones de polifarneseno descritos en la presente. Los polímeros también pueden reticularse mediante cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxidos, haces de electrones, silanos, azidas, u otras técnicas de reticulación. Los polímeros también pueden modificarse químicamente, tal como mediante injerto (por ejemplo, mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos, u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación, u otras modificaciones químicas.

Los usos finales adecuados para los anteriores productos incluyen películas y fibras elásticas; artículos de tacto suave, tales como mangos para cepillos de dientes y mangos de electrodomésticos; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo adhesivos de fundido en caliente y adhesivos piezosensibles); calzado (incluyendo suelas de zapatos y revestimientos para zapatos); perfiles y partes interiores de automóviles; artículos en espuma (de celdas abiertas y cerradas); modificadores del impacto para otros polímeros termoplásticos, tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, u otros polímeros olefínicos; tejidos revestidos; mangueras; tuberías; burletes; forros para gorras; suelos; y modificadores del índice de viscosidad, también conocidos como modificadores de la temperatura de fluidez cítrica, para lubricantes.

Las composiciones de polifarneseno descritas en la presente también pueden utilizarse para fabricar artículos para diversas aplicaciones, tales como los mercados de la automoción, construcción, médico, de alimentos y bebidas, eléctrico, de electrodomésticos, de maquinaria para empresas, y del consumidor. En algunas realizaciones, las composiciones de polifarneseno se emplean para fabricar partes o artículos moldeados seleccionados de juguetes,

empuñaduras, mangos de tacto suave, tiras de goma de parachoques, suelos, esterillas para automóviles, ruedas, ruedecillas, pies para muebles y electrodomésticos, etiquetas identificativas, sellos, juntas tales como juntas estáticas y dinámicas, puertas para automóviles, fajas de parachoques, componentes de parrillas, paneles oscilantes, mangueras, revestimientos, suministros de oficina, sellos, forros, diafragmas, tubos, tapas, tapones, puntas de émbolos, sistemas de transporte, utensilios de cocina, zapatos, cámaras de aire para zapatos, y suelas de zapatos.

En algunas realizaciones, las composiciones de polifarneseno descritas en la presente se emplean para preparar artículos moldeados, películas, láminas y espumas con procesos para polímeros conocidos, tales como extrusión (por ejemplo, extrusión de láminas y extrusión de perfiles); moldeo (por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo rotacional, y moldeo por soplado); hilatura de fibras; y procesos de película soplada y de película moldeada. En general, la extrusión es un proceso mediante el cual un polímero se impulsa continuamente a lo largo de un tornillo a través de regiones de alta temperatura y presión en las que se funde y se compacta, y por último se hace pasar a través de un troquel. El extrusor puede ser un extrusor de un tornillo, un extrusor de múltiples tornillos, un extrusor de discos, o un extrusor de ariete. El troquel puede ser un troquel de películas, un troquel de películas sopladas, un troquel de láminas, un troquel de tubos, un troquel de tuberías, o un troquel de extrusión de perfiles. La extrusión de polímeros se ha descrito en C. Rauwendaal, "*Polymer Extrusion*", Hanser Publishers, Nueva York, NY, (1986); y M.J. Stevens, "*Extruder Principals and Operation*", Ellsevier Applied Science Publishers, Nueva York, NY (1985).

El moldeo por inyección también se emplea mucho para fabricar una diversidad de partes de plástico para diversas aplicaciones. En general, el moldeo por inyección es un proceso mediante el cual un polímero se funde y se inyecta a alta presión en un molde, que tiene la forma inversa a la forma deseada, para formar partes con la forma y el tamaño deseados. El molde puede estar fabricado de metal, tal como acero y aluminio. El moldeo por inyección de polímeros se ha descrito en Beaumont *et al.*, "*Succesful Injection Molding: Process, Design, and Simulation*", Hansen Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2002).

El moldeo en general es un proceso mediante el cual un polímero se funde y se introduce en un molde, que tiene la forma inversa a la forma deseada, para formar partes con la forma y el tamaño deseados. El moldeo puede realizarse sin presión o con presión. El moldeo de polímeros se describe en Hans-Georg Elias, "*An Introduction to Plastics*", Wiley-VCH, Weinhei, Alemania, pp. 161-165 (2003).

El moldeo rotacional es un proceso que se emplea en general para producir productos de plástico huecos. Utilizando operaciones de postmoldeo adicionales pueden producirse componentes complejos de forma tan eficaz como con otras técnicas de moldeo y extrusión. El moldeo rotacional se diferencia de otros métodos de procesamiento porque las etapas de calentamiento, fusión, moldeo, y enfriamiento se producen después de que el polímero se haya colocado en el molde, y por tanto no se aplica presión externa durante su formación. El moldeo rotacional de polímeros se ha descrito en Glenn Beall, "*Rotational Molding: Design, Materials & Processing*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (1998).

El moldeo por soplado puede utilizarse para fabricar recipientes de plástico huecos. El proceso incluye colocar un polímero ablandado en el centro de un molde, inflar el polímero contra las paredes del molde con una clavija de soplado, y solidificar el producto mediante enfriamiento. Hay tres tipos generales de moldeo por soplado: moldeo por soplado de extrusión, moldeo por soplado de inyección, y moldeo por soplado de estiramiento. El moldeo por soplado de inyección puede utilizarse para procesar polímeros que no pueden ser extrusionados. El moldeo por soplado de estiramiento puede utilizarse con polímeros cristalinos y cristalizables difíciles de soplar, tales como el polipropileno. El moldeo por soplado de polímeros se ha descrito en Norman C. Lee, "*Understanding Blow Molding*", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio (2000).

Los siguientes ejemplos se presentan para ejemplificar realizaciones de la invención pero no pretenden limitar la invención a las realizaciones concretas que se exponen. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y los porcentajes están en peso. Todos los valores numéricos son aproximados. Cuando se indican intervalos numéricos, debe entenderse que las realizaciones fuera de los intervalos mencionados siguen estando dentro del alcance de la invención. Los detalles específicos descritos en cada ejemplo no deben considerarse como características necesarias de la invención.

50 Ejemplos

Purificación de los materiales de partida

El β -farneseno con una pureza del 97,6% en peso se obtuvo de Amyris Biotechnologies, Inc., Emeryville, CA. El β -farneseno incluye impurezas con una base de hidrocarburo, tales como zingibereno, bisaboleno, epóxido de farneseno, isómero de farnesol, E,E-farnesol, escualeno, ergosterol, y algunos dímeros del farneseno. El β -farneseno se purificó con un tamiz molecular 3Å para eliminar las impurezas, y después se redestiló bajo una atmósfera de nitrógeno para mejorar la pureza. El ciclohexano se destiló bajo una atmósfera de nitrógeno para eliminar la humedad y se conservó con un agente deshidratante.

Calorimetría de barrido diferencial

Se utilizó una calorimetría de barrido diferencial TA Q200 para determinar las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las muestras de polímeros descritas en la presente. Se colocó una muestra de 5 mg en una bandeja de aluminio. Una bandeja de referencia vacía y la bandeja de muestras se mantuvieron dentro de $\pm 0,01$ mg. Las muestras se barrieron de aproximadamente -175 °C a aproximadamente 75 °C a una velocidad de 10 °C/min. La T_g se identificó como una transición en forma de cambio discontinuo en el flujo de calor. El punto medio de la transición se indicó como la T_g de la muestra.

Cromatografía de permeación en gel

Se utilizó una GPC para determinar los pesos moleculares y las polidispersiones de muestras de polímeros. Se empleó un detector del índice de refracción Waters 2414 con una bomba de HPLC isocrática Waters 1515. Se empleó tetrahidrofurano de calidad HPLC como disolvente. Las fracciones polidispersas se recogieron de la GPC. El peso molecular de una muestra se registró, en general, como el peso molecular numérico medio (P_n) o medio ponderado (P_m). Cuando aparecen picos solapantes que impiden la determinación de una polidispersión exclusiva de cada pico, en la presente se incorpora un pico de peso molecular (P_p).

Análisis gravimétrico térmico

Las temperaturas de degradación de las muestras se determinaron mediante un análisis gravimétrico térmico (TGA). Se colocaron aproximadamente 20 mg de una muestra en una bandeja tarada. Después la bandeja se cargó en un horno. Se dejó que se equilibrase el flujo de aire. La muestra entonces se calentó desde la temperatura ambiente hasta 580 °C a 10 °C/min. Se registraron las temperaturas para una pérdida del 1% y 5% en peso de las muestras, respectivamente.

Espectroscopía de ultravioleta-visible

Se empleó una espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis) para controlar el consumo de monómeros durante la reacción. Se dejó que la reacción continuase hasta que todos los monómeros se consumieron. Se empleó un espectrofotómetro de UV-vis Shimadzu UV-2450. Las mediciones de fondo se promediaron a partir de cinco mediciones con una cubeta de cuarzo vacía. Se extrajeron periódicamente partes alícuotas del recipiente de reacción, que después se colocó en una cubeta de cuarzo cuadrada con una distancia de haz de 1 cm. La absorbancia de la muestra es directamente proporcional a la concentración del monómero en la parte alícuota. El avance de la reacción se controló mediante espectroscopía de UV-vis con el pico de absorción característico del β -farneseno a 230 nm.

Resistencia a la tracción

Se determinó la resistencia a la tracción de las muestras utilizando un instrumento medidor de la tracción INSTRON™. Una muestra se moldeó en películas y se cortó con las dimensiones apropiadas. Se midió el espesor y la anchura de la muestra después del procesamiento. Se empleó una longitud calibre de 2,54 cm con una velocidad de cruceta de 25 mm/min.

Ensayo de empalme

Se empleó un ensayo de empalme para caracterizar las propiedades adhesivas de las muestras. Dos sustratos se mantienen unidos mediante un adhesivo. Después los sustratos se separan, cizallando el adhesivo. La construcción falla de tres maneras. Cuando el sustrato falla, se denomina un fallo del sustrato. Cuando el adhesivo se desgarra, se denomina un fallo cohesivo. Cuando falla la interfase entre el sustrato y el adhesivo, se denomina fallo del adhesivo. Se empleó un instrumento medidor de la tracción INSTRON™ para caracterizar las fuerzas implicadas en el fallo. El adhesivo se aplicó a una sección de 2 cm² con una velocidad de cruceta de 25 mm/min. Se empleó aluminio como sustrato. El aluminio se limpió con acetona antes de la unión.

Resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C

Se empleó una resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C para caracterizar las microestructuras químicas de las muestras. Se empleó un aparato de RMN de 300 MHz Varian Mercury para estas mediciones. Se empleó cloroformo deuterado como disolvente. Se repitieron varias mediciones para recoger los espectros.

Ejemplo 1: 1,4-polifarneseno que tiene un P_n de 105.000

A un reactor de tres bocas secado bajo una atmósfera de argón se le añadió una disolución presecada que comprende 92,29 g de β -farneseno en ciclohexano al 13,7%. Se añadió *n*-butil-litio ($1,85 \times 10^{-3}$ mol, obtenido en Acros, Morris Plains, NJ) al reactor como iniciador, y el reactor se calentó a aproximadamente 50 °C durante aproximadamente 19 horas hasta que todo el β -farneseno se consumió, controlándose mediante una espectroscopía de UV-vis. El ejemplo 1 se precipitó de la mezcla de disolución con una disolución al 1% de etanol y *t*-butilcatecol (obtenido en Sigma-Aldrich, St. Louis, MO). Después de secar en una estufa de vacío a aproximadamente 60 °C

durante aproximadamente 2 horas, el ejemplo 1 se mantuvo al vacío durante aproximadamente 16 horas. Después, el ejemplo 1, recogido a 89,93 g (rendimiento del 97%), se conservó en una nevera para evitar que se produjese reticulación antes de la caracterización.

5 El avance de la síntesis del ejemplo 1 se controló mediante la desaparición del β -farneseno, según se mide mediante UV-vis en la mezcla de reacción. La figura 1 muestra los espectros de ultravioleta-visible (UV-vis) del ejemplo 1 y β -farneseno. El pico de absorción característico del β -farneseno a 230 nm está presente en el espectro de UV-vis para el β -farneseno en la figura 1, pero está ausente en el espectro de UV-vis para el ejemplo 1 en la figura 1.

10 El peso molecular y la polidispersión del ejemplo 1 se determinó mediante GPC. La figura 2 muestra la curva de GPC del ejemplo 1. El peso molecular numérico medio (P_n), el peso molecular medio ponderado (P_m), el pico de peso molecular (P_p), el peso molecular medio z (P_z), el peso molecular medio $z+1$ (P_{z+1}), P_m/P_n (es decir, la polidispersión), P_z/P_m , y P_{z+1}/P_m del ejemplo 1 se muestran en la tabla 1. Las definiciones de P_n , P_m , P_z , P_{z+1} , P_p , y la polidispersión pueden encontrarse en Technical Bulletin TB021, "Molecular Weight Distribution and Definitions of MW Averages", publicado por Polymer Laboratories, que se incorpora en la presente como referencia. Algunos métodos para medir los pesos moleculares de polímeros pueden encontrarse en el libro de Malcolm P. Stevens, "Polymer Chemistry: An Introduction", Oxford University Press, capítulo 2 (1999), pp. 35-58, que se incorpora en la presente como referencia. Se calculó que el número de unidades de farneseno en el ejemplo 1 era de aproximadamente 490.

Tabla 1

Propiedades	Ejemplo 1
P_n	104.838 g/mol
P_m	147.463 g/mol
P_p	144.216 g/mol
P_z	207.084 g/mol
P_{z+1}	314.887 g/mol
polidispersión	1,406588
P_z/P_m	1,404311
P_{z+1}/P_m	2,135360

20 La figura 3 muestra el espectro de RMN de ^{13}C del ejemplo 1. Los picos a 77,28 ppm, 77,02 ppm, y 76,77 ppm son los picos asociados con el cloroformo deuterado utilizado para recoger el espectro de RMN de ^{13}C . El pico característico que identifica al ejemplo 1 se encontraba en 139,05 ppm.

25 La figura 4 muestra el espectro de RMN de ^1H del ejemplo 1. Los picos a 4,85 ppm y 4,81 ppm son los picos asociados con la 3,4-microestructura. Los picos a 5,17 ppm, 5,16 ppm, 5,14 ppm, y 5,13 ppm son los picos asociados con las 1,4- y 3,4-microestructuras. Basándose en las áreas bajo los picos de la figura 4, se determinó que aproximadamente 12% de las unidades de farneseno en el ejemplo 1 tenían la 3,4-microestructura.

La curva de DSC del ejemplo 1 se muestra en la figura 5. Las características térmicas del ejemplo 1 se midieron mediante DSC. Se determinó que la T_g del ejemplo 1 era de aproximadamente $-76\text{ }^\circ\text{C}$. No se detectaron más acontecimientos térmicos entre $-175\text{ }^\circ\text{C}$ y $75\text{ }^\circ\text{C}$.

30 La curva de TGA del ejemplo 1 medida en aire se muestra en la figura 6. La temperatura de descomposición del ejemplo 1 en aire se determinó mediante TGA. La pérdida de peso del 1% del ejemplo 1 en aire se registró a $210\text{ }^\circ\text{C}$, y la pérdida de peso del 5% del ejemplo 1 en aire se registró a $307\text{ }^\circ\text{C}$.

35 La curva de TGA del ejemplo 1 medida bajo una atmósfera de nitrógeno se muestra en la figura 7. La pérdida de peso del 1% del ejemplo 1 bajo una atmósfera de nitrógeno se registró a $307\text{ }^\circ\text{C}$, y la pérdida de peso del 5% del ejemplo 1 bajo una atmósfera de nitrógeno se registró a $339\text{ }^\circ\text{C}$.

Se observó que el ejemplo 1 era pegajoso. Los resultados del ensayo de empalme del ejemplo 1 se muestran en la figura 8. La capacidad adhesiva del ejemplo 1 se midió mediante el ensayo de empalme. Se determinó que la energía adhesiva del ejemplo 1 era de aproximadamente 11.400 J/m^2 con un pico de carga de aproximadamente 314 N/m^2 .

40 **Ejemplo 2: 1,4-polifarneseno con un P_n de 245.000**

El ejemplo 2 es un 1,4-polifarneseno que tiene un P_n de aproximadamente 245.000 g/mol . El ejemplo 2 se sintetizó

de modo similar según el procedimiento del ejemplo 1, excepto que se utilizó *sec*-butil-litio como iniciador. Se determinó que el peso neto del ejemplo 2 era de 83,59 g (rendimiento del 71,4%). El rendimiento es menor porque se retiraron partes alícuotas para controlar el avance de la reacción.

- 5 El peso molecular y la polidispersión del ejemplo 2 se determinaron mediante GPC. La figura 9 muestra la curva de GPC del ejemplo 2. El P_n , P_m , P_p , P_z , P_{z+1} , la polidispersión, P_z/P_m , y P_{z+1}/P_m del ejemplo 2 se muestran en la tabla 2. Se calculó que el número de unidades de farneseno en la ejemplo 2 era de aproximadamente 2000. Debido al mayor peso molecular del ejemplo 2, se produjo un mayor nivel de enmarañamiento y un tiempo de relajación más largo que en el ejemplo 1.

Tabla 2

Propiedades	Ejemplo 2
P_n	244.747 g/mol
P_m	457.340 g/mol
P_p	501.220 g/mol
P_z	768.187 g/mol
P_{z+1}	1.132.362 g/mol
polidispersión	1,868622
P_z/P_m	1,679684
P_{z+1}/P_m	2,475971

- 10 La curva de DSC del ejemplo 2 se muestra en la figura 10. Las características térmicas del ejemplo 2 se midieron mediante DSC. Se determinó que la T_g del ejemplo 2 era de aproximadamente -76 °C.

- 15 Los resultados del ensayo de tracción del ejemplo 2 se muestran en la figura 11. La resistencia a la tracción del ejemplo 2 se midió mediante un ensayo de tracción. Se observó que el ejemplo 2 era blando, pegajoso y cedía con rapidez. Tal como se muestra en la figura 11, se descubrió que el alargamiento del pico del ejemplo 2 era de aproximadamente 6% con un máximo de resistencia a la tracción de aproximadamente 0,13 Mpa. Se calculó que el módulo del ejemplo 2 era de aproximadamente 31,72 MPa. El ejemplo 2 continuó cediendo hasta un alargamiento de aproximadamente 40%.

Ejemplo 3: 3,4-polifarneseno

- 20 El ejemplo 3 se sintetizó de un modo similar según el procedimiento para el ejemplo 1, excepto que se añadió *n*-butil-litio ($1,71 \times 10^{-3}$ mol) en presencia de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina ($1,71 \times 10^{-3}$ mol, TMEDA, obtenido en Sigma-Aldrich, St. Louis, MO). Se determinó que el peso neto del ejemplo 3 era de 82,72 g (rendimiento del 97%).

- 25 El peso molecular y la polidispersión del ejemplo 3 se determinaron mediante GPC. La figura 12 muestra la curva de GPC del ejemplo 3. Los dos picos en la figura 12 indican que se formaron dos fracciones de peso diferenciado en el ejemplo 3. El P_n , P_m , P_z , P_{z+1} , la polidispersión, P_z/P_m , y P_{z+1}/P_m del ejemplo 3 se muestran en la tabla 3. El P_p del primer pico en la figura 12 era de aproximadamente 97.165 g/mol. El P_p del segundo pico en la figura 12 era de aproximadamente 46.582 g/mol. Se calculó que el número de unidades de farneseno en el ejemplo 3 era de aproximadamente 240.

Tabla 3

Propiedades	Ejemplo 3
P_n	45.818 g/mol
P_m	47.644 g/mol
P_z	49.134 g/mol
P_{z+1}	50.527 g/mol
polidispersión	1,039844
P_z/P_m	1,031269
P_{z+1}/P_m	1,060509

La figura 13 muestra el espectro de RMN de ^{13}C del ejemplo 3. Los picos a 77,28 ppm, 77,02 ppm, y 76,77 ppm son

los picos del cloroformo deuterado utilizado para recoger el espectro de RMN de ^{13}C . El pico característico que identifica al ejemplo 1 a 139,05 ppm está ausente en la figura 13, lo cual indica una microestructura regular del ejemplo 3.

5 La figura 14 muestra el espectro de RMN de ^1H del ejemplo 3. Los picos a 4,85 ppm y 4,81 ppm son los picos que muestran la microestructura del ejemplo 3. Los picos a 5,17 ppm, 5,16 ppm, 5,14 ppm, y 5,13 ppm son los picos asociados con las 1,4- y 3,4-microestructuras. Basándose en las áreas bajo los picos de la figura 14, se determinó que aproximadamente 10% de las unidades de farneseno en el ejemplo 3 tenían la 1,4-microestructura.

La curva de DSC del ejemplo 3 se muestra en la figura 15. Se determinó que la T_g del ejemplo 3 era de aproximadamente $-76\text{ }^\circ\text{C}$. No se detectaron más acontecimientos térmicos entre $-175\text{ }^\circ\text{C}$ y $75\text{ }^\circ\text{C}$.

10 La curva de TGA del ejemplo 1 medida en aire se muestra en la figura 16. La temperatura de descomposición del ejemplo 3 en aire se determinó mediante TGA. La pérdida de peso del 1% del ejemplo 1 en aire se registró a $191\text{ }^\circ\text{C}$, y la pérdida de peso del 5% del ejemplo 1 en aire se registró a $265\text{ }^\circ\text{C}$.

15 Se observó que el ejemplo 3 era un fluido viscoso muy pegajoso. Los resultados del ensayo de empalme del ejemplo 3 se muestran en la figura 17. La capacidad adhesiva del ejemplo 3 se midió mediante el ensayo de empalme. Se determinó que la energía adhesiva del ejemplo 3 era de aproximadamente 12.900 J/m^2 con un pico de carga de aproximadamente 430 N/m^2 .

Ejemplo 4: poliestireno-1,4-polifarneseno-poliestireno

20 A un primer reactor de tres bocas secado bajo una atmósfera de argón se le añadió una disolución presecada de β -farneseno al 12% en ciclohexano. A un segundo reactor de tres bocas secado bajo una atmósfera de argón se le añadieron 20,65 g de una disolución de estireno al 10% en ciclohexano. Después, a la disolución de estireno se le añadió *n*-butil-litio ($6,88 \times 10^{-4}$ mol) en el reactor como iniciador, y el reactor se calentó a aproximadamente $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 16 horas, hasta que se consumió todo el estireno, controlándose mediante GPC. Después se trasladaron al reactor 161,8 g de una disolución de β -farneseno (es decir, 19,61 g de β -farneseno) bajo una atmósfera de argón. La reacción se dejó reaccionar hasta que se completó durante aproximadamente 7 horas, controlándose mediante GPC. Entonces se añadieron tres partes alcuotas iguales del agente de acoplamiento diclorosilano ($3,44 \times 10^{-4}$ mol, obtenido en Acros, Morris Plains, NJ) al reactor, de forma que la proporción molar de Li a Cl de la mezcla de reacción era de 1:2. La mezcla de reacción se dejó reaccionar hasta que se completó, según indica un cambio de color de amarillo a transparente en el reactor. El ejemplo 4 precipitó de la mezcla de reacción con una disolución al 1% de *t*-butilcatecol en etanol. Después de secar en una estufa de vacío a aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 2 horas, el ejemplo 4 se mantuvo al vacío durante aproximadamente 16 horas. Después, el ejemplo 4, recogido a 39,15 g (rendimiento del 97%), se conservó en una nevera para evitar que se produjese reticulación antes de la caracterización.

35 La curva de GPC del poliestireno se muestra en la figura 18. El avance de la reacción de síntesis del poliestireno se controló mediante GPC. Los dos picos en la figura 18 indican que se formaron dos fracciones de peso diferenciado. El P_n , P_m , P_z , P_{z+1} , la polidispersión, P_z/P_m , y P_{z+1}/P_m del poliestireno se muestran en la tabla 4. El P_p del primer pico en la figura 18 era de aproximadamente 59.596 g/mol. El P_p del segundo pico en la figura 20 era de aproximadamente 28.619 g/mol.

Tabla 4

Propiedades	Poliestireno
P_n	28.396 g/mol
P_m	29.174 g/mol
P_z	29.895 g/mol
P_{z+1}	30.598 g/mol
polidispersión	1,027385
P_z/P_m	1,024739
P_{z+1}/P_m	1,048810

40 El poliestireno formado entonces actuó como iniciador para iniciar la polimerización con β -farneseno para formar un copolímero en dibloque de poliestireno-1,4-polifarneseno. La curva de GPC del copolímero en dibloque se muestra en la figura 19. El avance de la reacción de síntesis del copolímero en dibloque se controló mediante GPC. Los tres picos en la figura 19 indican que había tres fracciones de peso diferenciado en la disolución de reacción del copolímero en dibloque. El P_n , P_m , P_p , P_z , P_{z+1} , la polidispersión, P_z/P_m , y P_{z+1}/P_m del copolímero en dibloque se muestran en la tabla 5. El P_p del primer pico en la figura 19, que corresponde al poliestireno-1,4-polifarneseno-

poliestireno, era de aproximadamente 141.775 g/mol. El P_p del segundo pico en la figura 19, que corresponde al copolímero en dibloque, era de aproximadamente 63.023 g/mol. Se calculó que el peso molecular del 1,4-polifarneseno en el copolímero en dibloque era de aproximadamente 35.000 g/mol. El P_p del tercer pico en la figura 19, que corresponde al poliestireno, era de aproximadamente 29.799 g/mol.

5

Tabla 4

Propiedades	Copolímero en dibloque de poliestireno-1,4-polifarneseno
P_n	29.434 g/mol
P_m	30.345 g/mol
P_p	29.799 g/mol
P_z	31.172 g/mol
P_{z+1}	31.936 g/mol
polidispersión	1,030949
P_z/P_m	1,027264
P_{z+1}/P_m	1,052449

El copolímero en dibloque de poliestireno-1,4-polifarneseno después se acopló para formar el ejemplo 4. La figura 20 muestra la curva de GPC del ejemplo 4. El peso molecular y la polidispersión del ejemplo 4 se determinaron mediante GPC. Los tres picos en la figura 20 indican que había tres fracciones de peso diferenciado para el producto de la acoplamiento formado. El P_n , P_m , P_z , P_{z+1} , la polidispersión, P_z/P_m , y P_{z+1}/P_m del producto del acoplamiento se muestran en la tabla 6. El P_p del primer pico en la figura 20, que corresponde al ejemplo 4, era de aproximadamente 138.802 g/mol. El ejemplo 4 se obtuvo en aproximadamente 10% del producto del acoplamiento. Se calculó que el número de unidades de monómero de farneseno en el ejemplo 4 era de aproximadamente 300. El P_p del segundo pico en la figura 20, que corresponde a los copolímeros en dibloque de poliestireno-1,4-polifarneseno, era de aproximadamente 63.691 g/mol. El P_p del tercer pico en la figura 20, que corresponde al poliestireno, era de aproximadamente 29.368 g/mol.

10

15

Tabla 6

Propiedades	Ejemplo 4
P_n	138.240 g/mol
P_m	142.147 g/mol
P_z	146.636 g/mol
P_{z+1}	151.848 g/mol
polidispersión	1,028264
P_z/P_m	1,031576
P_{z+1}/P_m	1,068242

La figura 21 muestra el espectro de RMN de ^{13}C del ejemplo 4. Los picos a 77,69 ppm, y 76,80 ppm son los picos asociados al cloroformo deuterado utilizado para recoger el espectro de RMN de ^{13}C . Otros picos en la figura 21 son picos asociados con el 1,4-polifarneseno y el poliestireno. El pico característico que identifica al 1,4-polifarneseno a 139,25 ppm está presente en la figura 21, lo cual indica la presencia de 1,4-polifarneseno en el ejemplo 4.

20

La figura 22 muestra el espectro de RMN de ^1H del ejemplo 4. Los picos a 4,85 ppm y 4,81 ppm son los picos asociados con la 3,4-microestructura. Los picos a 5,10 ppm, 5,12 ppm, y 5,14 ppm son los picos asociados con las 1,4- y 3,4-microestructuras. Basándose en las áreas bajo los picos de la figura 22, se determinó que aproximadamente 3% de las unidades de farneseno en el ejemplo 4 tenían la 3,4-microestructura.

25

La curva de DSC del ejemplo 4 se muestra en la figura 23. Se midieron las características térmicas del ejemplo 4 mediante DSC. Se determinó que la T_g del 1,4-polifarneseno en el ejemplo 4 era de aproximadamente $-76\text{ }^\circ\text{C}$. Se determinó que la T_g del poliestireno en el ejemplo 4 era de aproximadamente $96\text{ }^\circ\text{C}$. No se detectaron más acontecimientos térmicos entre $-175\text{ }^\circ\text{C}$ y $75\text{ }^\circ\text{C}$.

30

La curva de TGA del ejemplo 4 medida en aire se muestra en la figura 24. La temperatura de descomposición del ejemplo 4 en aire se determinó mediante TGA. La pérdida de peso del 1% del ejemplo 1 en aire se registró a $307\text{ }^\circ\text{C}$, y la pérdida de peso del 5% del ejemplo 4 en aire se registró a $333\text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados del ensayo de tracción del ejemplo 4 se muestran en la figura 25. La resistencia a la tracción del ejemplo 4 se midió mediante un ensayo de tracción. El ejemplo 4 era rígido pero cedía. Tal como se muestra en la figura 25, se determinó que el alargamiento en la rotura del ejemplo 4 era de aproximadamente 425% con un máximo de resistencia a la tracción de aproximadamente 1,05 MPa. Se calculó que el módulo del ejemplo 4 era de aproximadamente 219,94 MPa. La tensión con un alargamiento del 330% del ejemplo 4 era de aproximadamente 0,23 MPa.

Se observó que el ejemplo 4 era pegajoso. Los resultados del ensayo de empalme del ejemplo 4, debido al fallo del adhesivo, se muestran en la figura 26. Se determinó que la energía adhesiva del ejemplo 4 era de aproximadamente 2.928.000 J/m² con un pico de carga de aproximadamente 134.000 N/m².

10 Ejemplo 5: poliestireno-3,4-polifarneseno-poliestireno

A un primer reactor de tres bocas secado bajo una atmósfera de argón se le añadió una disolución presecada de β -farneseno al 12% en ciclohexano. A un segundo reactor de tres bocas secado bajo una atmósfera de argón se le añadió una disolución presecada de estireno al 10% en ciclohexano. Después se trasladaron 141,1 g de la disolución de estireno (es decir, 14,82 g de estireno) a un reactor secado bajo una atmósfera de argón. Después se añadió una mezcla de *n*-butil-litio ($5,84 \times 10^{-4}$ mol) y TMEDA ($5,02 \times 10^{-4}$ mol) al reactor como iniciador, y el reactor se calentó a aproximadamente 50 °C durante aproximadamente 16 horas, hasta que se consumió todo el estireno, controlándose mediante GPC. Después se trasladaron al reactor 143,07 g de una disolución de β -farneseno (es decir, 15,74 g de β -farneseno) bajo una atmósfera de argón. La reacción se dejó reaccionar hasta que se completó durante aproximadamente 16 horas, controlándose mediante GPC. Entonces se añadió el agente de acoplamiento diclorosilano al reactor en tres partes alícuotas iguales, de forma que la proporción molar de Li a Cl era de 1:2. La mezcla de reacción se dejó reaccionar hasta que se completó, según indica un cambio de color de amarillo a transparente en el reactor. El ejemplo 5 precipitó de la mezcla de reacción con una disolución al 1% de *t*-butilcatecol en etanol. Después de secar en una estufa de vacío a aproximadamente 60 °C durante aproximadamente 2 horas, el ejemplo 5 se mantuvo al vacío durante aproximadamente 16 horas. Después, el ejemplo 5, recogido a 28,75 g (rendimiento del 96%), se conservó en una nevera para evitar que se produjese reticulación antes de la caracterización.

La curva de GPC del poliestireno se muestra en la figura 27. El avance de la reacción de síntesis del poliestireno se controló mediante GPC. Los dos picos en la figura 27 indican que existían dos fracciones de poliestireno de peso diferenciado. El P_n , P_m , P_z , P_{z+1} , la polidispersión, P_z/P_m , y P_{z+1}/P_m del poliestireno se muestran en la tabla 7. El P_p del primer pico en la figura 27 era de aproximadamente 65.570 g/mol. El P_p del segundo pico en la figura 27 era de aproximadamente 32.122 g/mol.

Tabla 7

Propiedades	Poliestireno
P_n	27.915 g/mol
P_m	30.898 g/mol
P_z	32.608 g/mol
P_{z+1}	33.819 g/mol
polidispersión	1,106849
P_z/P_m	1,055361
P_{z+1}/P_m	1,094557

El poliestireno formado entonces actúa como iniciador para iniciar la polimerización con el β -farneseno para formar un copolímero en dibloque de poliestireno-3,4-polifarneseno. La curva de GPC del copolímero en dibloque se muestra en la figura 28. El avance de la síntesis del copolímero en dibloque se controló mediante GPC. Los tres picos en la figura 28 indican que existían tres fracciones de peso diferenciado en la disolución de reacción del copolímero en dibloque. El P_n , P_m , P_z , P_{z+1} , la polidispersión, P_z/P_m , y P_{z+1}/P_m del copolímero en dibloque se muestran en la tabla 8. El P_p del primer pico en la figura 28, que corresponde al poliestireno-3,4-polifarneseno-poliestireno, era de aproximadamente 174.052 g/mol. El P_p del segundo pico en la figura 28, que corresponde al copolímero en dibloque, era de aproximadamente 86.636 g/mol. Se calculó que el peso molecular del 3,4-polifarneseno en el copolímero en dibloque era de aproximadamente 54.000 g/mol. El P_p del tercer pico en la figura 28, que corresponde al poliestireno, era de aproximadamente 33.955 g/mol.

Tabla 8

Propiedades	Copolímero en dibloque de poliestireno-3,4-polifarneseno
P_n	27.801 g/mol
P_m	31.379 g/mol
P_z	33.539 g/mol
P_{z+1}	35.033 g/mol
polidispersión	1,128697
P_z/P_m	1,068833
P_{z+1}/P_m	1,116447

El copolímero en dibloque de poliestireno-3,4-polifarneseno después se acopló para formar el ejemplo 5. La figura 29 muestra la curva de GPC del ejemplo 5. El peso molecular y la polidispersión del ejemplo 5 se determinaron mediante GPC. Los tres picos en la figura 29 indican que había tres fracciones de peso diferenciado para el producto del acoplamiento formado. El P_n , P_m , P_z , P_{z+1} , la polidispersión, P_z/P_m , y P_{z+1}/P_m del ejemplo 5 se muestran en la tabla 9. El P_p del primer pico en la figura 29, que corresponde al ejemplo 5, era de aproximadamente 148.931 g/mol. El ejemplo 5 se obtuvo en aproximadamente 33% del producto del acoplamiento. Se calculó que el número de unidades de monómero de farneseno en el ejemplo 5 era de aproximadamente 300. Se determinó que el pico de peso molecular de los bloques en el ejemplo 5 era de aproximadamente 32.000-108.000-32.000 g/mol. El P_p del segundo pico en la figura 29, que corresponde al copolímero en dibloque de poliestireno-3,4-polifarneseno, era de aproximadamente 81.424 g/mol. El P_p del tercer pico en la figura 29, que corresponde al poliestireno, era de aproximadamente 32.819 g/mol.

Tabla 9

Propiedades	Ejemplo 4
P_n	28.179 g/mol
P_m	30.815 g/mol
P_z	32.590 g/mol
P_{z+1}	33.905 g/mol
polidispersión	1,093554
P_z/P_m	1,057606
P_{z+1}/P_m	1,100250

La figura 30 muestra el espectro de RMN de ^{13}C del ejemplo 5. Los picos a 77,72 ppm, 77,29 ppm, y 76,87 ppm son los picos asociados al cloroformo deuterado utilizado para recoger el espectro de RMN de ^{13}C . Otros picos en la figura 30 son picos asociados con el 3,4-polifarneseno y el poliestireno. El pico característico que identifica al 1,4-polifarneseno a 139,05 ppm está ausente en la figura 30, lo cual indica una microestructura regular del ejemplo 5.

La figura 31 muestra el espectro de RMN de ^1H del ejemplo 5. Los picos a 4,85 ppm y 4,81 ppm son los picos asociados con la 3,4-microestructura. Los picos a 5,15 ppm, y 5,13 ppm son los picos asociados con las 1,4- y 3,4-microestructuras. Basándose en las áreas bajo los picos de la figura 31, se determinó que aproximadamente 5% de las unidades de farneseno en el ejemplo 5 tenían la 1,4-microestructura.

La curva de DSC del ejemplo 5 se muestra en la figura 32. Se midieron las características térmicas del ejemplo 5 mediante DSC. Se determinó que la T_g del 3,4-polifarneseno en el ejemplo 5 era de aproximadamente $-72\text{ }^\circ\text{C}$. Se determinó que la T_g del poliestireno en el ejemplo 5 era de aproximadamente $94\text{ }^\circ\text{C}$. No se detectaron más acontecimientos térmicos entre $-175\text{ }^\circ\text{C}$ y $75\text{ }^\circ\text{C}$.

La curva de TGA del ejemplo 5 medida en aire se muestra en la figura 33. La temperatura de descomposición del ejemplo 5 en aire se determinó mediante TGA. La pérdida de peso del 1% del ejemplo 5 en aire se registró a $240\text{ }^\circ\text{C}$, y la pérdida de peso del 5% del ejemplo 5 en aire se registró a $327\text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados del ensayo de tracción del ejemplo 5 se muestran en la figura 34. La resistencia a la tracción del ejemplo 5 se midió mediante un ensayo de tracción. El ejemplo 5 era rígido pero cedía. Tal como se muestra en la figura 34, se determinó que el alargamiento en la rotura del ejemplo 5 era de aproximadamente 175% con un máximo de resistencia a la tracción de aproximadamente 5,29 MPa. Se calculó que el módulo del ejemplo 5 era de

aproximadamente 272,34 MPa.

5 El ejemplo 5 se purificó aún más mediante una extracción repetida con el disolvente hexano 4 veces. La curva de GPC del ejemplo 5 purificado se muestra en la figura 35. La extracción del ejemplo 5 del producto del acoplamiento se evaluó mediante GPC. Después de la extracción, el ejemplo 5, mostrado como el primer pico en la figura 35, aumentó hasta aproximadamente 60% del producto extraído. El copolímero en dibloque de poliestireno-3,4-polifarneseno, mostrado como el segundo pico en la figura 35, se redujo hasta aproximadamente 30% del producto extraído. El poliestireno, mostrado como el tercer pico en la figura 35, se redujo hasta aproximadamente 10% del producto extraído.

10 La curva de GPC del disolvente de extracción hexano se muestra en la figura 36. Después de la extracción, el ejemplo 5 existe en una cantidad muy baja en el disolvente de extracción, mostrado como el primer pico en la figura 36. Una cantidad significativa del copolímero en dibloque de poliestireno-3,4-polifarneseno se extrajo hacia el disolvente de extracción, mostrado como el segundo pico en la figura 36. La mayoría del poliestireno se extrajo hacia el disolvente de extracción, mostrado como el tercer pico en la figura 36.

15 Los resultados del ensayo de tracción del ejemplo 5 purificado se muestran en la figura 37. La resistencia a la tracción del ejemplo 5 purificado se midió mediante un ensayo de tracción. El ejemplo 5 era blando y cedía con facilidad. Tal como se muestra en la figura 37, se determinó que el alargamiento en la rotura del ejemplo 5 purificado era de aproximadamente 550% con un máximo de resistencia a la tracción de aproximadamente 2,34 MPa. Se calculó que el módulo del ejemplo 5 era de aproximadamente 454,36 MPa. La tensión con un alargamiento del 300% del ejemplo 5 era de aproximadamente 0,39 MPa.

20 Se observó que el ejemplo 5 purificado era muy pegajoso. Los resultados del ensayo de empalme del ejemplo 5 purificado, debido al fallo del adhesivo, se muestran en la figura 38. La capacidad adhesiva del ejemplo 5 purificado se midió mediante un ensayo de empalme. Se determinó que la energía adhesiva del ejemplo 5 purificado era de aproximadamente 1.787.000 J/m² con un pico de carga de aproximadamente 120.000 N/m².

Ejemplo 6

25 El ejemplo 6 se formó mediante la vulcanización del ejemplo 1. Para formular la mezcla de reacción, se mezclaron 62,7 g del ejemplo 1 con 3,20 g de óxido de cinc, 1,25 g de ácido esteárico, 0,94 g de azufre Rubbermakers Sulfur MC-98, 0,13 g de acelerante TMTD (disulfuro de tetrametiluram), y 0,63 g de acelerante OBTS (N-oxidietilen-2-benzotiazol sulfenamida). El óxido de cinc, el ácido esteárico, el azufre Rubbermakers Sulfur MC-98, el acelerante TMTD, y el acelerante OBTS se obtuvieron en Akrochem Corporation, Akron, OH. La mezcla entonces se colocó en un molde de vulcanización y se desgasificó a aproximadamente 140 °C durante aproximadamente 30 minutos. Después de la desgasificación, la mezcla se curó a aproximadamente 170 °C durante aproximadamente 15 minutos. Después de desmoldear se recogió el ejemplo 6, un sólido elástico, a 70,4 g (rendimiento del 81%).

35 Los resultados del ensayo de tracción del ejemplo 6 se muestran en la figura 39. La resistencia a la tracción del ejemplo 6 se midió mediante un ensayo de tracción. Tal como se muestra en la figura 39, el alargamiento en la rotura del ejemplo 6 era de aproximadamente 38% con un máximo de resistencia a la tracción de aproximadamente 0,11 MPa. Se calculó que el módulo del ejemplo 6 era de aproximadamente 0,40 MPa.

Ejemplo 7

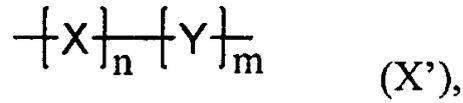
40 El ejemplo 7 se formó mediante la vulcanización del ejemplo 2. El ejemplo 7 se sintetizó de una manera similar según el procedimiento para el ejemplo 6, excepto que el ejemplo 1 fue sustituido por 60,3 g del ejemplo 2. Se determinó que el peso neto del ejemplo 7 era de 68,1 g (rendimiento del 78%).

Los resultados del ensayo de tracción del ejemplo 7 se muestran en la figura 40. La resistencia a la tracción del ejemplo 7 se midió mediante un ensayo de tracción. Tal como se muestra en la figura 40, se determinó que el alargamiento en la rotura del ejemplo 7 era de aproximadamente 25% con un máximo de resistencia a la tracción de aproximadamente 0,07 MPa. Se calculó que el módulo del ejemplo 7 era de aproximadamente 0,45 MPa.

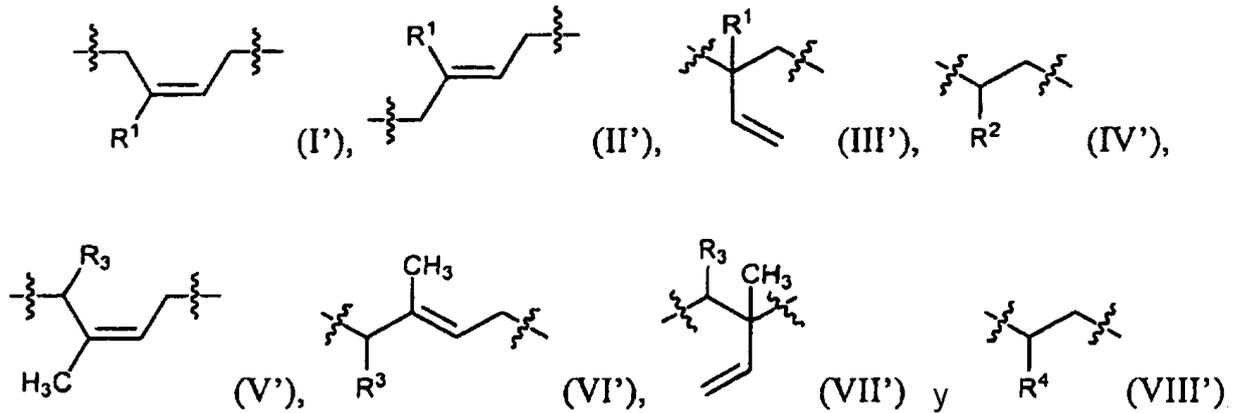
45 Aunque la invención se ha descrito con respecto a un número limitado de realizaciones, las características específicas de una realización no deben atribuirse a otras realizaciones de la invención. Ninguna realización individual es representativa de todos los aspectos de la invención. En algunas realizaciones, las composiciones o los métodos pueden incluir numerosos compuestos o etapas no mencionados en la presente. En otras realizaciones, las composiciones o los métodos no incluyen, o están sustancialmente exentos de cualquier compuesto o etapa no enumerada en la presente. Existen variaciones y modificaciones de las realizaciones descritas. Por último, cualquier número descrito en la presente debe considerarse aproximado, independientemente de si se emplean las palabras "aproximadamente" o "alrededor de" en la descripción del número. Las reivindicaciones adjuntas pretenden cubrir todas estas modificaciones y variaciones para que entren dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

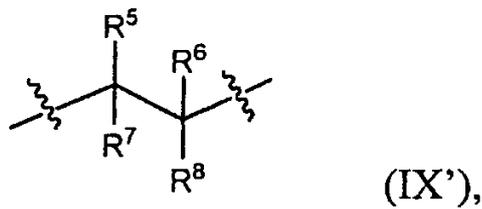
1.- Un polifarneseno que comprende una o más moléculas de polímeros que tienen la fórmula (X'):



5 en la que n es un número entero de 1 a 10.000; m es un número entero de 0 a 10.000; X tiene una o más de las fórmulas (I')-(VIII'):

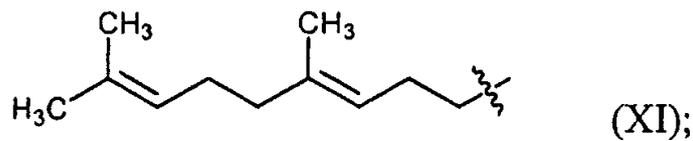


Y tiene la fórmula (IX'):

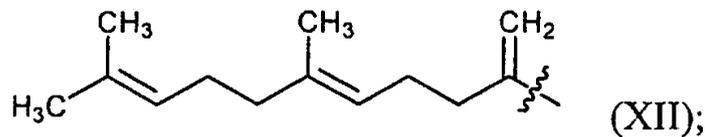


en la que R¹ tiene la fórmula (XI):

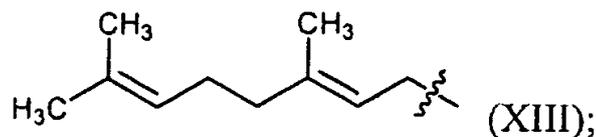
10



R² tiene la fórmula (XII):

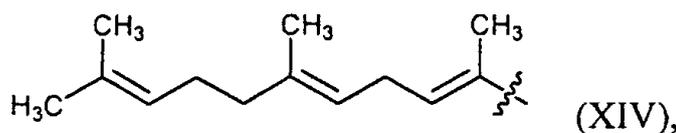


R³ tiene la fórmula (XIII):



15

R⁴ tiene la fórmula (XIV):



- 5 en la que cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es independientemente H, alquilo, cicloalquilo, arilo, cicloalquenilo, alquínilo, heterociclilo, alcoxi, ariloxi, carboxi, alcóxicarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, aciloxi, nitrilo o halógeno, con la condición de que cuando m es 0, la cantidad de la fórmula (I') es como máximo 80% en peso, basado en el peso total del polifarneseno, y que cuando m es 1 o mayor, la proporción del porcentaje molar de X a Y es de 1:4 a 100:1.
- 2.- El polifarneseno de la reivindicación 1, en el que la cantidad de la fórmula (II') es del 5% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno; y/o
- en el que la cantidad de la fórmula (III') es al menos 70% en peso, basado en el peso total del polifarneseno; y/o
- 10 en el que al menos una porción de los dobles enlaces en una o más de las fórmulas (I')-(III'), (V')-(VII'), y (XI)-(XIV) y sus estereoisómeros está hidrogenada.
- 3.- El polifarneseno de la reivindicación 1, en el que m es 0; y X tiene una o más de las fórmulas (I')-(IV').
- 4.- El polifarneseno de la reivindicación 1, en el que m es 0; y X tiene una o más de las fórmulas (V')-(VIII'),
- 15 en el que la cantidad total de las fórmulas (V') y (VI') es opcionalmente del 1% en peso al 99% en peso, basado en el peso total de polifarneseno, o
- en el que la cantidad de la fórmula (VII') es opcionalmente del 1% en peso al 99% en peso, basado en el peso total de polifarneseno.
- 5.- El polifarneseno de la reivindicación 1 ó 2, en el que m es de 1 a 100.000; y cada uno de R^5 , R^6 , R^7 y R^8 es H; o
- en el que m es de 1 a 100.000; R^5 es arilo, preferiblemente fenilo; y cada uno de R^6 , R^7 y R^8 es H.
- 20 6.- El polifarneseno de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 5, en el que m es de 1 a 100.000, y el polifarneseno es un interpolímero del farneseno aleatorio; o
- en el que m es de 1 a 100.000, y el polifarneseno es un interpolímero en bloque del farneseno, opcionalmente en el que el interpolímero en bloque del farneseno comprende un bloque que comprende X y dos bloques que comprenden Y, y en el que el bloque que comprende X está entre los dos bloques que comprenden Y.
- 25 7.- El polifarneseno de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el P_m del polifarneseno es mayor que 60.000 daltons, o en el que la T_g del polifarneseno es menor que -60 °C; y/o
- en el que la suma de m y n es mayor que 300.
- 8.- Un polifarneseno, que puede obtenerse mediante la polimerización de un β -farneseno en presencia de un catalizador, en el que la cantidad de *cis*-1,4-microestructura en el polifarneseno es como máximo 80% en peso, basado en el peso total del polifarneseno; o
- 30 que puede obtenerse mediante la polimerización de un α -farneseno en presencia de un catalizador, en el que la cantidad de *cis*-1,4-microestructura en el polifarneseno es del 1% en peso al 99% en peso, basado en el peso total del polifarneseno; o
- que puede obtenerse mediante:
- 35 (a) la polimerización de un farneseno en presencia de un catalizador para formar un polifarneseno insaturado; y
- (b) la hidrogenación de al menos una porción de los dobles enlaces en el polifarneseno insaturado en presencia de un reactivo de hidrogenación, opcionalmente en el que el reactivo de hidrogenación es hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación, preferiblemente Pd al 10%/C.
- 9.- El polifarneseno de la reivindicación 8, en el que el farneseno se copolimeriza con un monómero de vinilo, preferiblemente estireno, para formar un interpolímero del farneseno; y/o
- 40 en el que el farneseno es preparado por un microorganismo; y/o
- en el que el farneseno se deriva de un monosacárido o de un disacárido; y/o
- en el que el catalizador comprende un reactivo de organolitio, opcionalmente en el que el catalizador comprende

además 1,2-bis(dimetilamino)etano y/o el reactivo de organolitio es *n*-butil-litio o *sec*-butil-litio.

10.- Un método para fabricar un polifarneseno, que comprende copolimerizar un farneseno y al menos un monómero de vinilo en presencia de un catalizador, en el que la proporción del porcentaje molar del farneseno al monómero de vinilo es de 1:4 a 100:1; o que comprende:

5 (a) fabricar un farneseno a partir de un monosacárido o de un disacárido por un microorganismo; y

(b) copolimerizar el farneseno y al menos un monómero de vinilo en presencia de un catalizador, opcionalmente en el que la proporción del porcentaje molar del farneseno al monómero de vinilo es de 1:4 a 100:1.

11.- El método de la reivindicación 10, en el que al menos un monómero de vinilo no comprende un terpeno; o

10 en el que dicho al menos un monómero de vinilo es etileno, una α -olefina, o un haluro de vinilo, éter vinílico, acrilonitrilo, éster acrílico, éster metacrílico, acrilamida o metacrilamida sustituidos o no sustituidos, o sus combinaciones; o

en el que dicho al menos un monómero de vinilo es estireno.

12.- El método de la reivindicación 10 u 11, en el que el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de Kaminsky, un catalizador de metaloceno, un reactivo de organilitio, o sus combinaciones; o

15 en el que el catalizador es un reactivo de organolitio, opcionalmente en el que el catalizador comprende además 1,2-bis(dimetilamino)etano y/o el reactivo de organolitio es *n*-butil-litio o *sec*-butil-litio.

13.- Un polifarneseno que puede obtenerse mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 10-12.

20 14.- Una composición de polímeros que comprende el polifarneseno de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y 13; y al menos un aditivo, opcionalmente en el que el aditivo es una carga, un iniciador del injerto, un agente de pegajosidad, un agente de deslizamiento, un agente antibloqueo, un plastificante, un antioxidante, un agente de soplado, un activador del agente de soplado, un estabilizante de UV, un captador de ácidos, un colorante o un pigmento, un coagente, un lubricante, un agente antivaho, un adyuvante del flujo, un adyuvante del procesamiento, un adyuvante de la extrusión, un agente acoplante, un agente reticulante, un agente para el control de la estabilidad, un agente nucleante, un tensioactivo, un piroretardante, un agente antiestático, o sus combinaciones.

25 15.- La composición de polímeros de la reivindicación 14, que comprende además un segundo polímero, opcionalmente en el que la proporción de polifarneseno al segundo polímero es de 1:99 a 99:1, opcionalmente además en el que el segundo polímero es una poliolefina, un poliuretano, un poliéster, una poliamida, un polímero estirénico, una resina fenólica, un poliacrilato, un polimetacrilato, o sus combinaciones.

30 16.- Un artículo que comprende el polifarneseno de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y 13 o la composición de polímeros de la reivindicación 14 ó 15, opcionalmente en el que el artículo es un artículo moldeado, una película, una lámina o una espuma, opcionalmente además en el que el artículo moldeado se selecciona de juguetes, empuñaduras, mangos de tacto suave, tiras de goma de parachoques, suelos, esterillas para automóviles, ruedas, ruedecillas, pies para muebles y electrodomésticos, etiquetas identificativas, sellos, juntas tales como juntas estáticas y dinámicas, puertas para automóviles, fajas de parachoques, componentes de parrillas, paneles oscilantes, mangueras, revestimientos, suministros de oficina, sellos, forros, diafragmas, tubos, tapas, tapones, puntas de émbolos, sistemas de transporte, utensilios de cocina, zapatos, cámaras de aire para zapatos, y suelas de zapatos.

35

Figura 1

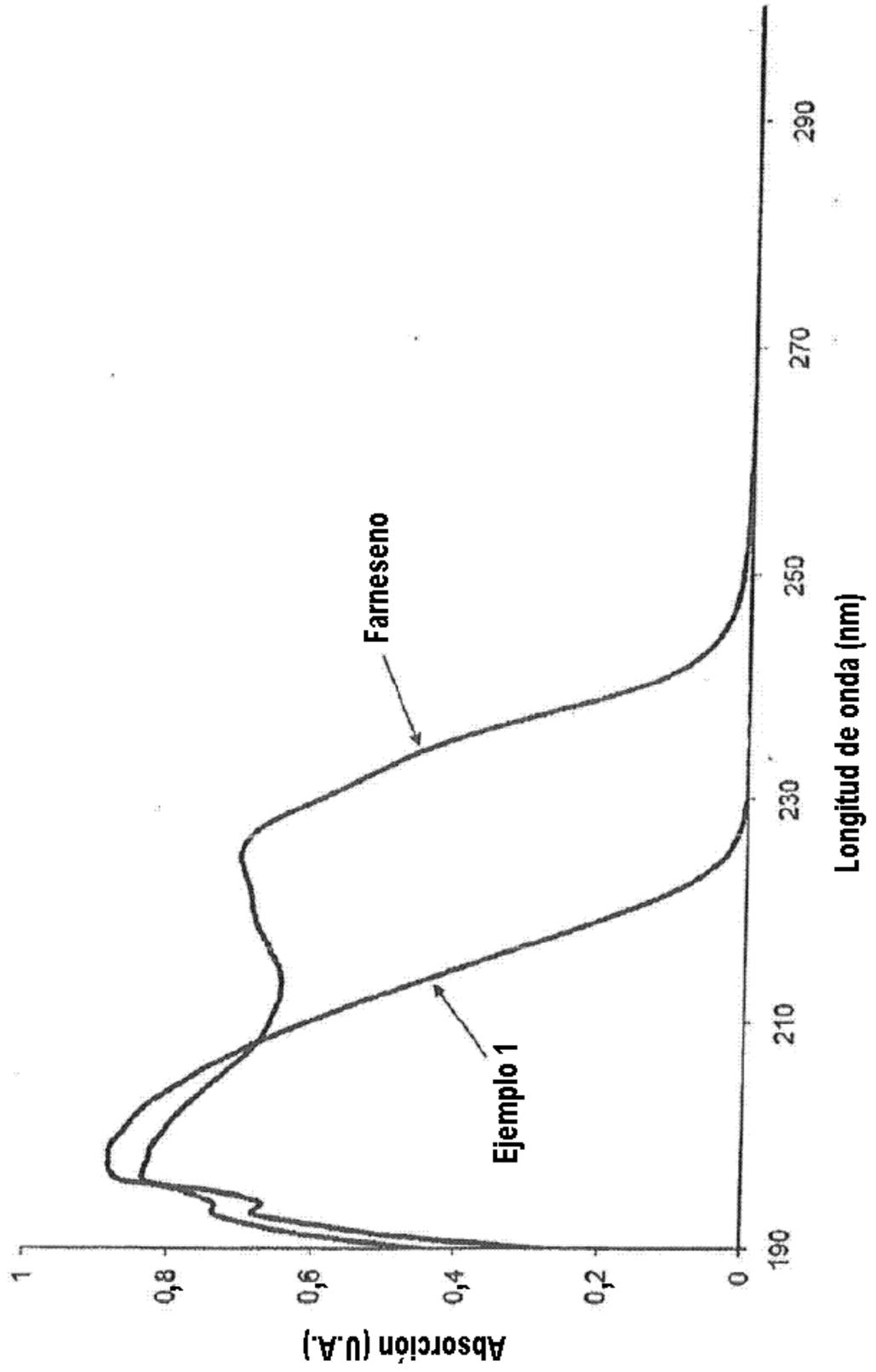


Figura 2

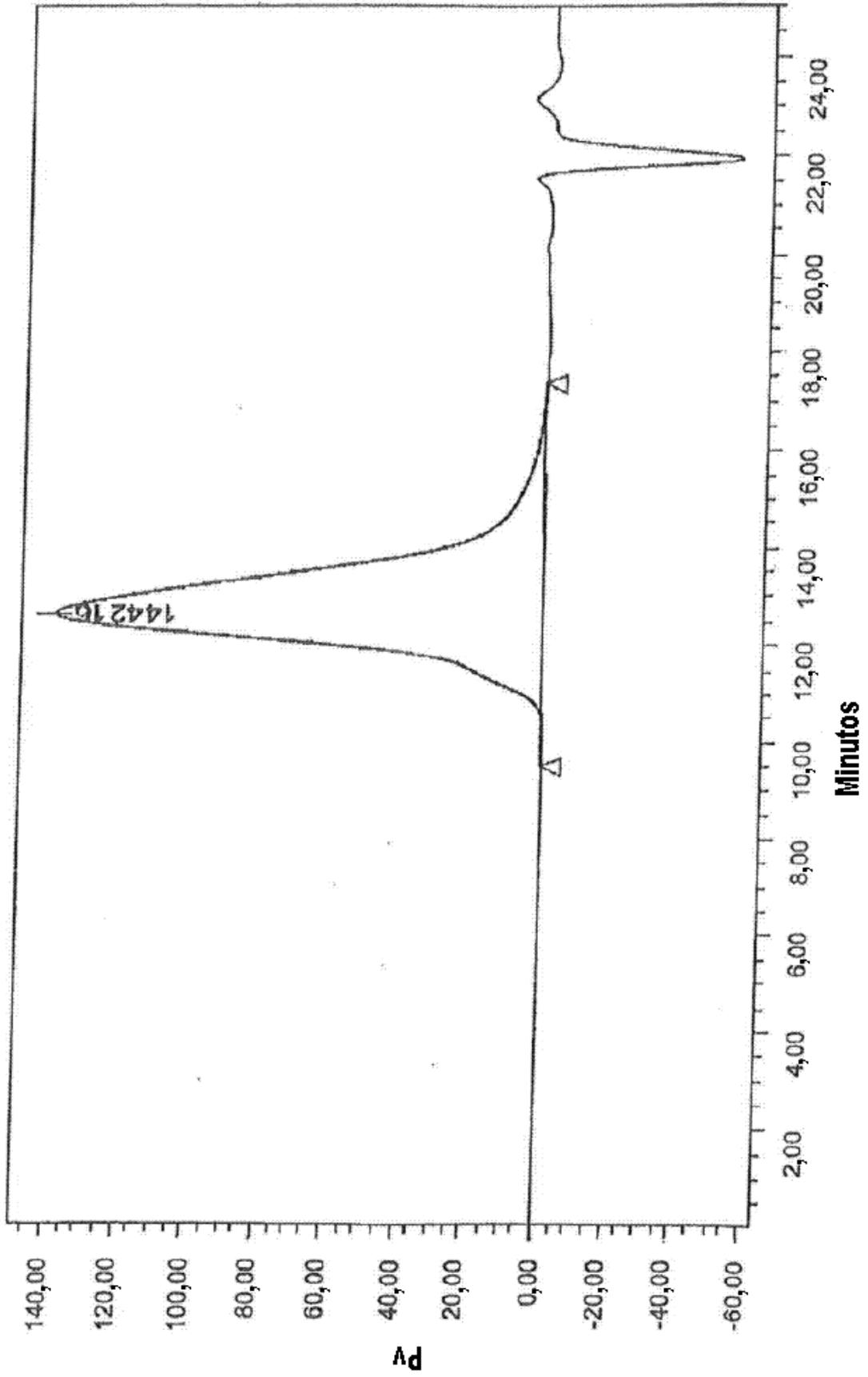


Figura 3

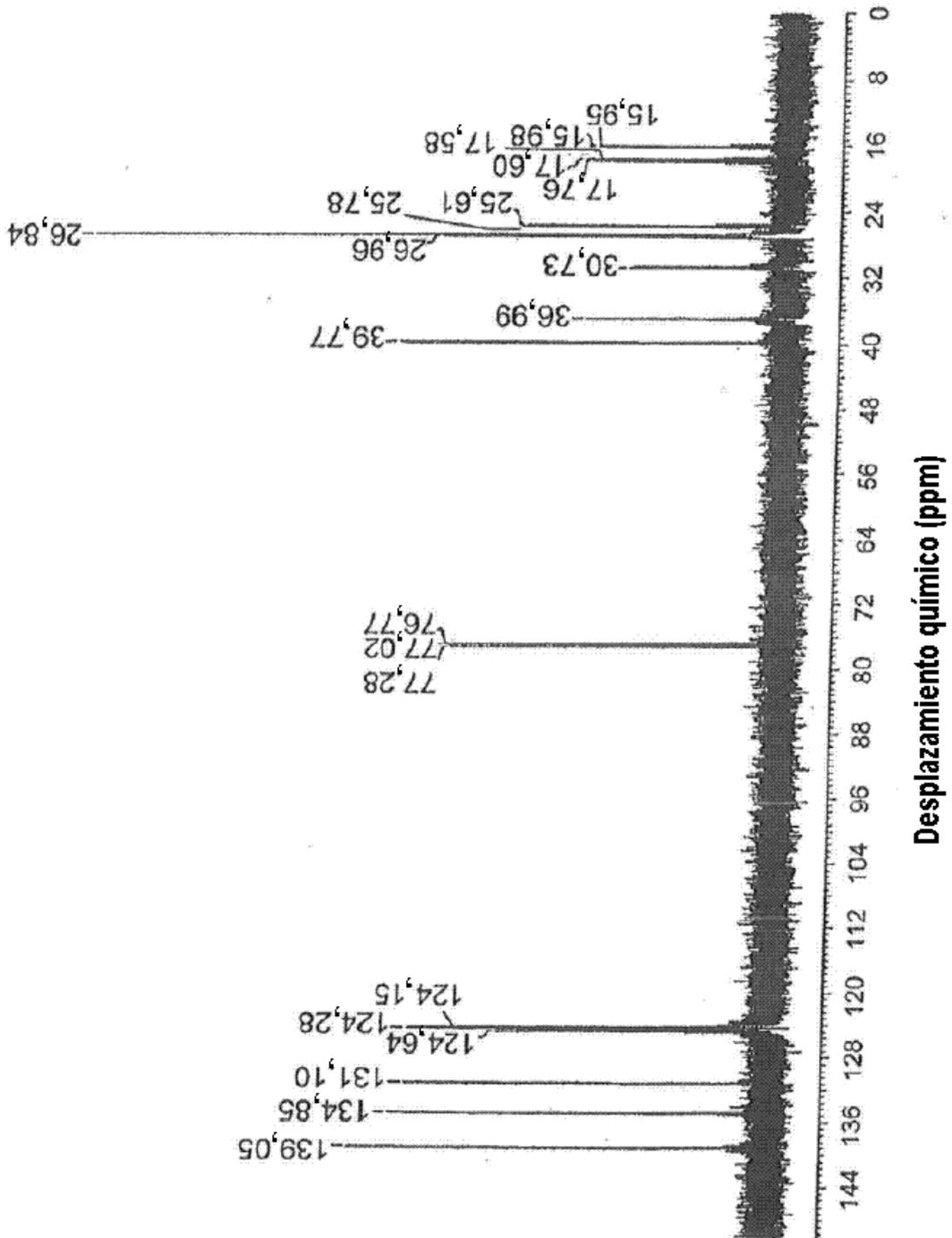


Figura 4

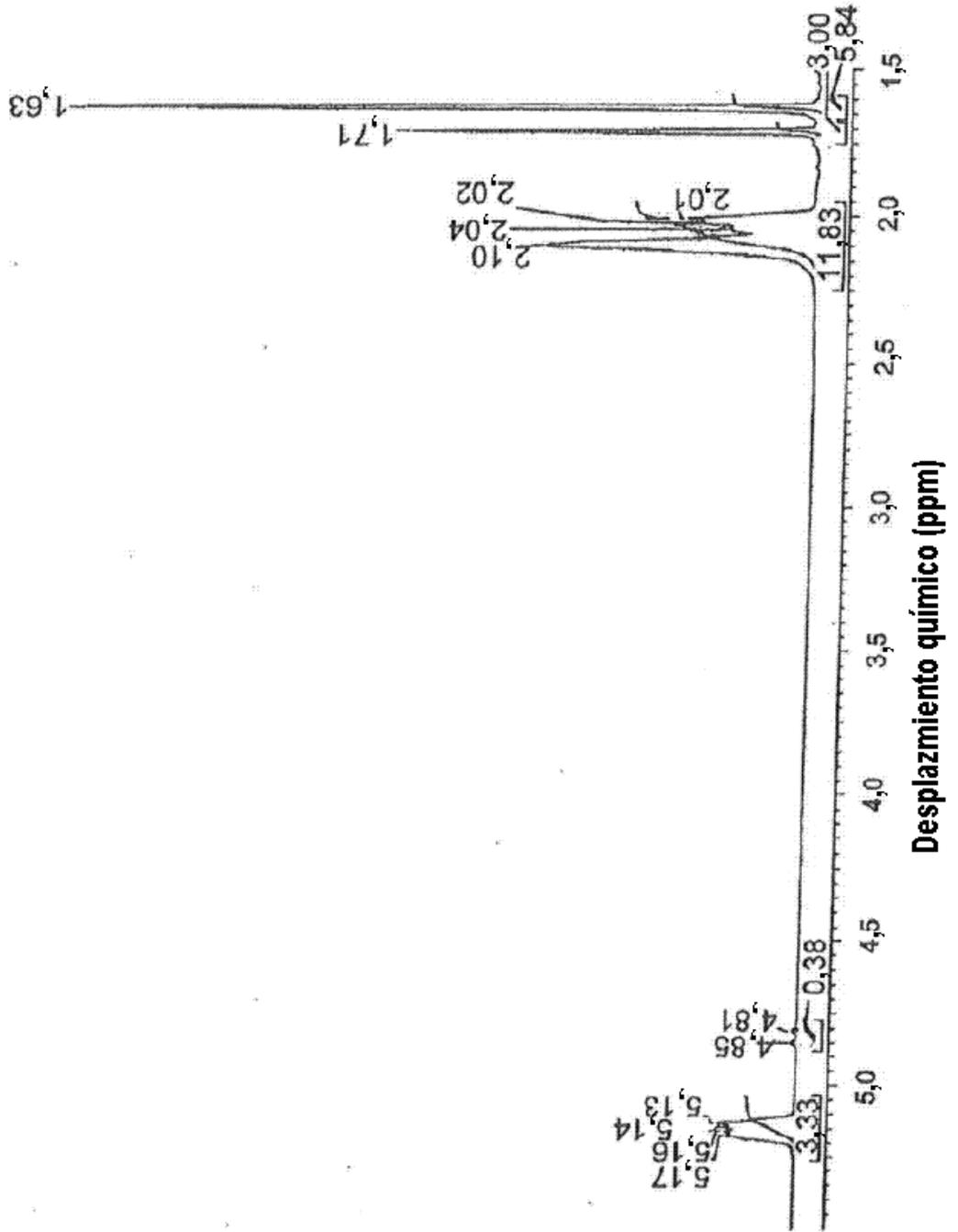


Figura 5

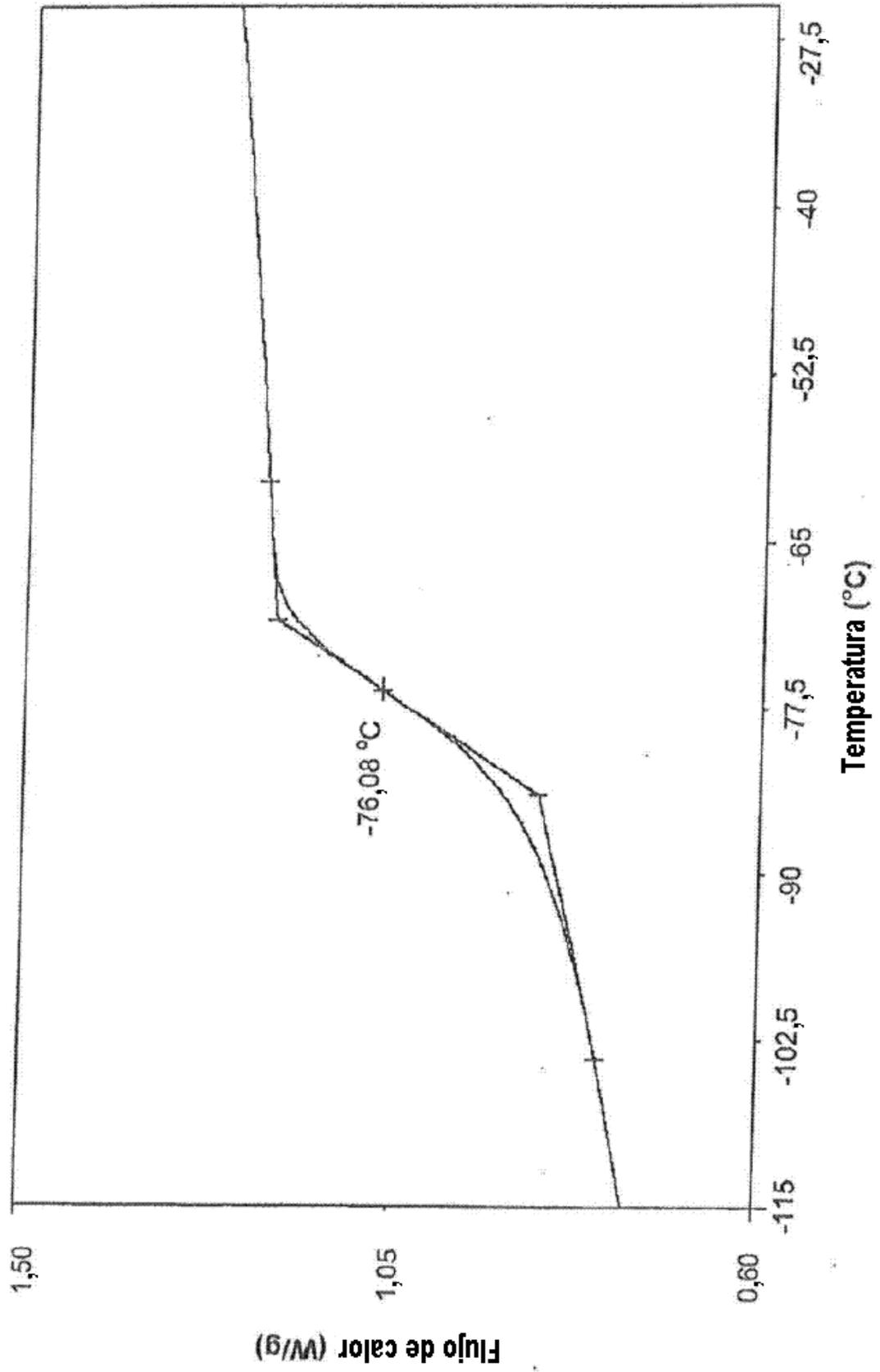


Figura 6

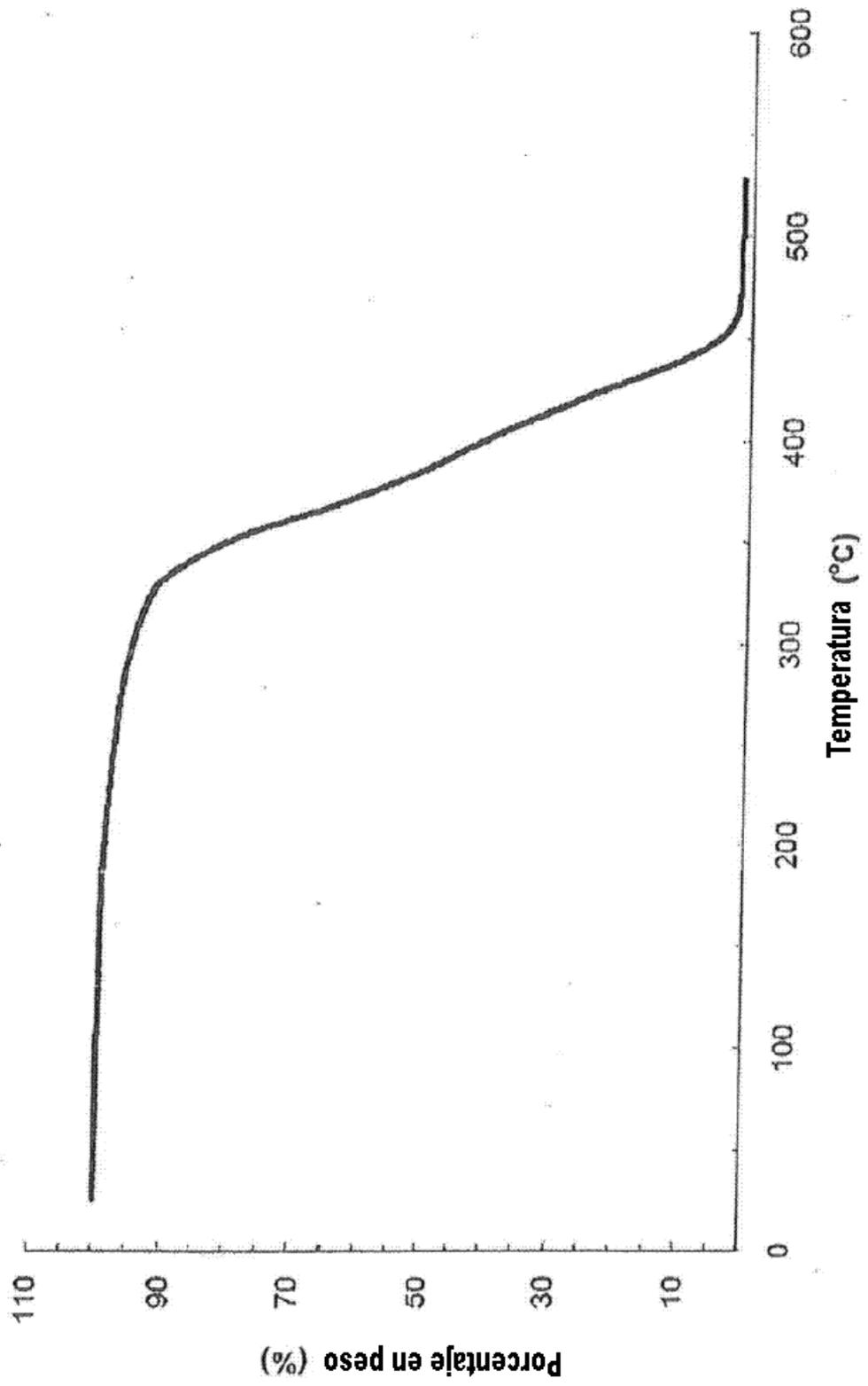


Figura 7

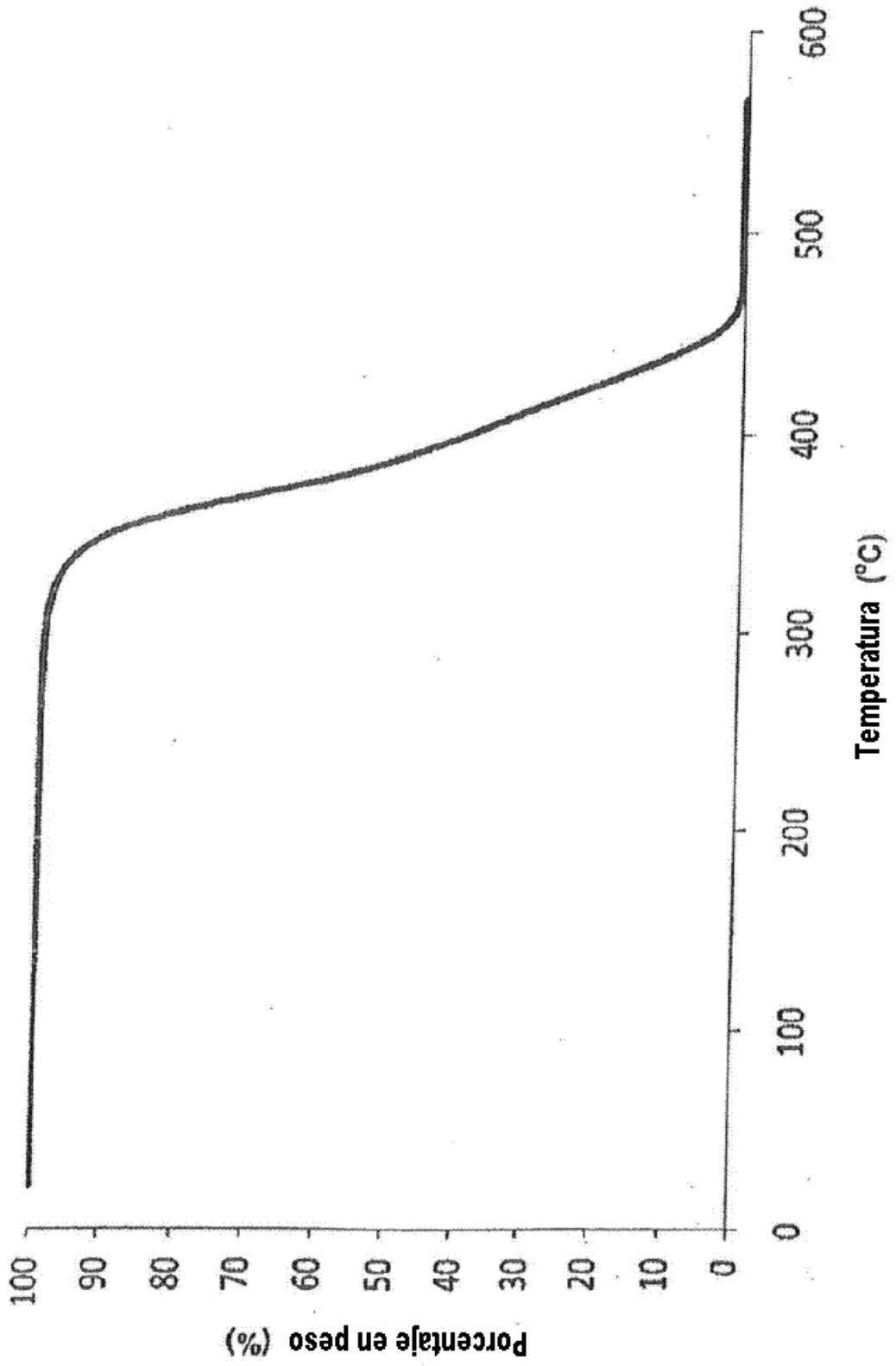


Figura 8

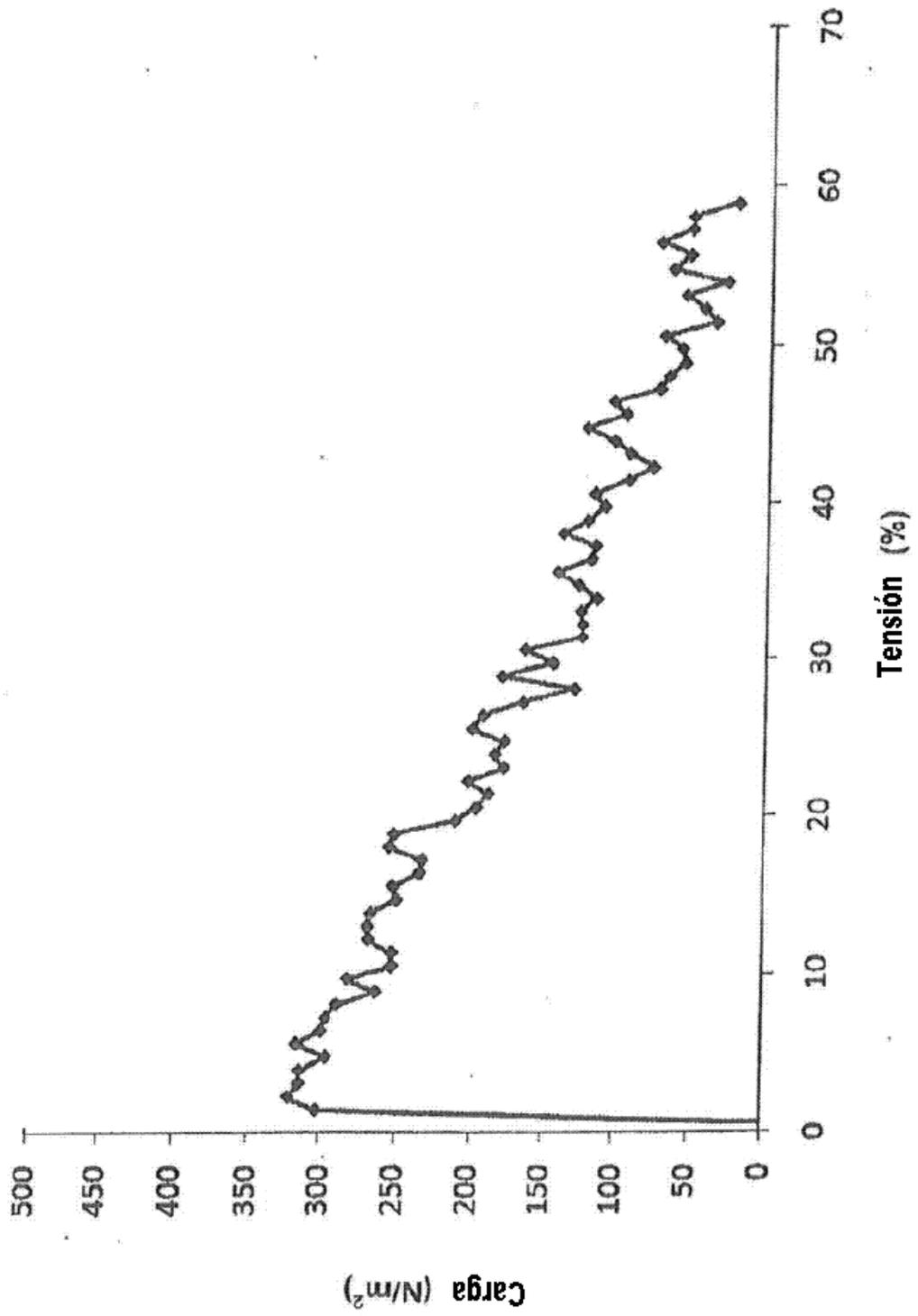


Figura 9

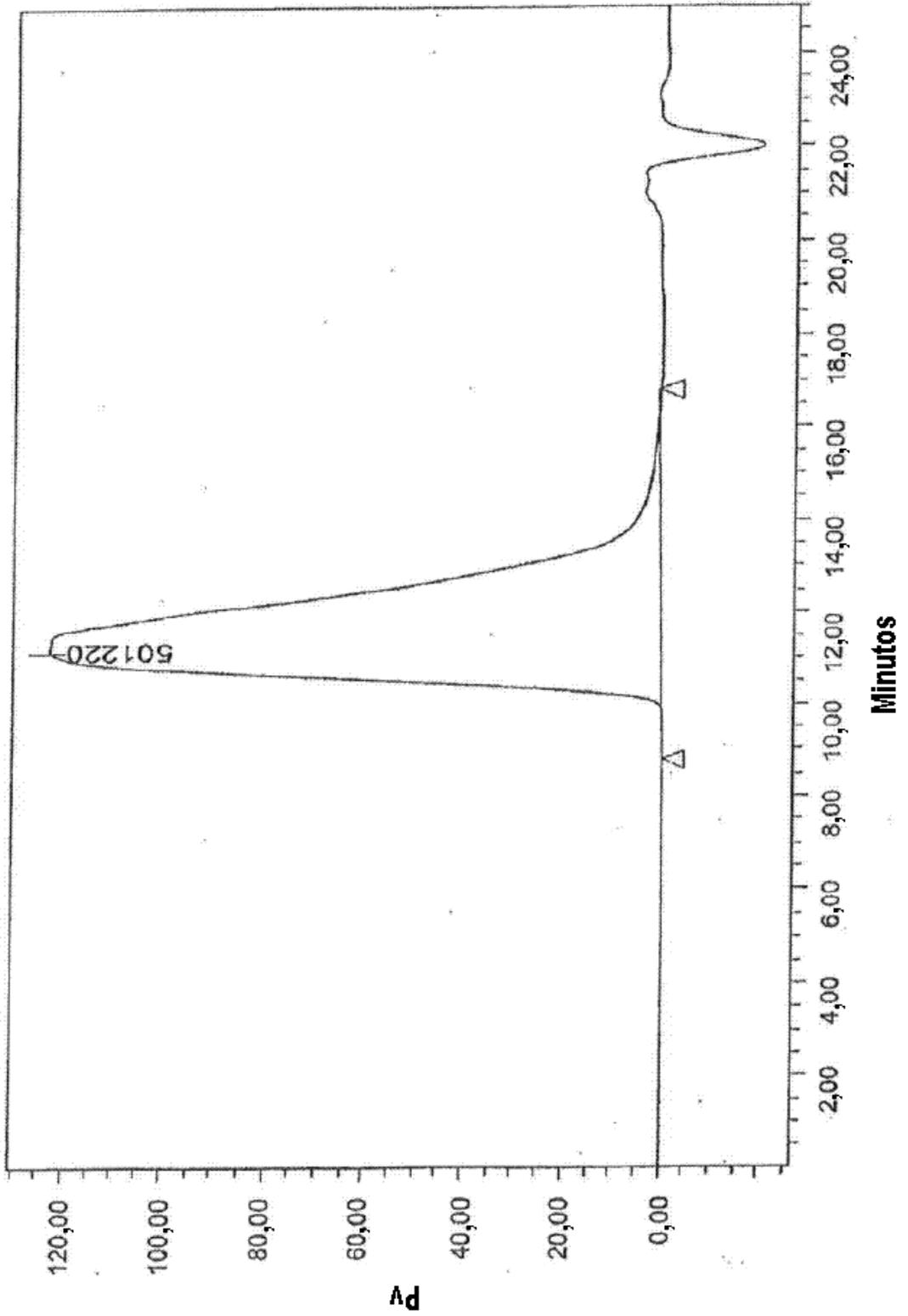


Figura 10

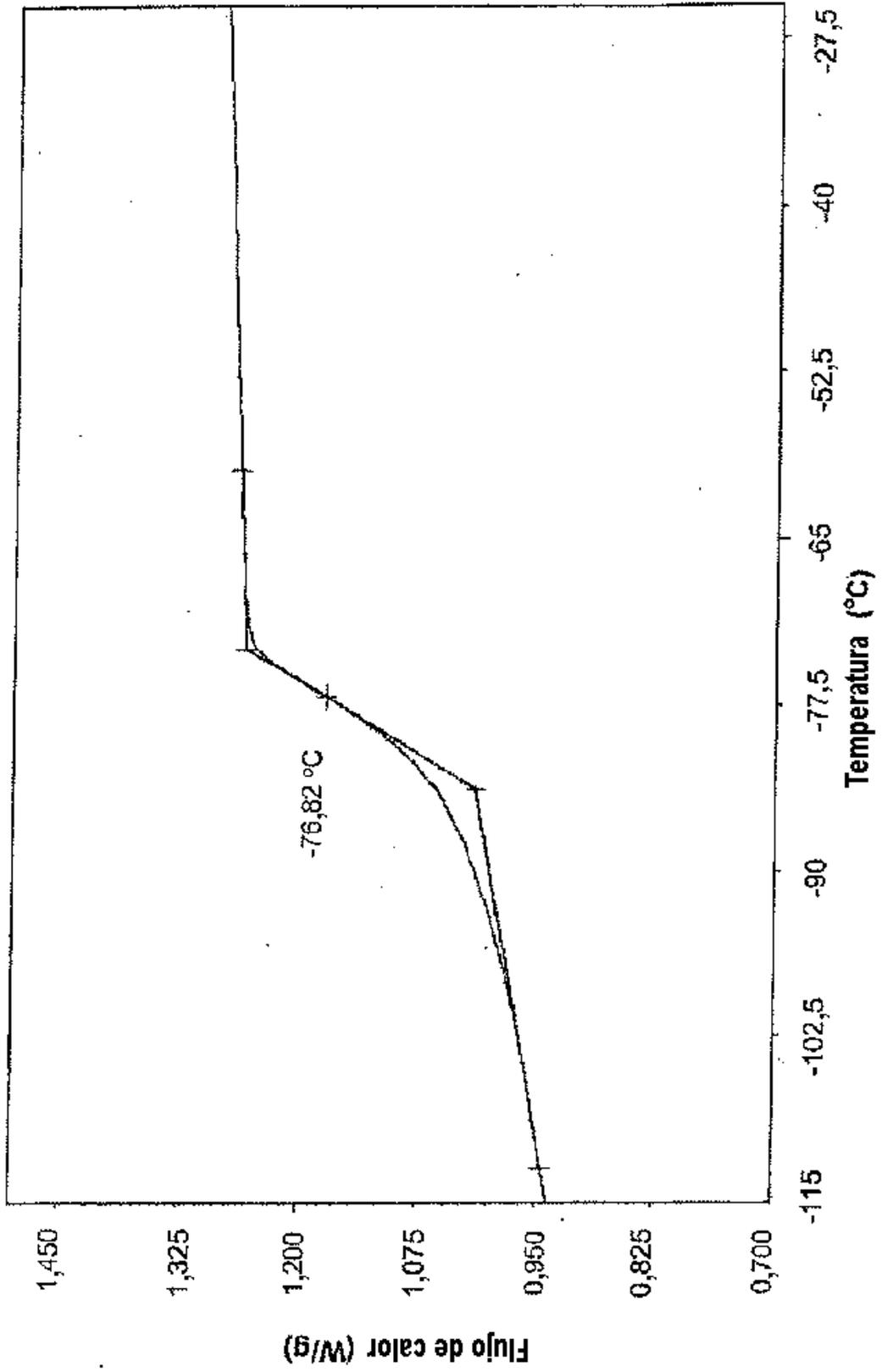


Figura 11

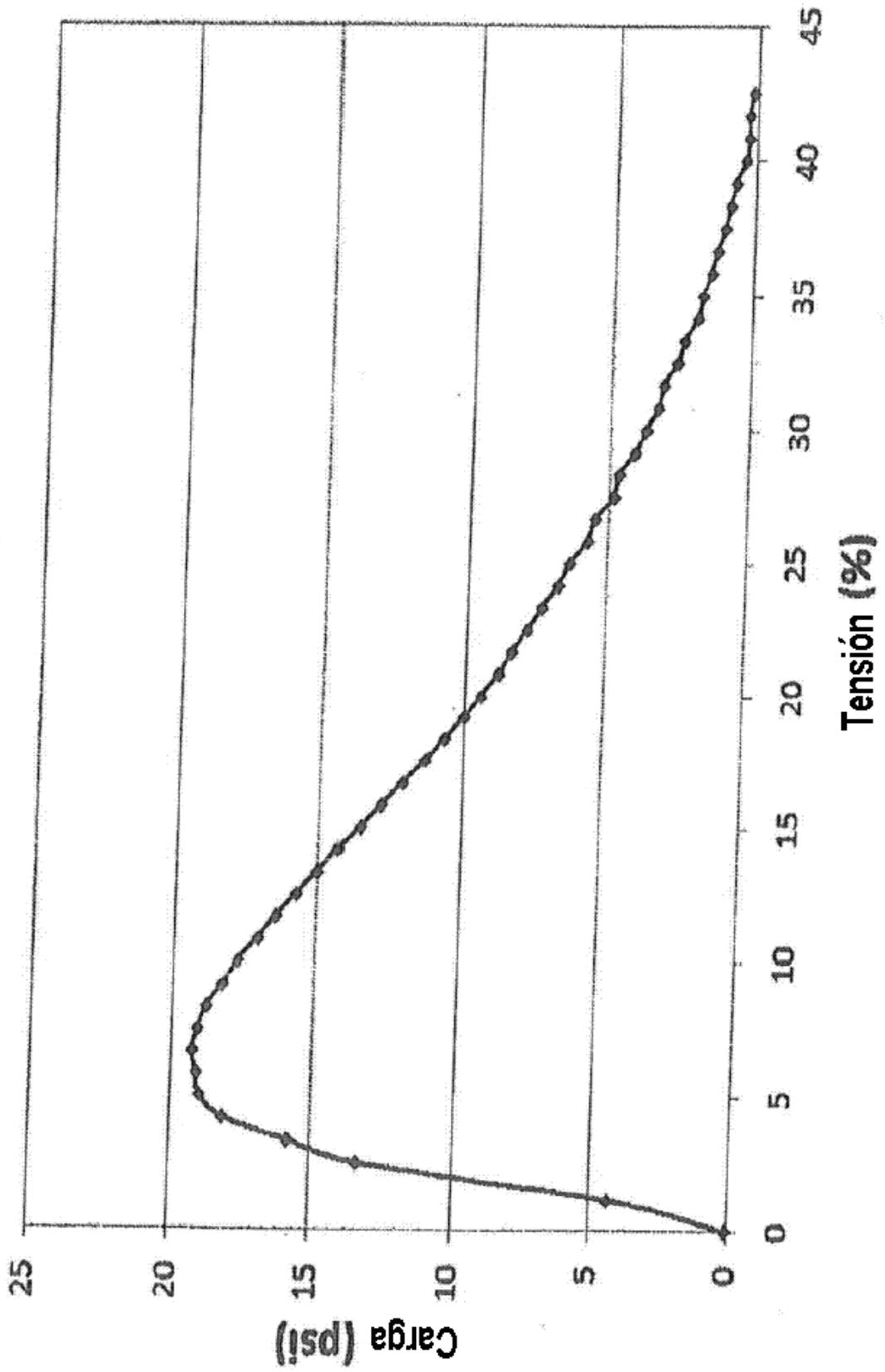


Figura 12

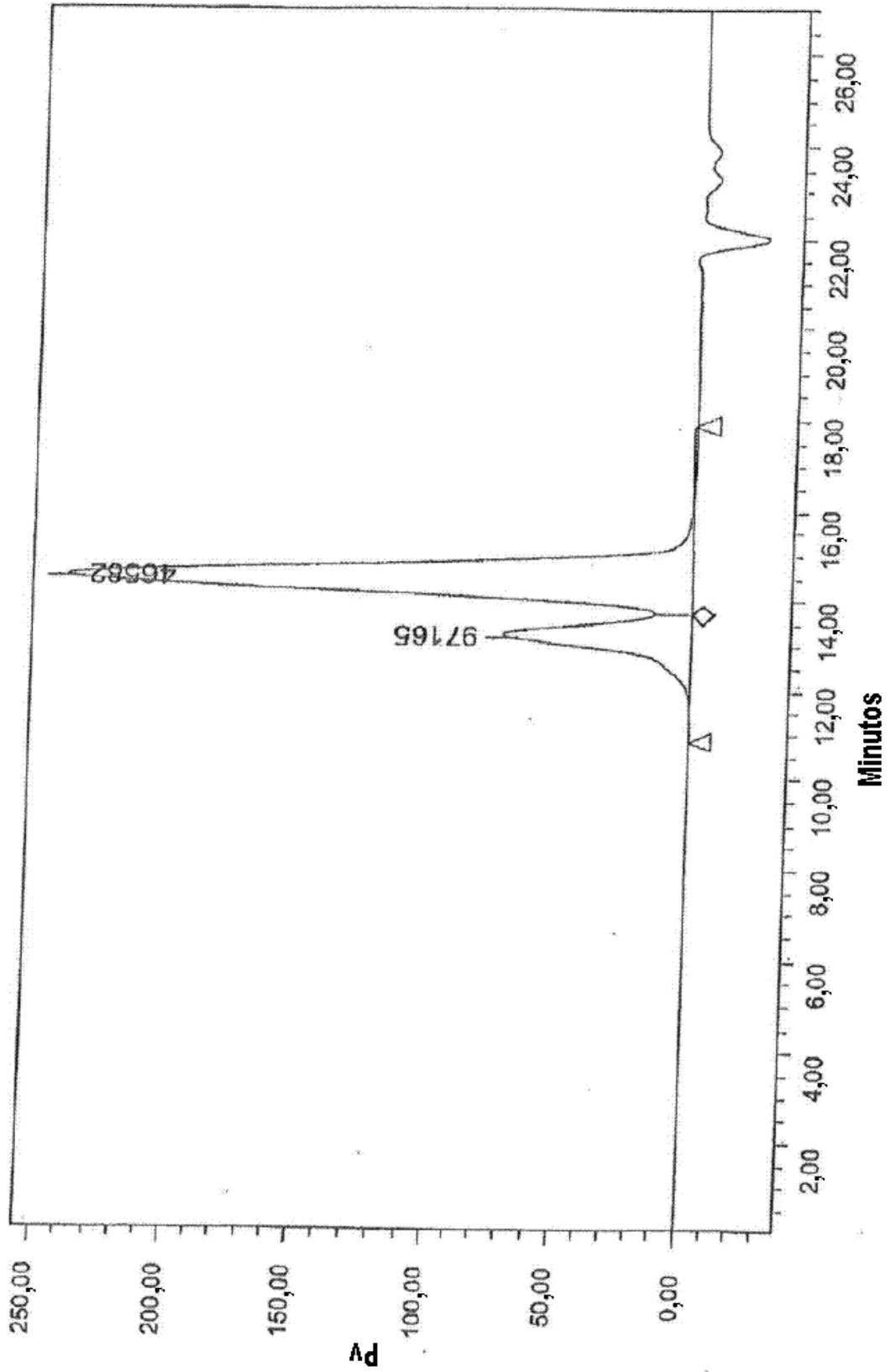


Figura 13

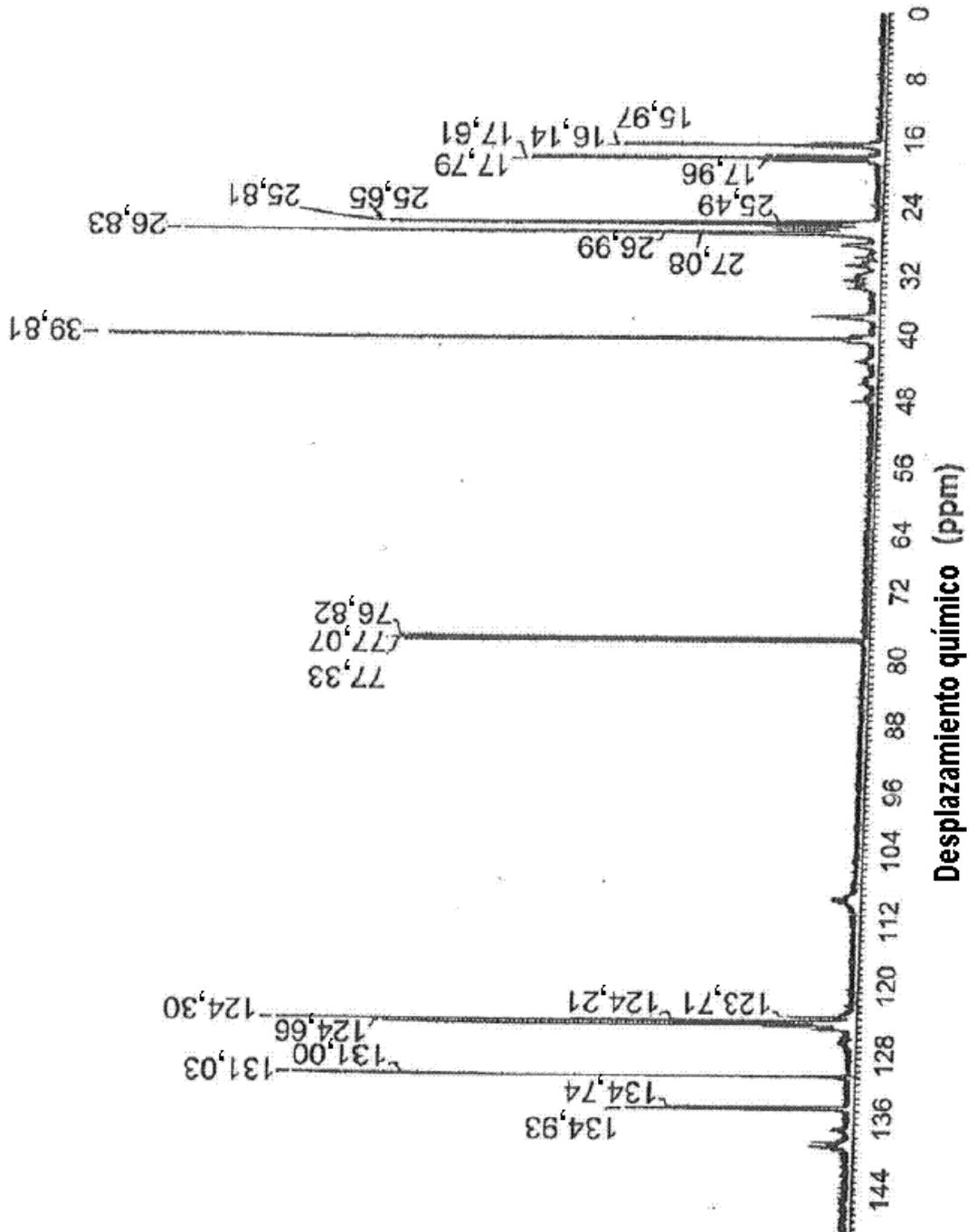


Figura 14

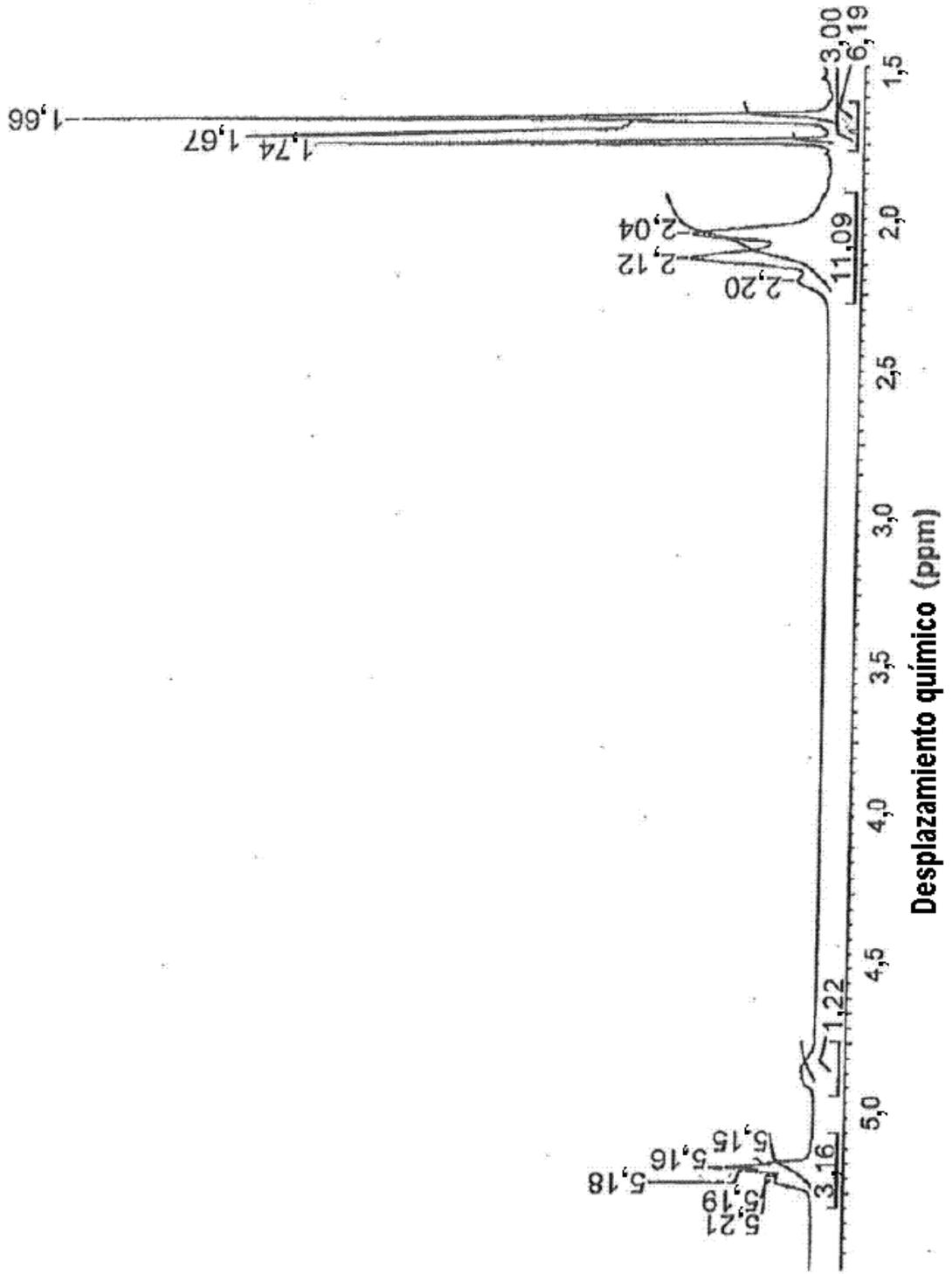


Figura 15

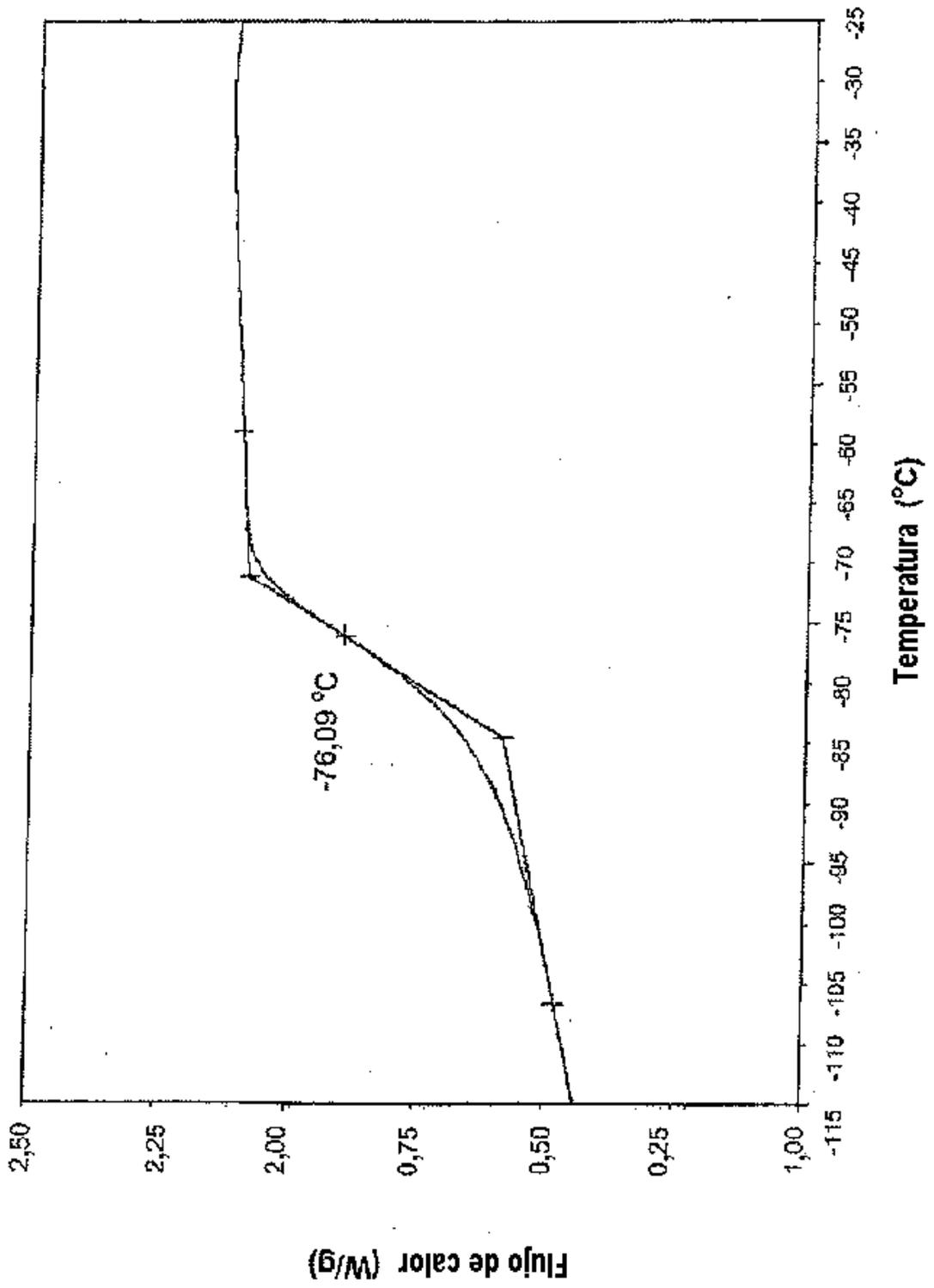


Figura 16

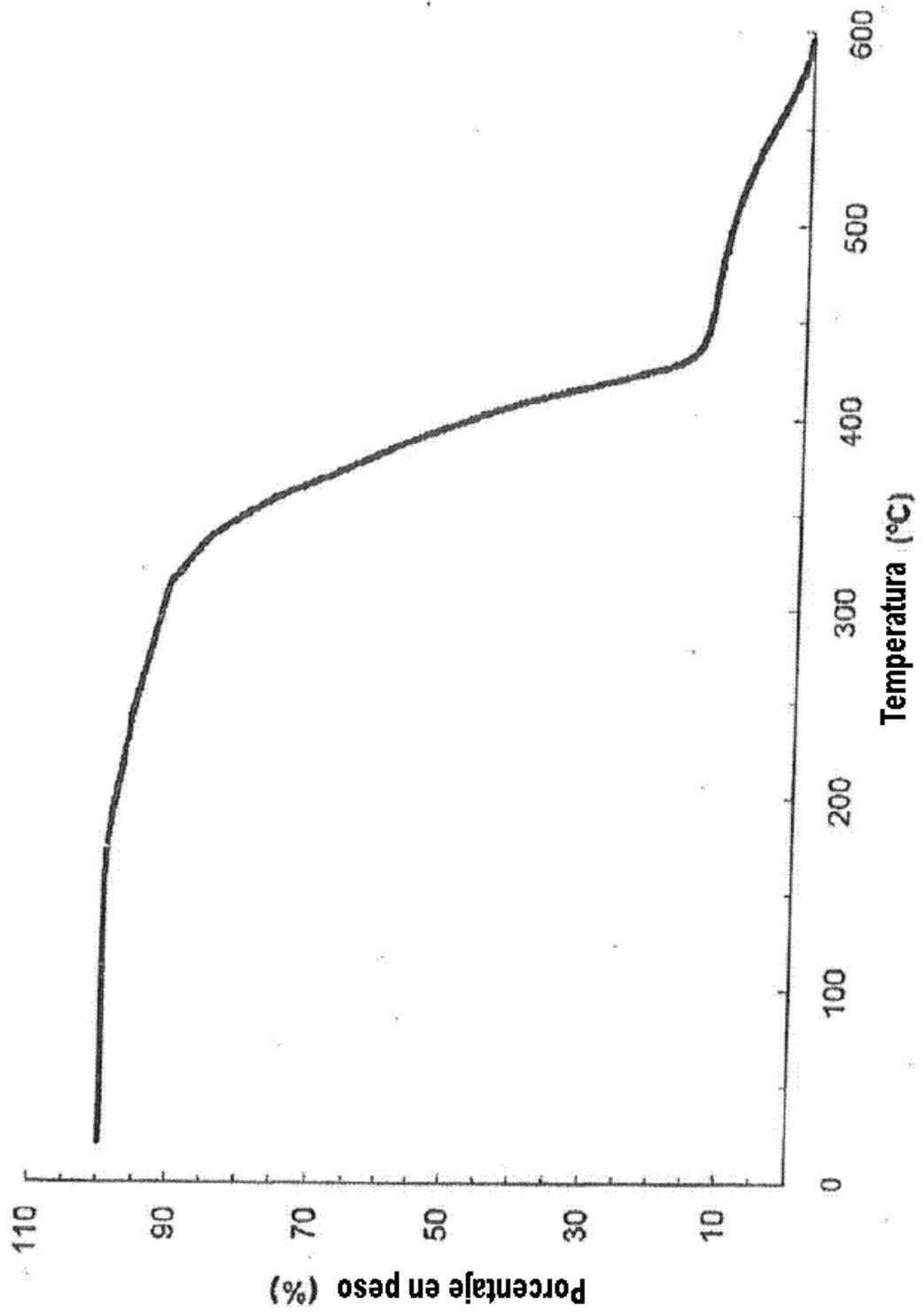


Figura 17

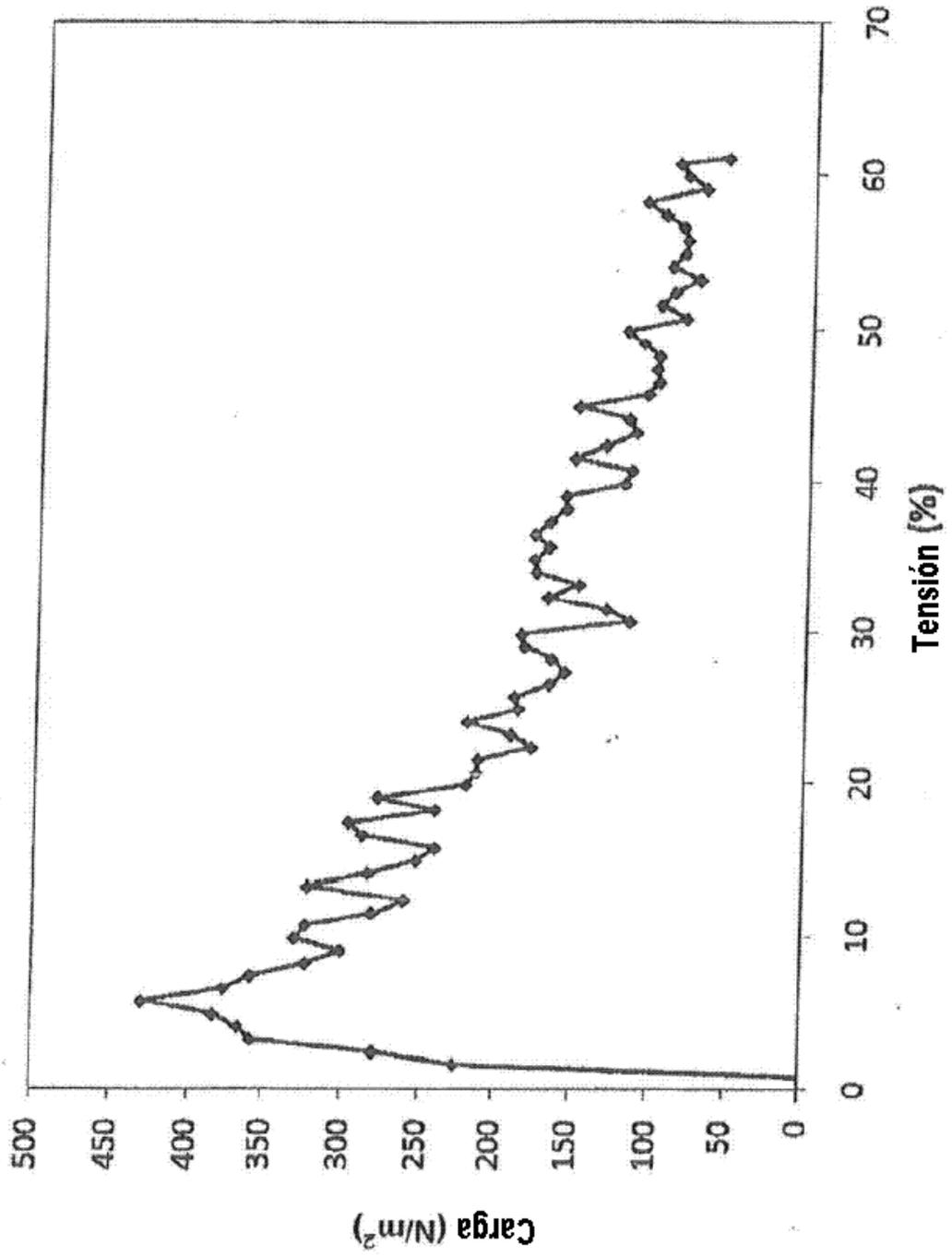


Figura 18

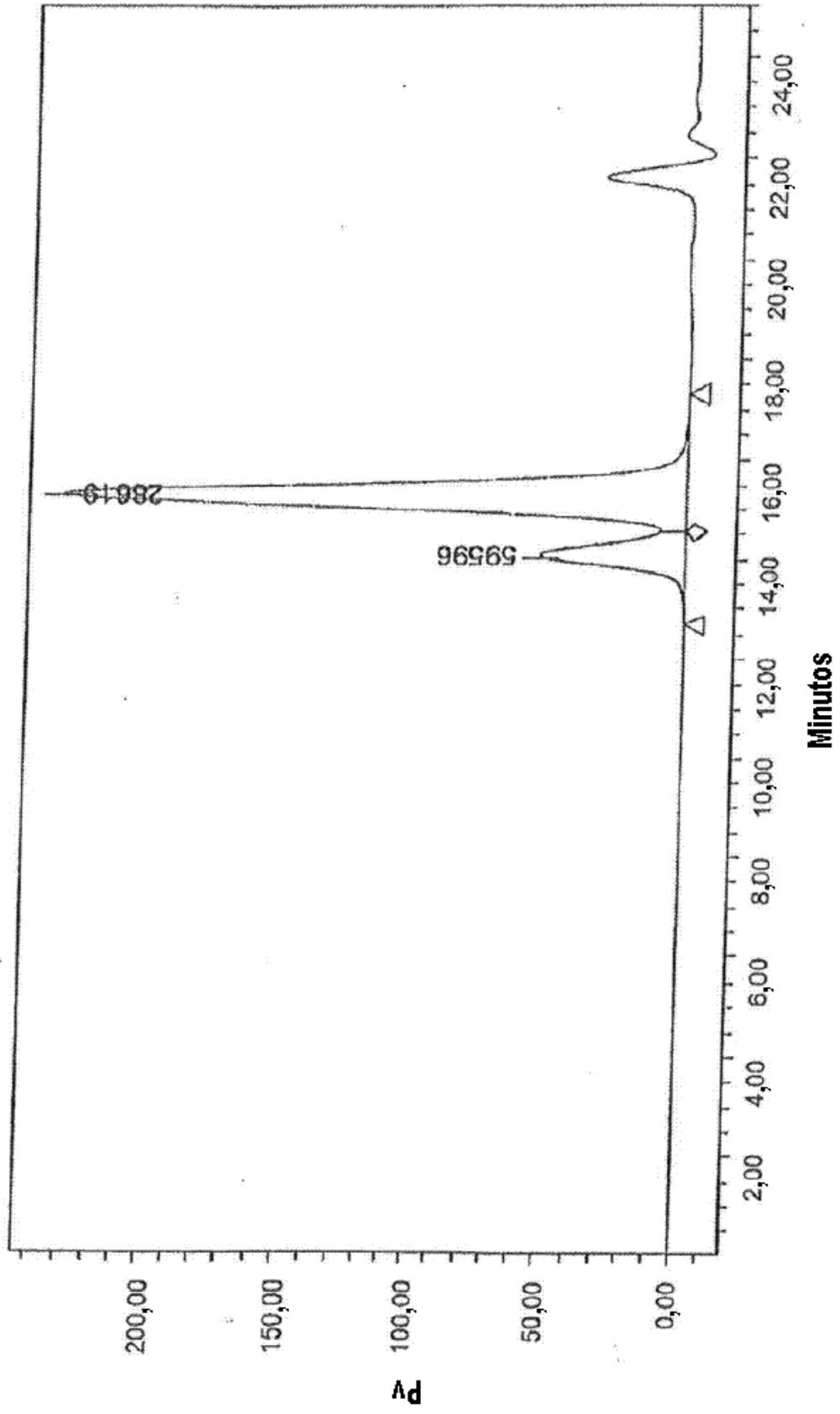


Figura 19

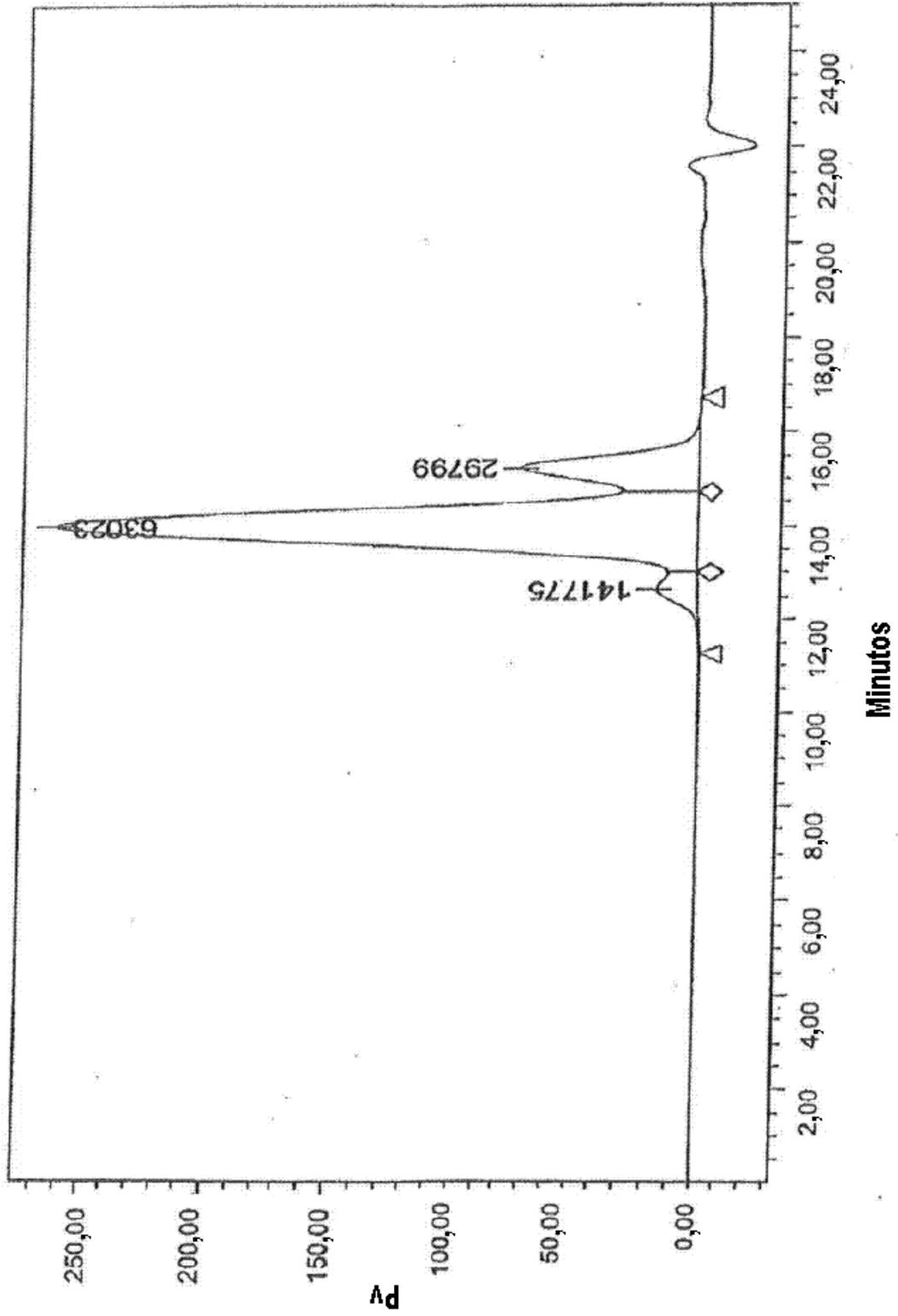


Figura 20

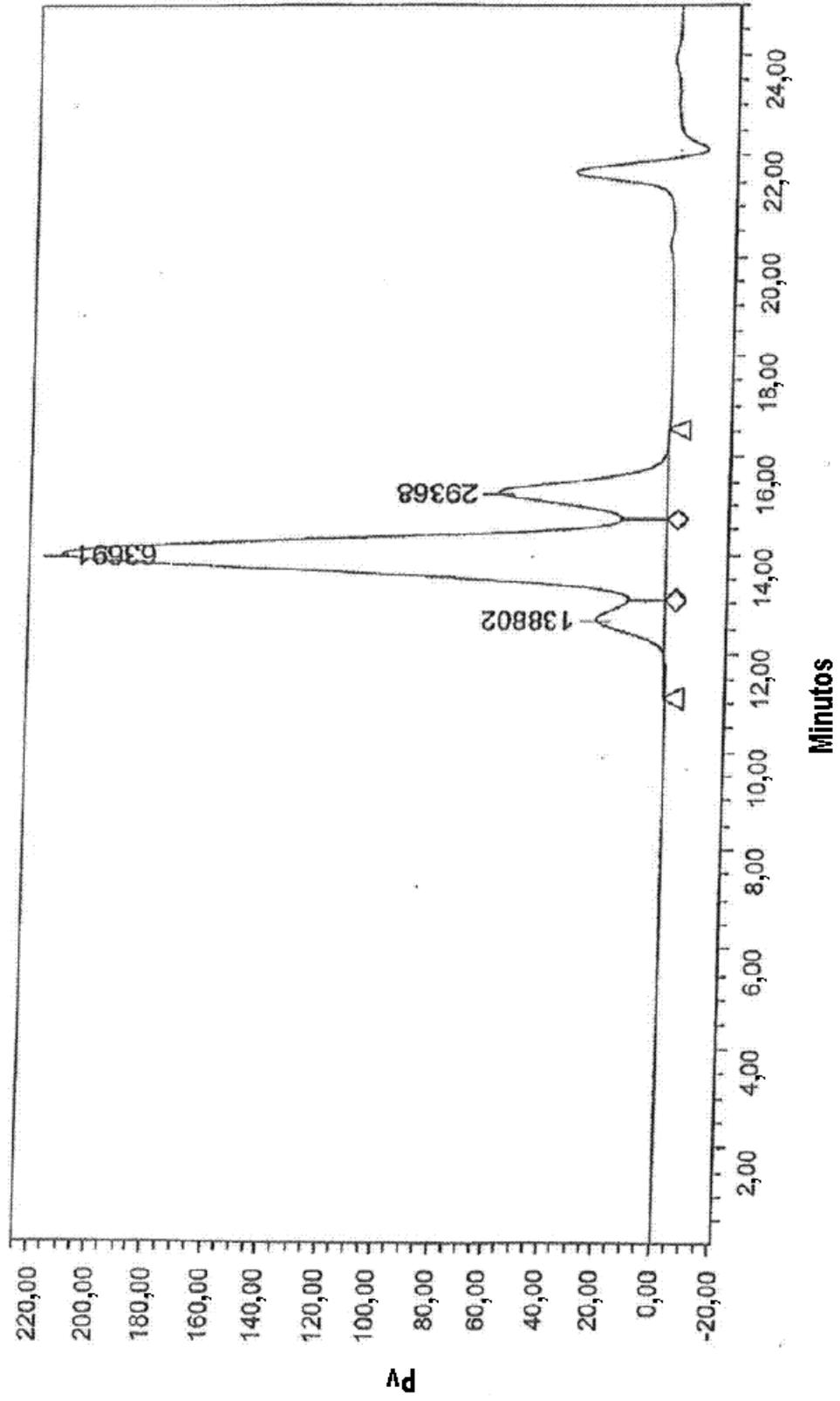


Figura 21

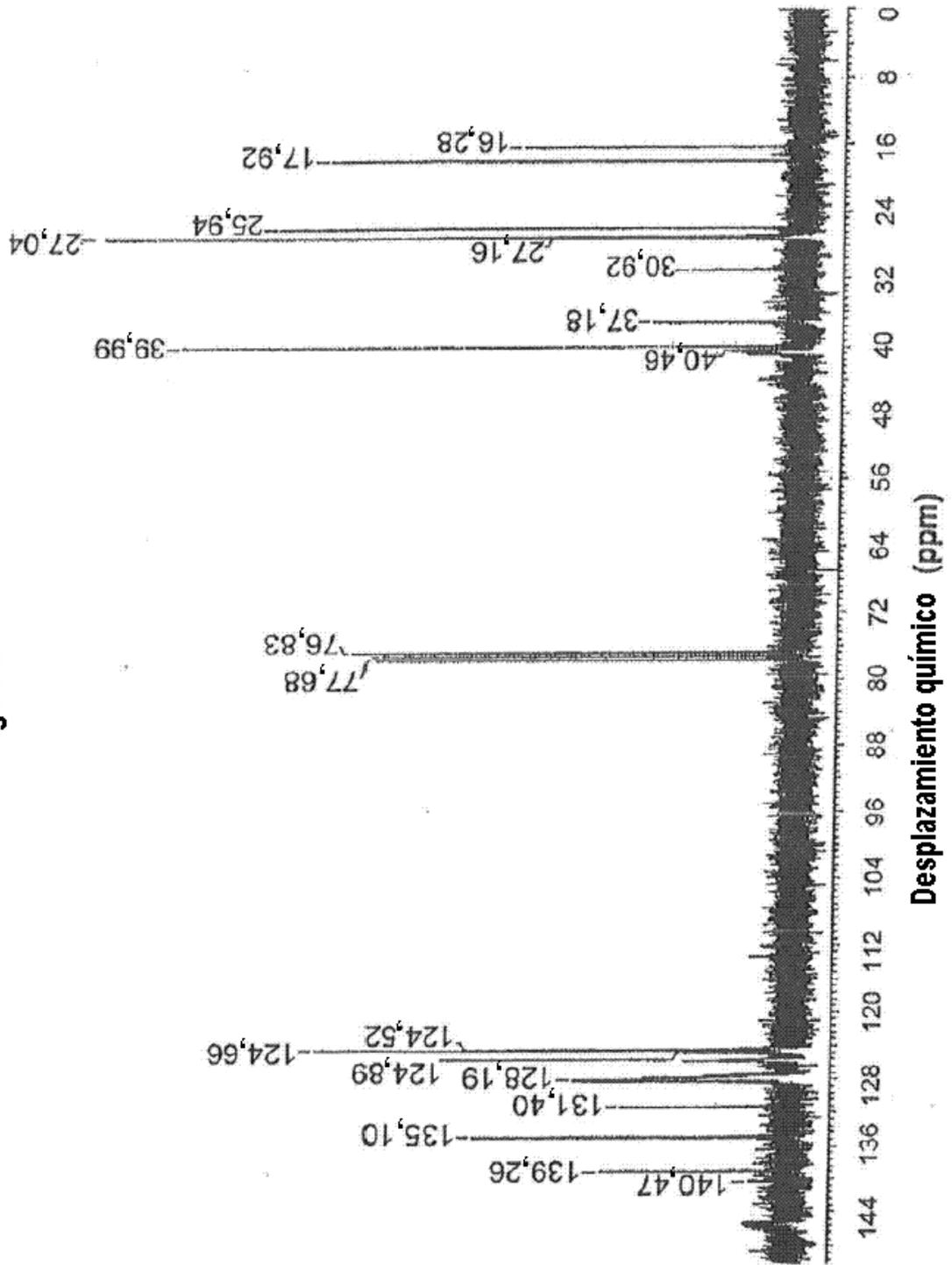


Figura 22

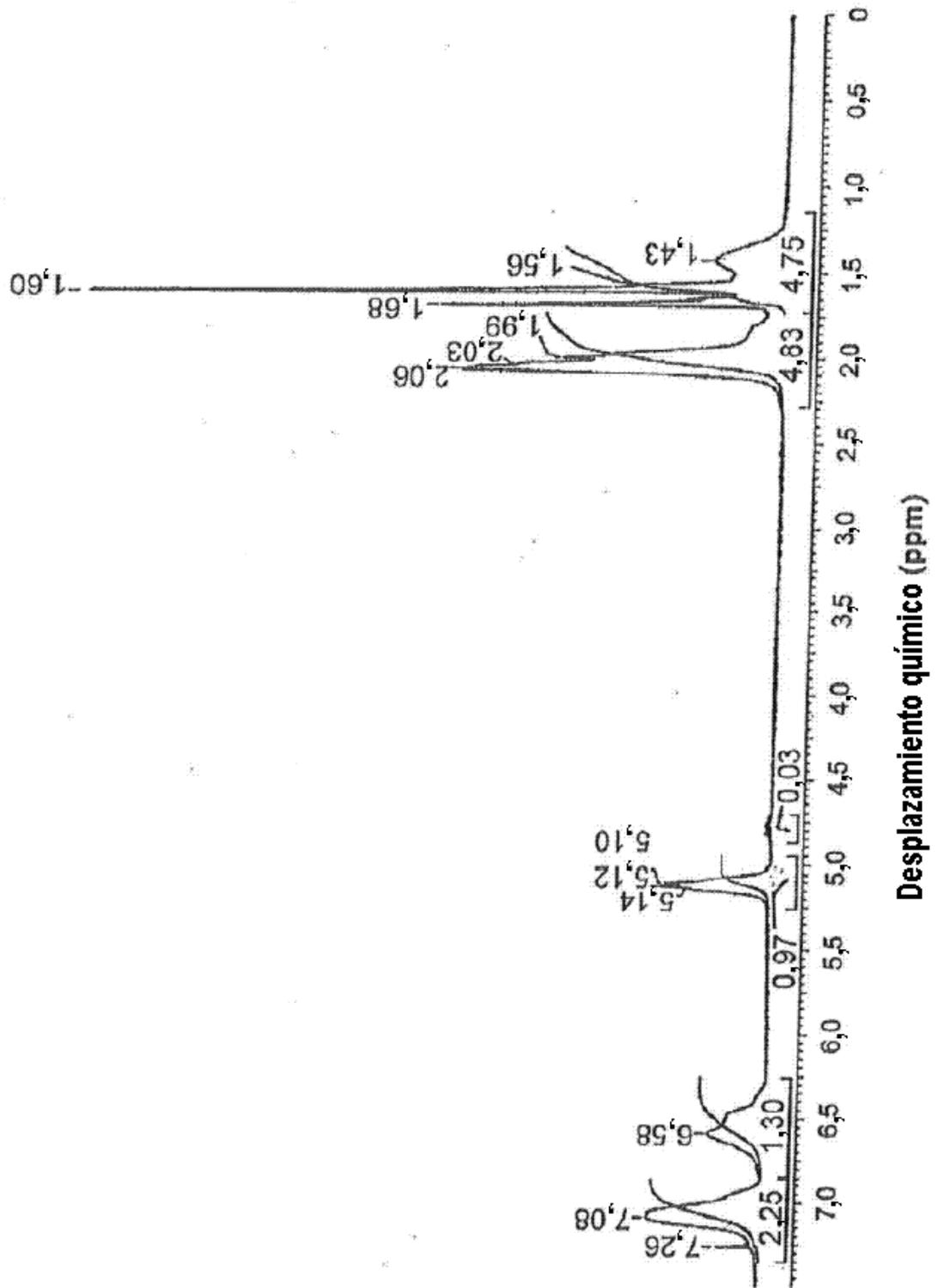


Figura 23

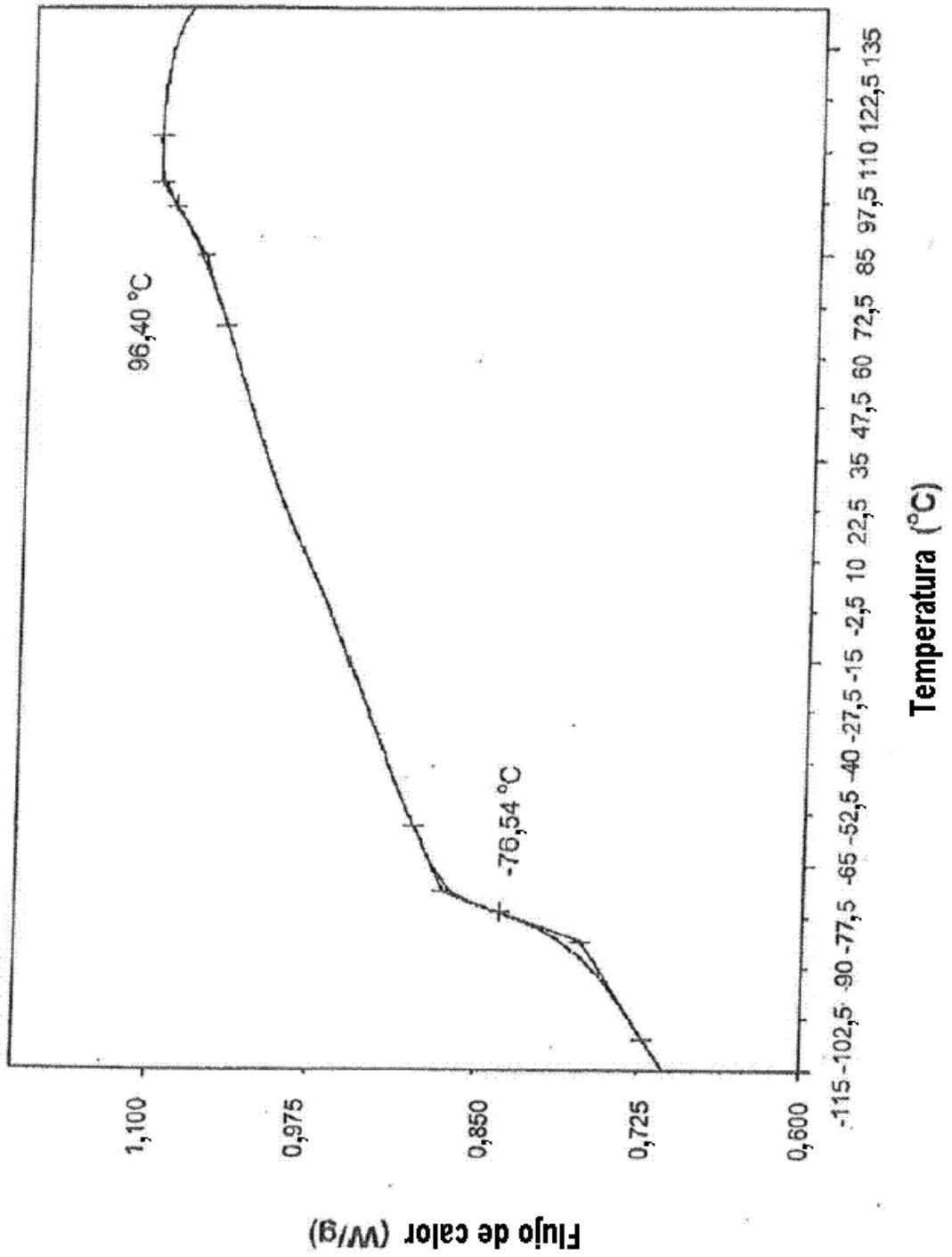


Figura 24

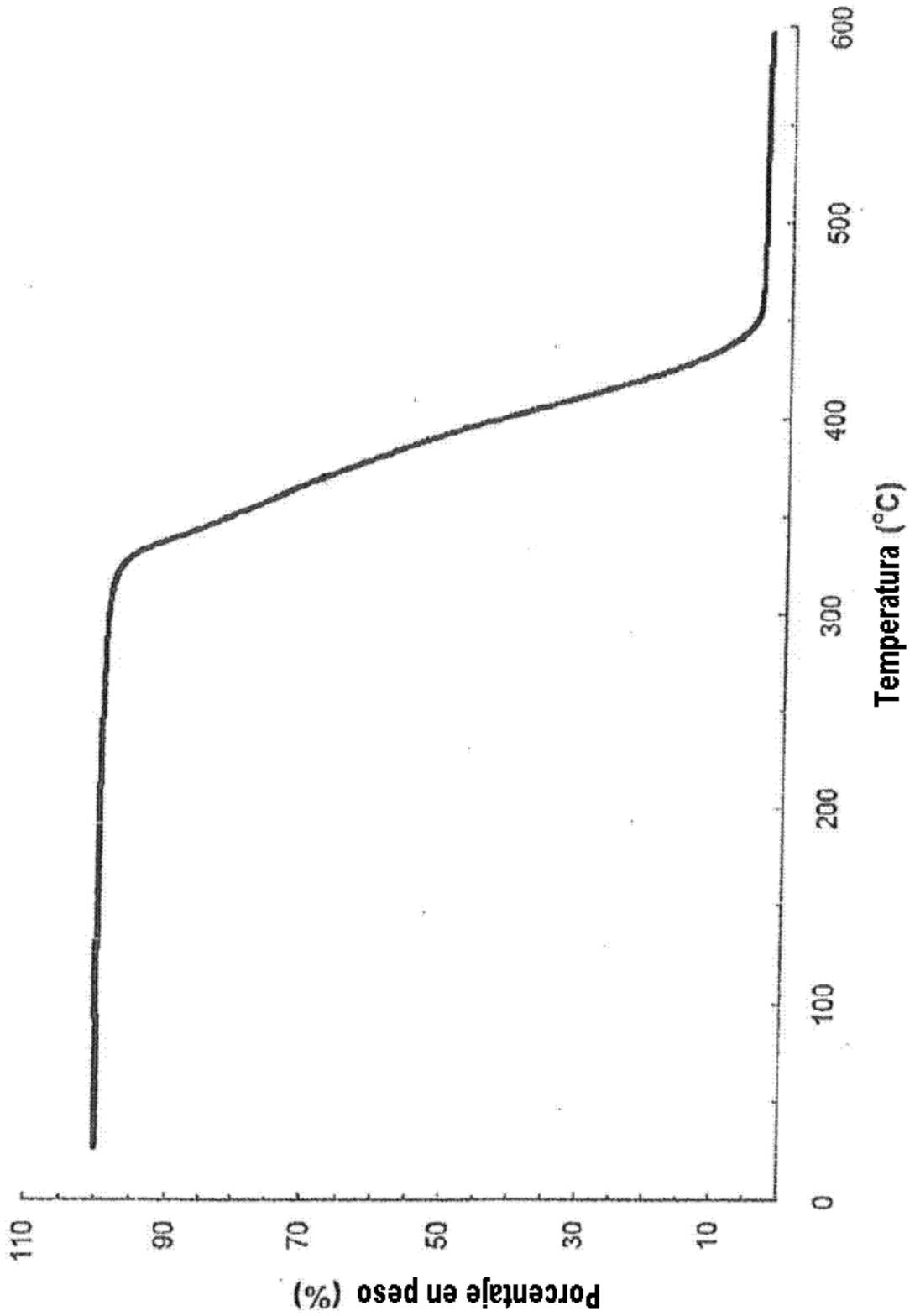


Figura 25

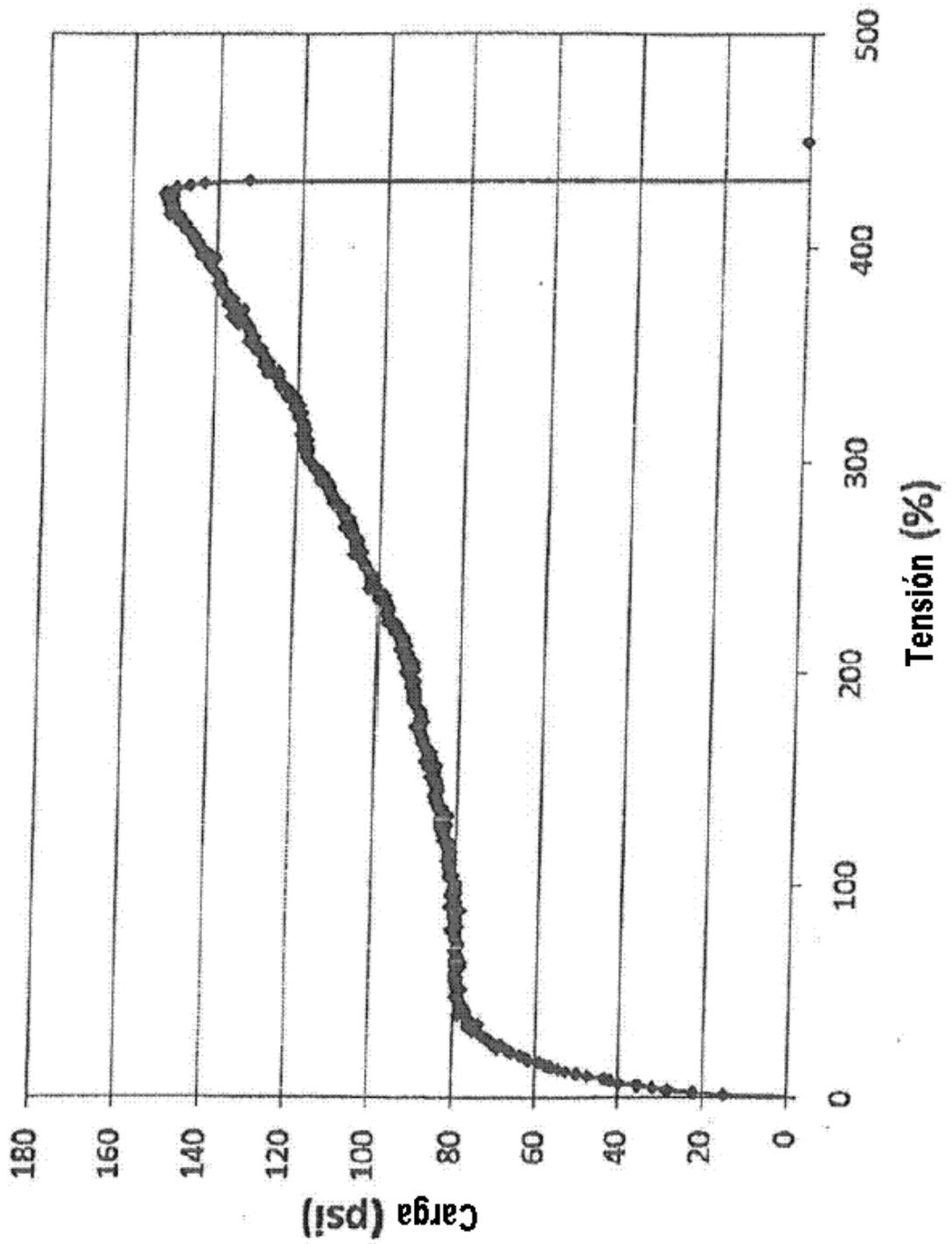


Figura 26

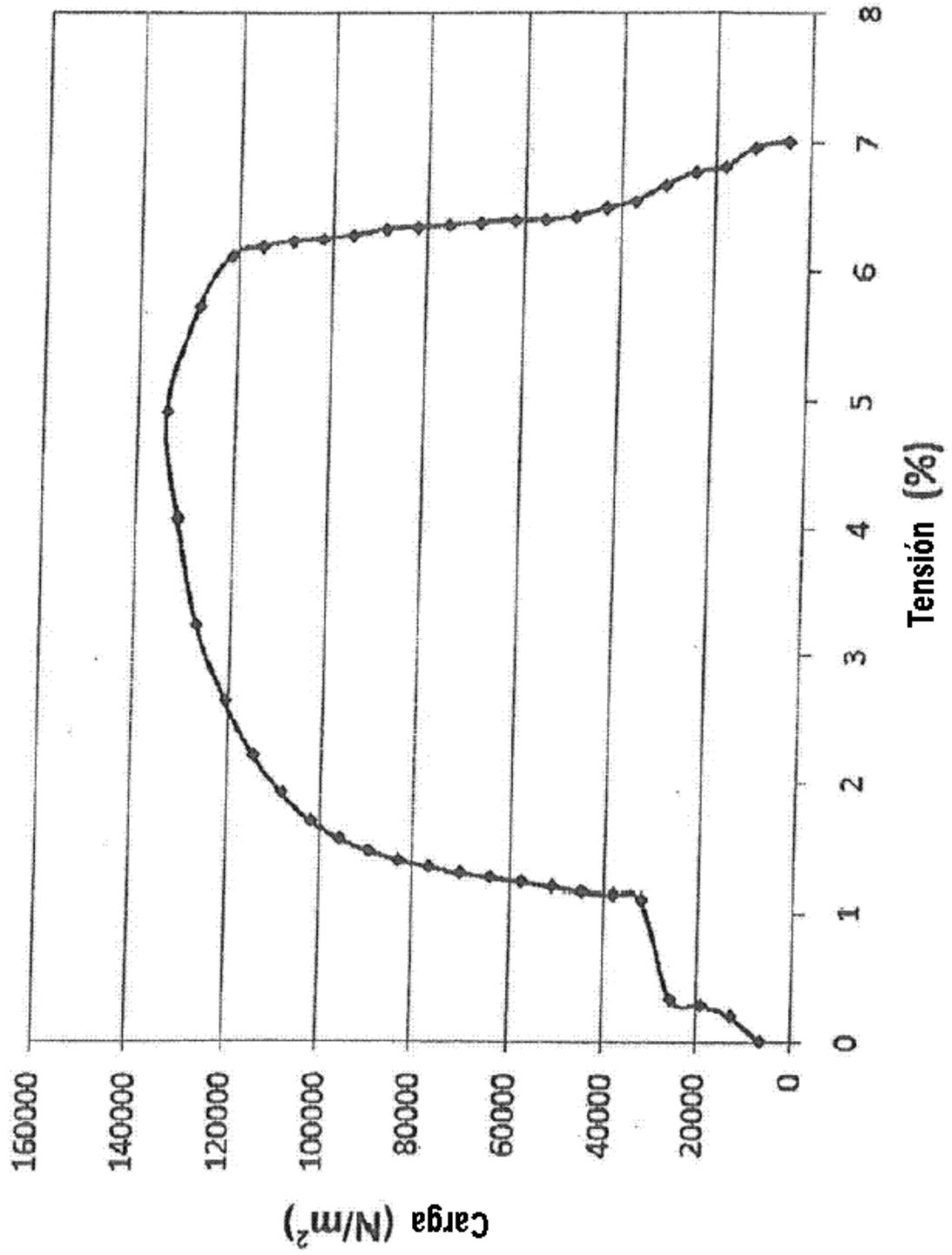


Figura 27

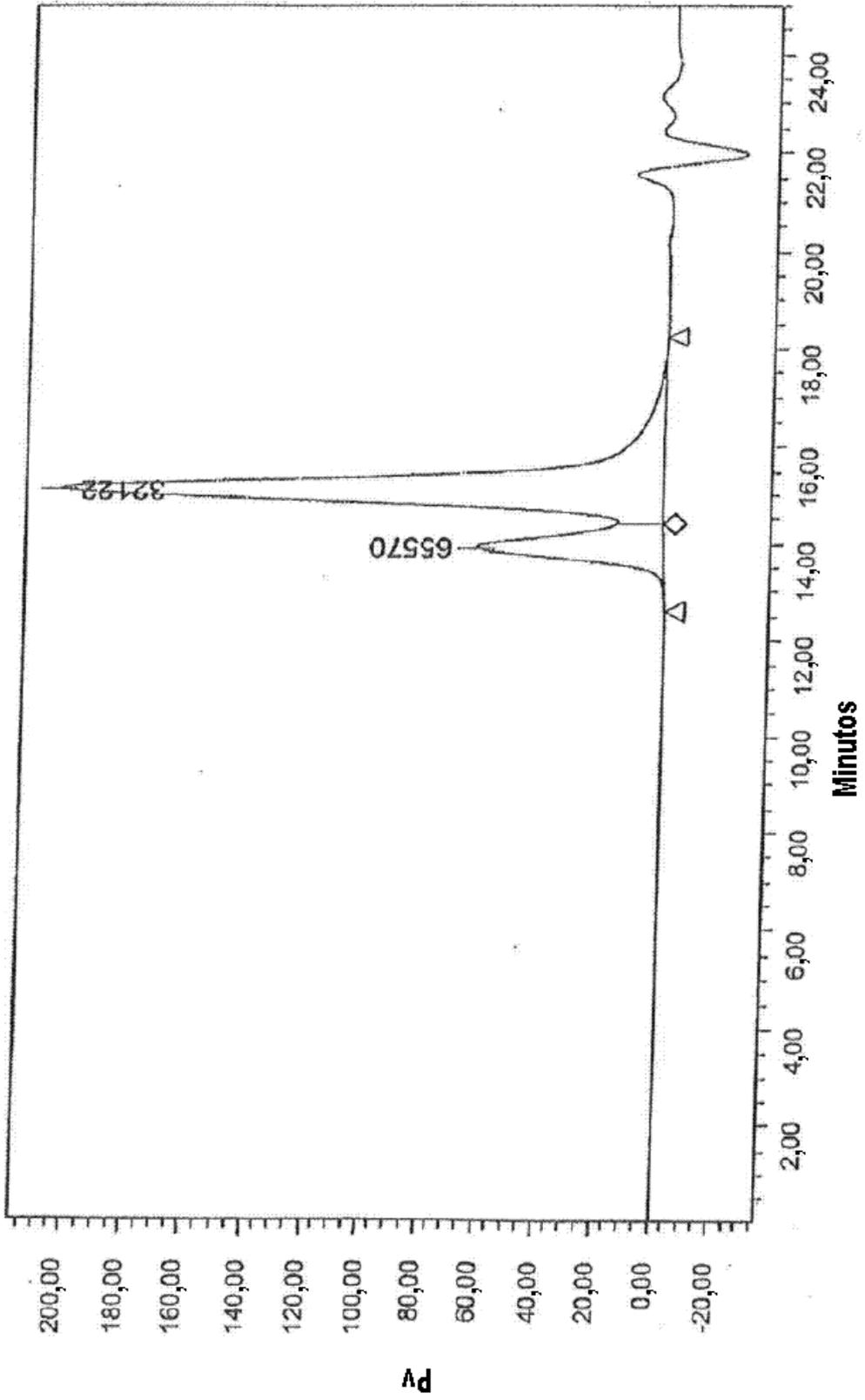


Figura 28

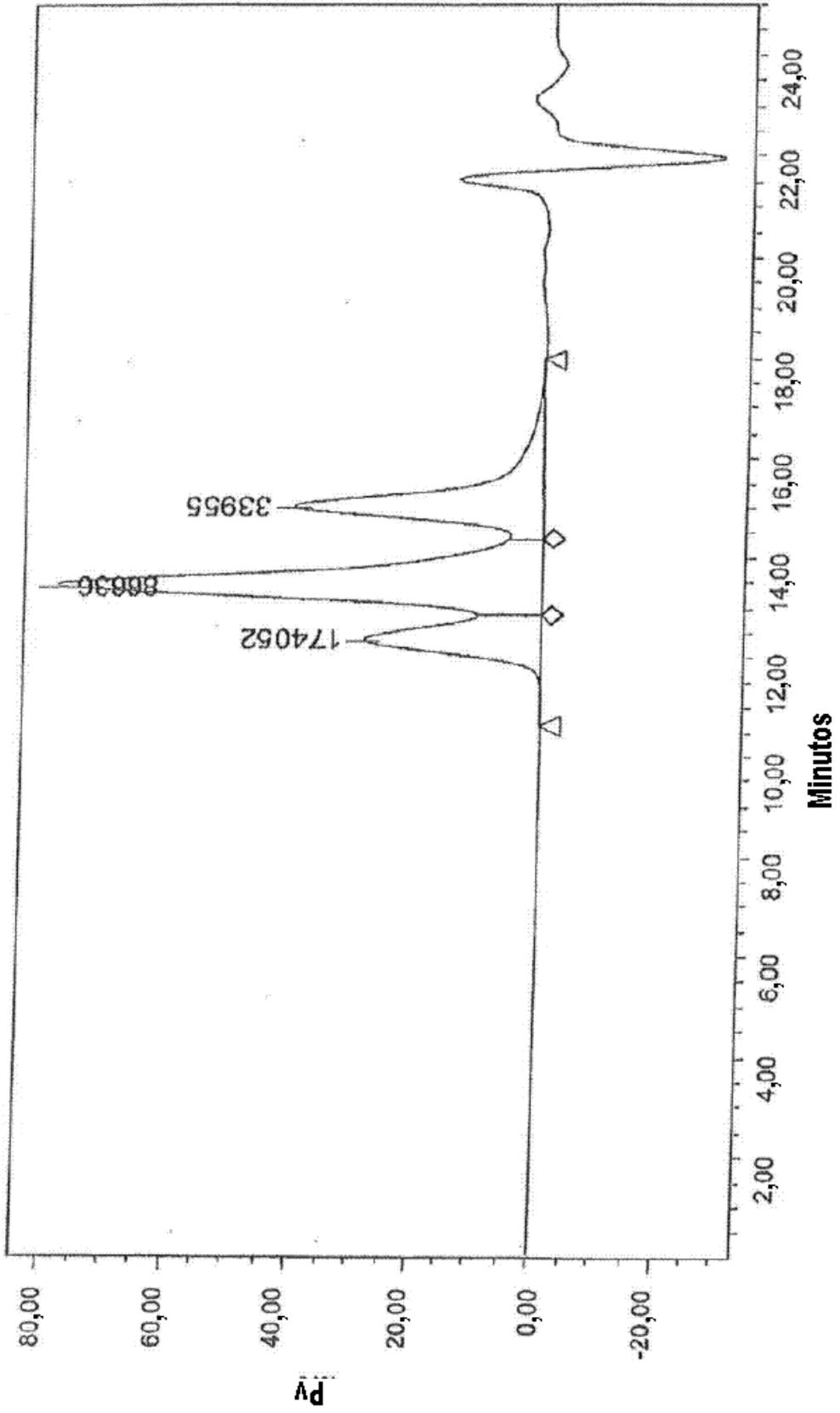


Figura 29

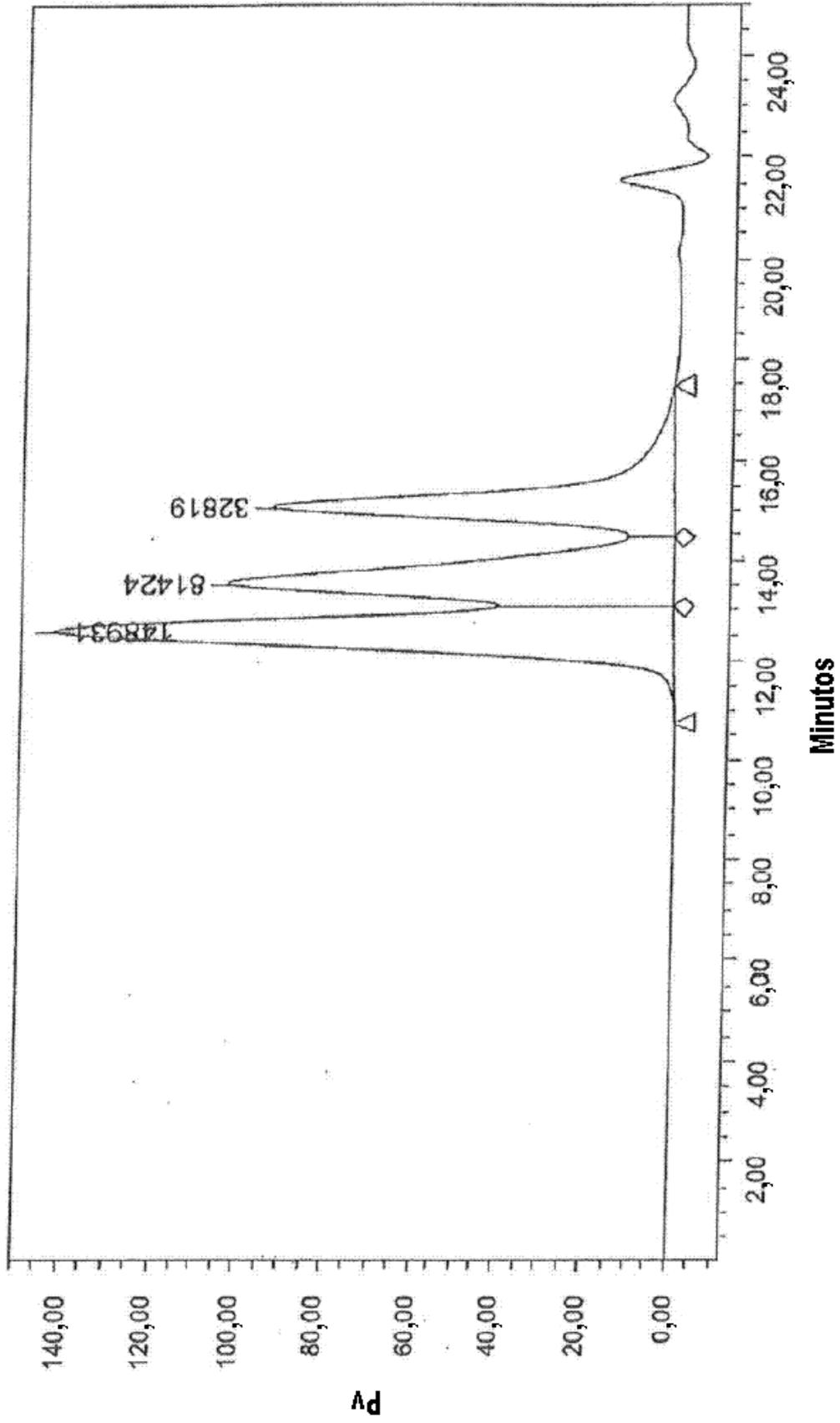


Figura 30

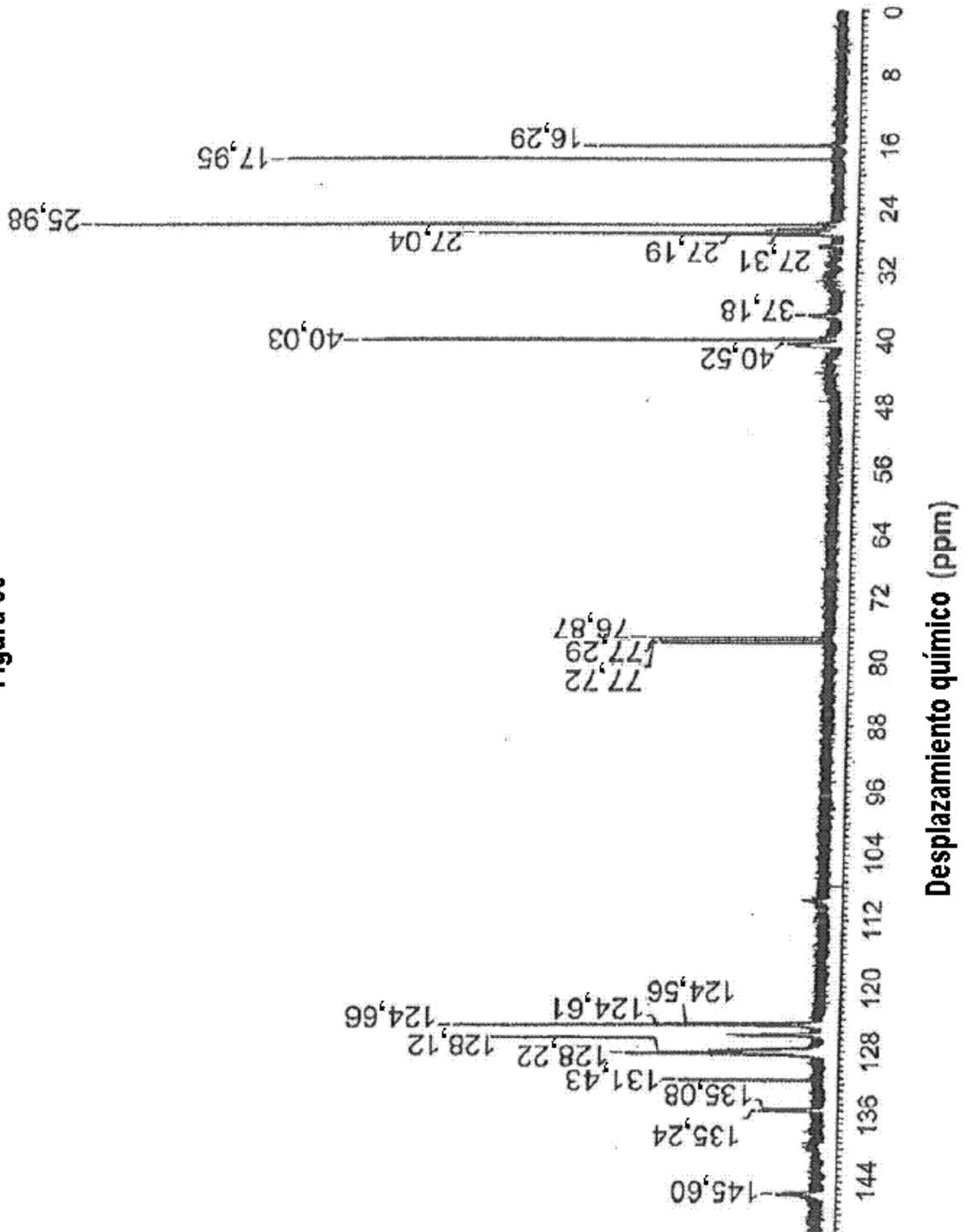


Figura 31

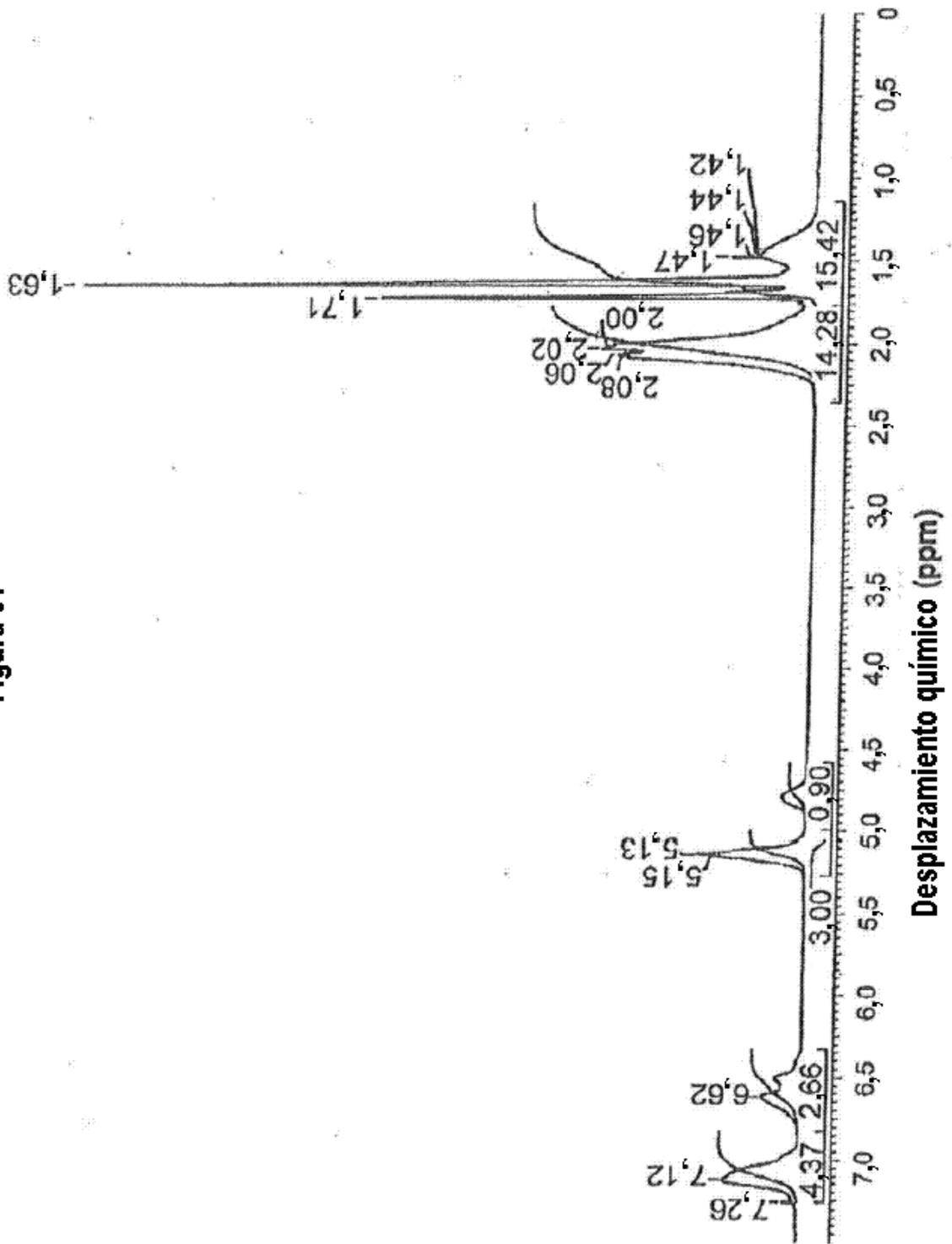


Figura 32

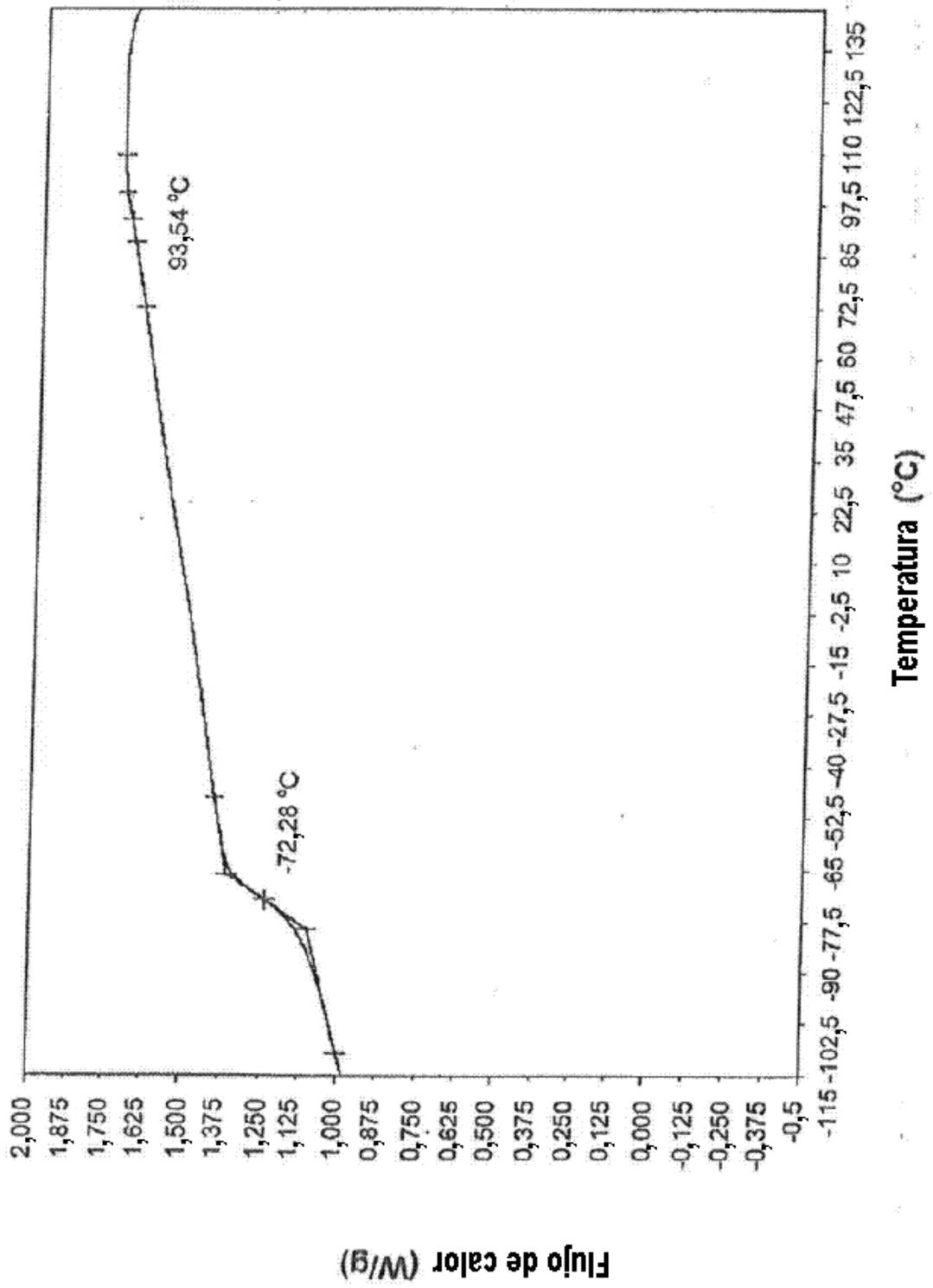


Figura 33

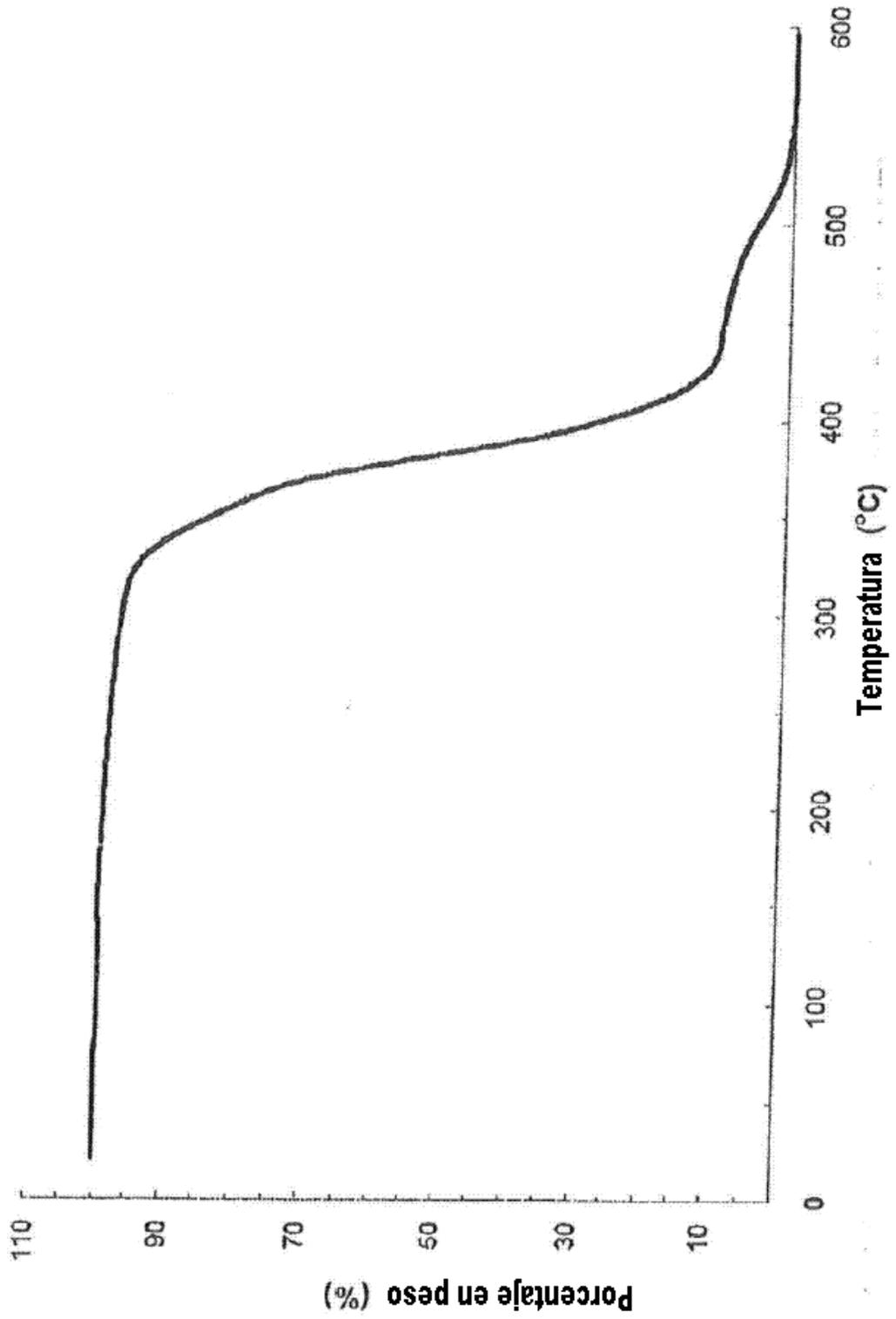


Figura 34

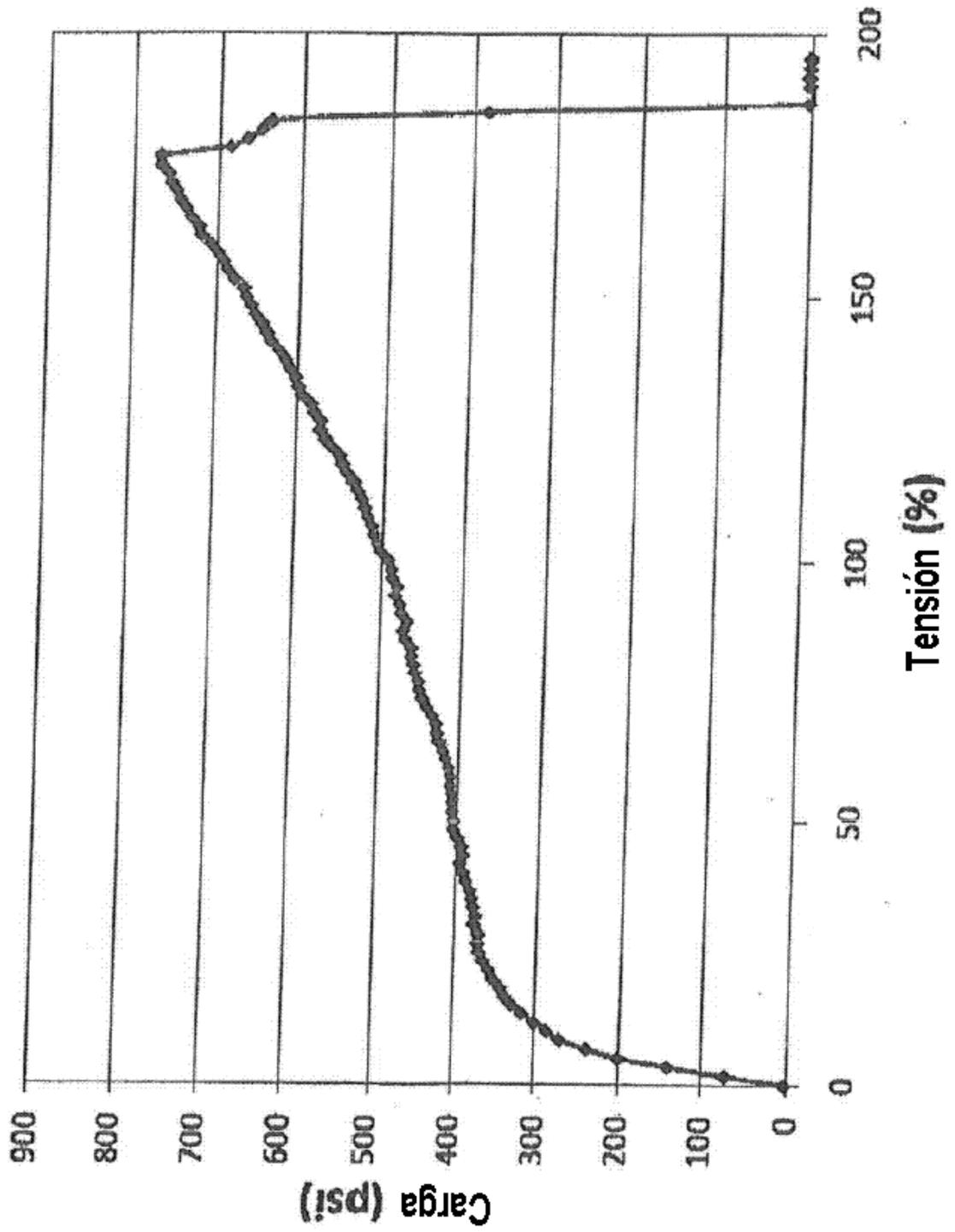


Figura 35

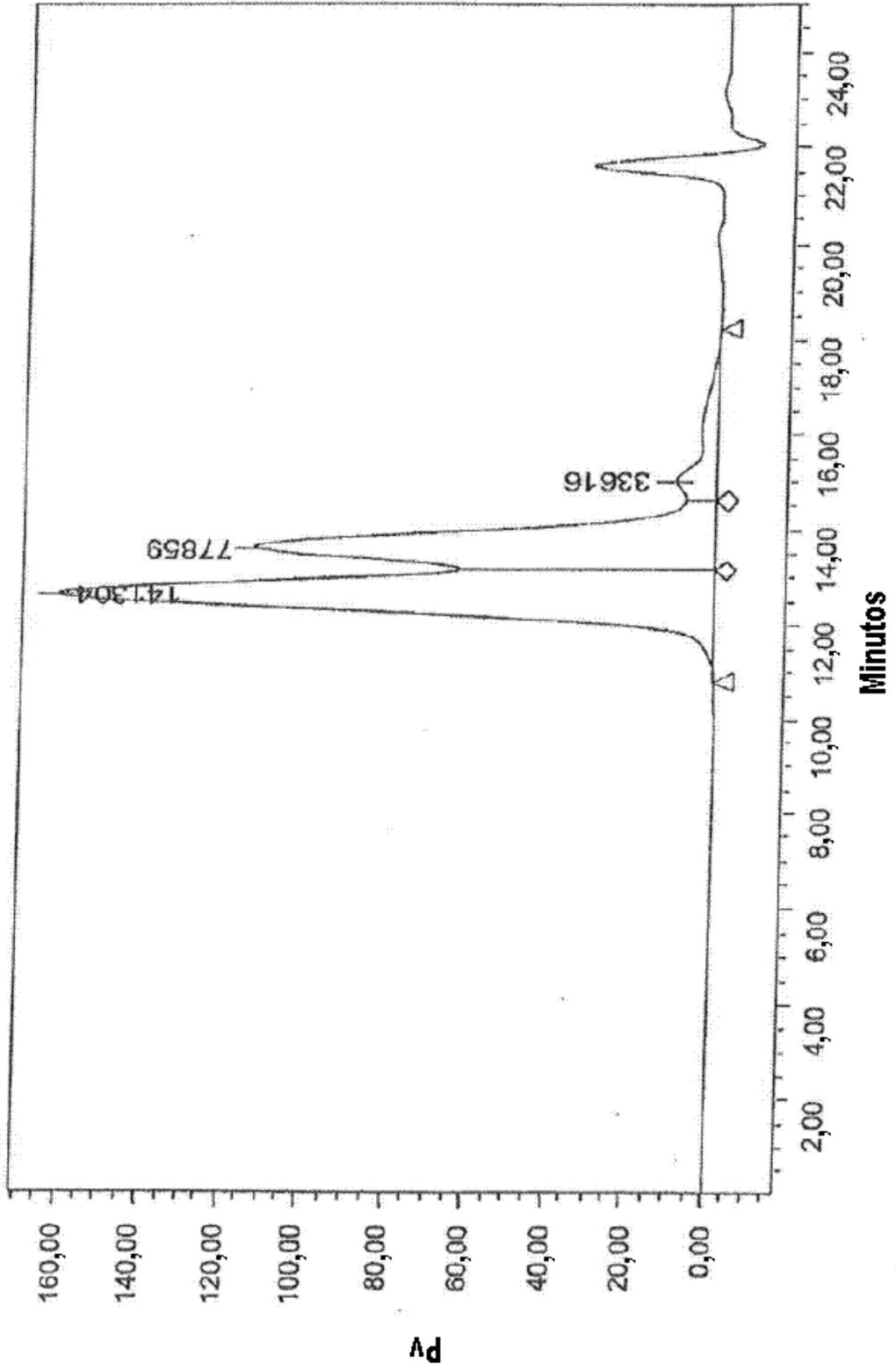


Figura 36

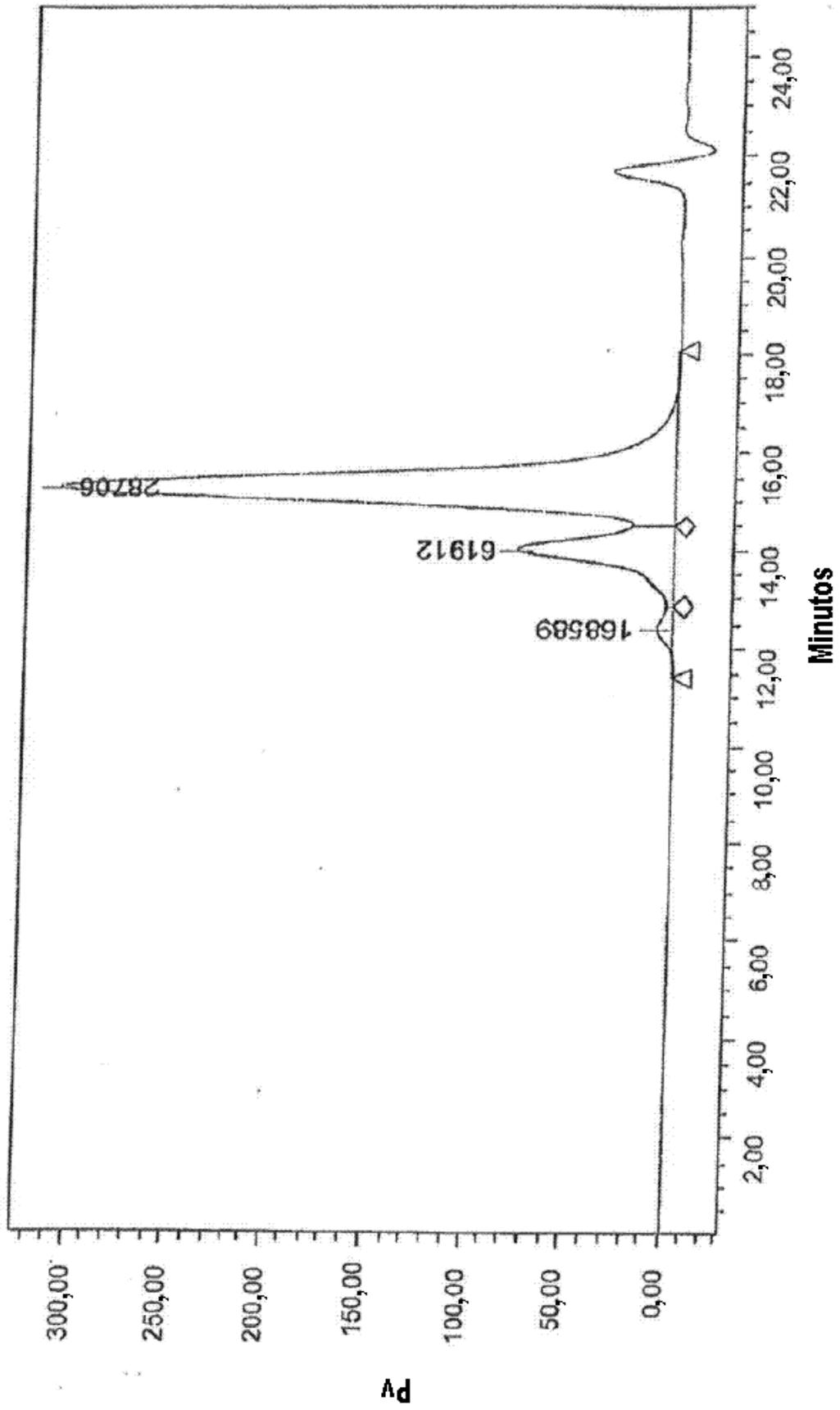


Figura 37

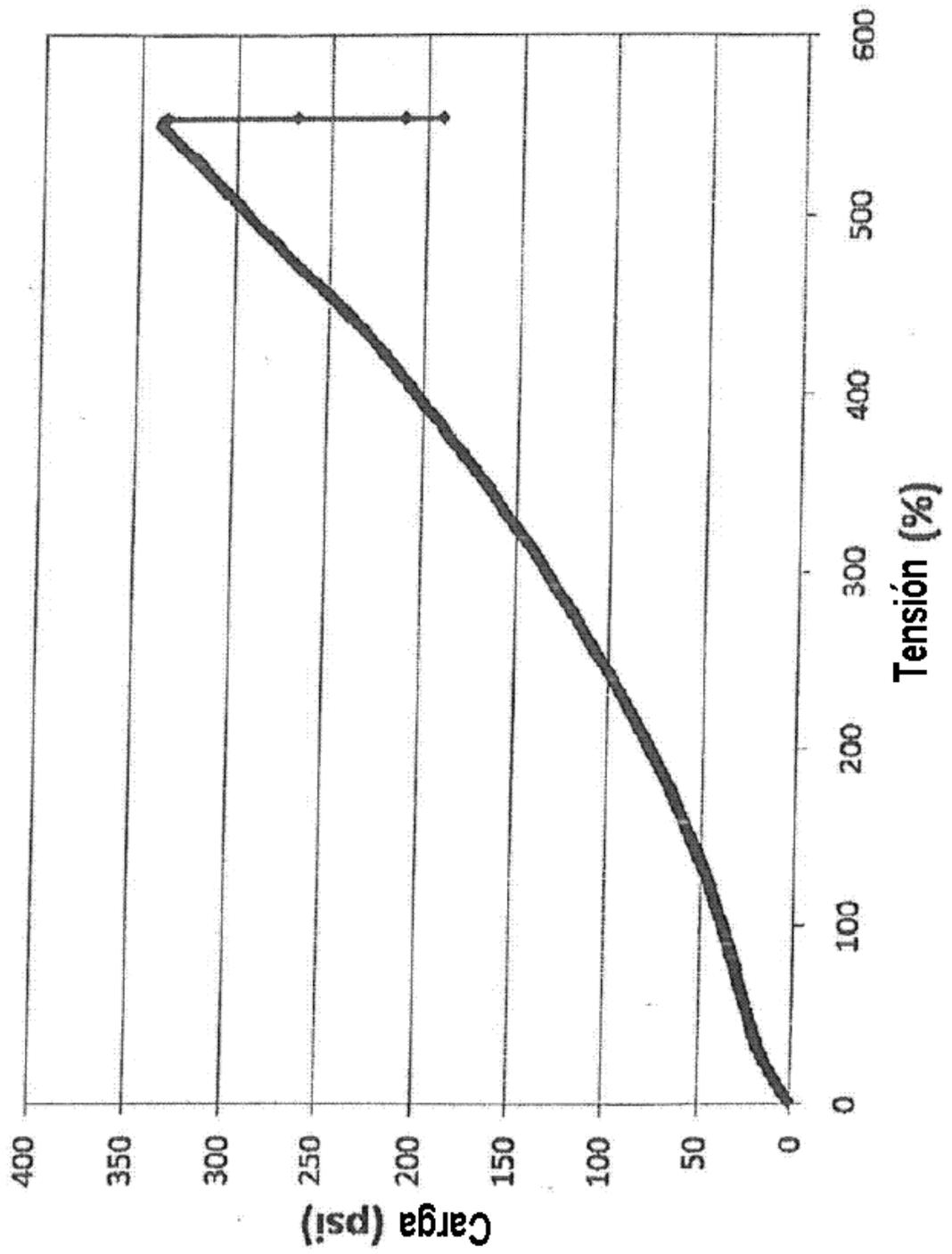


Figura 38

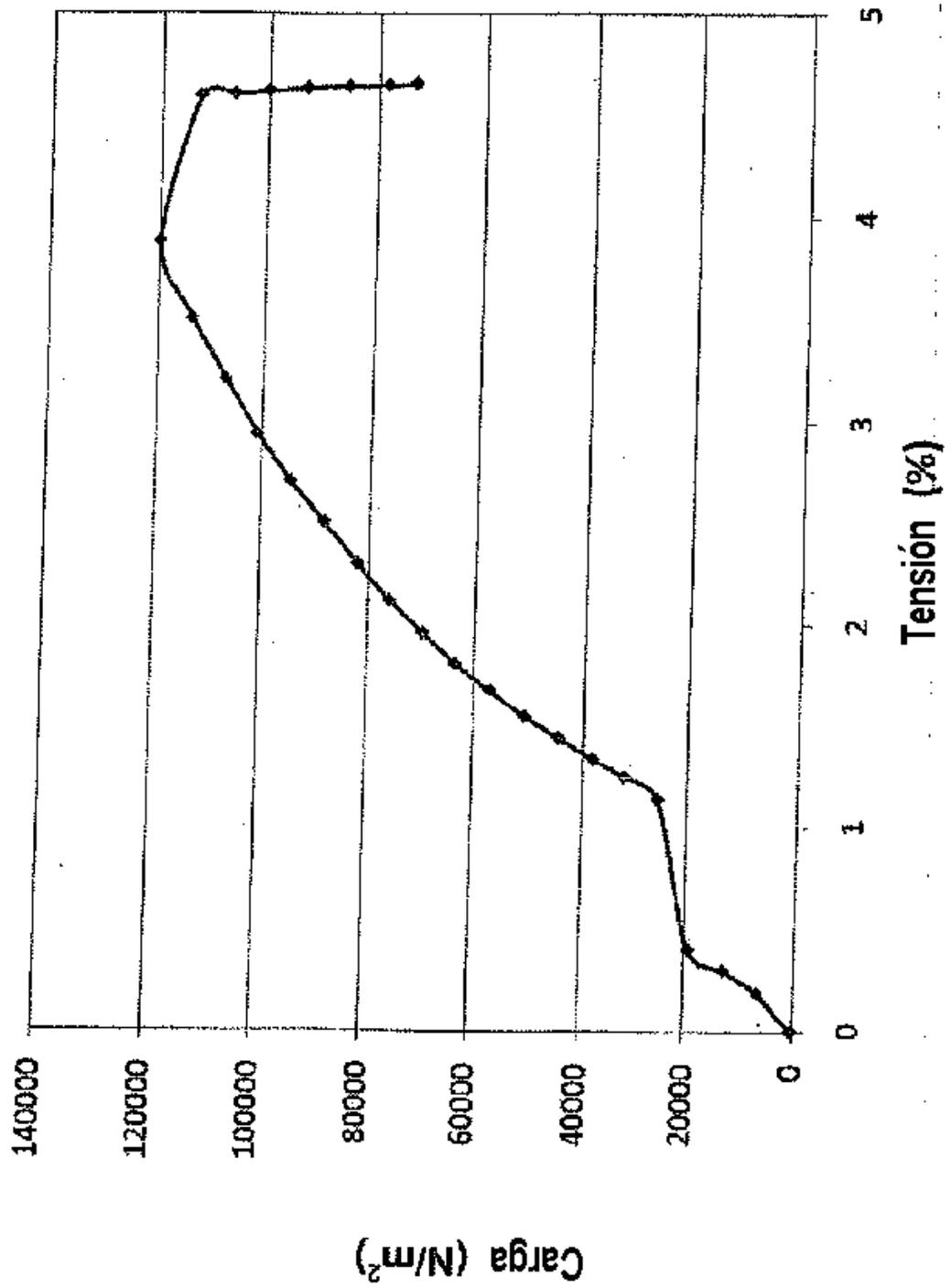


Figura 39

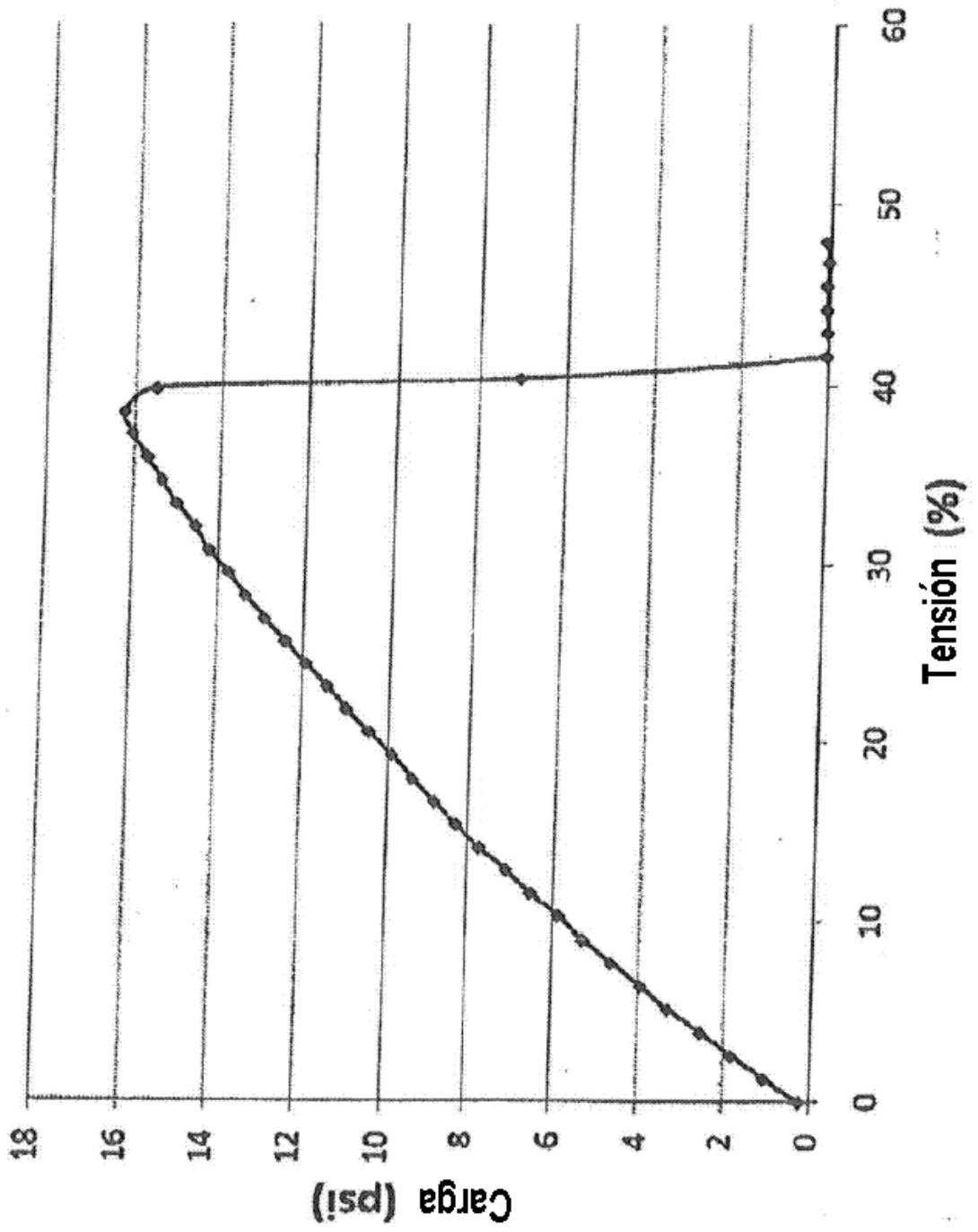


Figura 40

