

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 209**

51 Int. Cl.:
C08G 61/04 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07837242 .2**
96 Fecha de presentación: **23.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2061826**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54 Título: **Producción de copolímeros de bloques aleatorios mediante metátesis de segmentos de polímeros de elevado punto de fusión**

30 Prioridad:
25.08.2006 US 840307 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2012

73 Titular/es:
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:
ARRIOLA, DANIEL J.;
JAZDZEWSKI, BRIAN A.;
TIMMERS, FRANCIS J.;
VOSEJPKA, PAUL C.;
WAGNER, NICOLE L.;
LANDES, BRIAN G.;
JUEPTNER, GUENTER;
BANK, DAVID H. y
WENZEL, TIMOTHY T.

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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).

ES 2 391 209 T3

DESCRIPCIÓN

Producción de copolímeros de bloques aleatorios mediante metátesis de segmentos de polímeros de elevado punto de fusión

Antecedentes de la invención

5 En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros de bloques por metátesis de dos o más polímeros que contienen insaturación etilénica. En otro aspecto, esta invención se refiere a copolímeros de bloques preparados por el procedimiento de metátesis de esta invención.

10 Se conocen previamente numerosos procedimientos de metátesis olefínica en la técnica. En general, la metátesis olefínica implica escisión catalítica de una o más olefinas en un punto de insaturación y recombinación de los productos de escisión resultantes para formar diferentes productos de reacción que contienen olefinas. Frecuentemente se usan olefinas de bajo peso molecular y olefinas cíclicas como reactivos en las mezclas de reacción anteriores con el fin de proporcionar mezclas de reacción de baja viscosidad, productos de reacción bien definidos, productos poliméricos de peso molecular reducido, y/o mezclas adecuadas para composiciones de moldeo por inyección a reacción (RIM). Ejemplos de los procedimientos anteriores se describen en los documentos USP 5.731.383, 4.994.535, 4.049.616, 3.891.816, 3.692.872, y en otras publicaciones.

15 Se conoce también la metátesis que implica olefinas poliméricas. En Macromol., 33, 1494-1496 (2000) se describió la despolimerización de polímeros sólidos por contacto superficial con un catalizador de metátesis. Los productos de reacción de metátesis polimérica pueden incluir copolímeros al azar o de bloques, polímeros funcionalizados obtenidos mediante funcionalización de la resultante insaturación terminal, productos de metátesis de apertura de anillo, e incluso sólidos reticulados. La metátesis de dos o más olefinas se denomina "metátesis cruzada". Ejemplos de tales procedimientos se divulgan en los documentos USP 6.867.274, 6.410.110, 5.603.985, 5.559.190, 5.446.102, 4.049.616, y en otras referencias. Los polímeros insaturados adecuados para los procedimientos anteriores incluyen homopolímeros y copolímeros diénicos o sus derivados parcialmente hidrogenados. El uso de olefinas cíclicas puede dar por resultado la formación de polímeros que tienen distribuciones estrechas de pesos moleculares. Por ejemplo, las preparaciones de poli(etileno) lineal y copolímeros dibloque de poli(etiliden-norborneno)/poli(ciclopenteno) por metátesis de apertura de anillo de poli(ciclopenteno) o polimerización secuencial de mezclas de etiliden-norborneno y poli(ciclopenteno) se describieron en Macromol., 33(25), 9215-9221 (2000).

20 En las patentes estadounidenses USP 3.692.872, 3.891.816 y 4.010.224 se prepararon interpolímeros y copolímeros de injerto y de bloques por metátesis de dos polímeros que contenían insaturación olefínica, tales como poli(butadieno) o poli(isopreno). Monómeros tales como cicloocteno o dímeros tales como el dímero ciclooctadieno-ciclopentadieno pudieron incluirse en la polimerización también. En los documentos DE 2.131.355 y DE 2.242.794 se describieron procedimientos similares que implican la metátesis cruzada de poli(butadieno) con poli(cicloocteno) o poli(ciclododeceno) así como injerto de polímeros de EPDM mediante metátesis. En el primer proceso, "se impartieron propiedades termoplásticos al elastómero". Un sumario del trabajo apareció en *J. Mol. Catal.*, 15, 3-19 (1982).

25 Similarmente, en las patentes estadounidenses USP 3.692.872, 3.891.816 y 4.010.224 se prepararon interpolímeros y copolímeros de injerto y de bloques por metátesis de dos polímeros que contenían insaturación olefínica, tales como poli(butadieno) y poli(isopreno). Monómeros y dímeros tales como cicloocteno o el dímero ciclooctadieno-ciclopentadieno pudieron incluirse en la polimerización también. Los pares de polímeros ejemplificados incluían cementos de poli(cicloocteno) y poli(ciclooctadieno) parcialmente polimerizados (Ej. I), EPDM/poli(butadieno) (Ej. II y V), y dos copolímeros de EPDM/ciclooctadieno que tenían diferentes contenidos de ciclooctadieno (Ej. III).

30 En Macromol., 36, 9675-96777 (2003) se describió la etenolisis de copolímeros de poli(propileno)/1,3-butadieno para preparar polímeros que tenían la temperatura de fusión ligeramente mayor para los segmentos de polímero isotáctico debido al empaquetamiento mejorado de segmentos de cadena más cortos. En las patentes de la República Democrática Alemana DD 146.052 y DD 146.053 se sometió 1,4-cis-poli(butadieno) y copolímeros tales como caucho ASB o caucho SB a despolimerización por metátesis, opcionalmente en presencia de un agente funcionalizante, especialmente un éster de ácido carboxílico insaturado. De acuerdo con la patente de US 7.022.789, los productos fueron cauchos polidispersos que indicaban la presencia de reticulación debida a cantidades indeseables de grupos vinilo en el producto.

35 Desaventajadamente, los anteriores productos poliméricos conocidos de metátesis olefínica carecen de propiedades físicas deseables debido al hecho de que, en el equilibrio, los bloques individuales no difieren significativamente entre sí en sus propiedades químicas. Por ejemplo, las propiedades de segmentos de poli(cicloocteno) y poli(ciclododeceno) o de poli(butadieno) y poli(isopreno) son casi químicamente equivalentes. Los copolímeros que comprenden tales segmentos poliméricos no poseen propiedades ventajosas. Copolímeros de bloques convencionales tales como los preparados por técnicas de polimerización aniónica incorporan fácilmente segmentos diferentes, inmiscibles, en la misma cadena polimérica. Debido a que los segmentos poseen diferentes propiedades físicas, tales como la temperatura de transición vítrea (T_g), punto de fusión cristalino (T_m), constante dieléctrica o

parámetro de solubilidad, los polímeros resultantes poseen propiedades mejoradas. Por ejemplo, la presencia de segmentos de polímero cristalinos que tienen un punto de fusión relativamente alto y segmentos de polímero elastoméricos en la misma cadena polimérica da materiales termoplásticos que tienen propiedades elastoméricas y mecánicas mejoradas, tales como alta resistencia a la tracción, histéresis y propiedades de rotura.

- 5 Sería deseable proporcionar un procedimiento para la metátesis de polímeros insaturados que se adapte específicamente para la formación de productos copolímeros diferenciados comercialmente valiosos que tengan muchas de las propiedades de los copolímeros convencionales de bloques no aleatorios. Sería además deseable que los productos poliméricos resultantes fuesen adecuados para usar como resinas de moldeo, adhesivos, sellantes, y modificadores de impacto. Finalmente, sería deseable proporcionar un procedimiento para convertir
10 polímeros insaturados fácilmente disponibles, económicos, en productos copoliméricos que tengan propiedades diferenciadas comercialmente valiosas.

Sumario de la invención

- De acuerdo con la presente invención se proporciona ahora un procedimiento para preparar una mezcla de
15 productos, que comprende poner en contacto un catalizador de metátesis bajo condiciones de metátesis con una composición que comprende dos o más polímeros etilénicamente insaturados distinguibles químicamente, teniendo al menos uno de dichos polímeros etilénicamente insaturados (primer polímero) de 0,001 a 50 por ciento en moles de insaturación, y teniendo al menos otro de dichos polímeros etilénicamente insaturados (segundo polímero) de 0,001 por ciento en moles a menos de 10 por ciento en moles de contenido etilénico y que comprende insaturación
20 interna y segmentos duros y que tiene un peso molecular mayor de 1.000 y un valor esperado de Tg o medido de Tm mayor que 100°C, para formar de este modo el producto de reacción de metátesis cruzada, donde el producto de reacción de metátesis cruzada comprende una distribución aleatoria de bloques poliméricos y longitudes de bloques y posee segmentos duros. En otra realización de la invención se proporciona el producto de reacción de metátesis cruzada formado poniendo en contacto un catalizador de metátesis bajo condiciones de metátesis con una
25 composición que comprende dos o más polímeros etilénicamente insaturados distinguibles químicamente, teniendo al menos uno de dichos polímeros etilénicamente insaturados (primer polímero) de 0,001 a 50 por ciento en moles de insaturación, y teniendo al menos otro de dichos polímeros etilénicamente insaturados (segundo polímero) de 0,001 por ciento en moles a menos de 10 por ciento en moles de contenido etilénico y que comprende insaturación interna y segmentos duros y que tiene un peso molecular mayor que 1.000 y un valor esperado de Tg o medido de Tm mayor que 100°C, donde el producto de reacción de metátesis cruzada comprende una distribución aleatoria de
30 bloques poliméricos y longitudes de bloques y posee segmentos duros.

- Los polímeros insaturados adecuados usados en la presente metátesis son polímeros preparados mediante polimerización por adición, polimerización por condensación, cicloadición de apertura de anillo, u otro procedimiento o combinación de procedimientos capaces de formar polímeros que contienen insaturación etilénica. Al menos parte
35 de la insaturación etilénica de los polímeros reactivos, preferiblemente la mayor parte o prácticamente toda la insaturación, está localizada en la cadena principal o cadena troncal (insaturación interna). Tal insaturación etilénica interna da por resultado idealmente la formación de segmentos en al menos uno de los reactivos poliméricos insaturados que son de longitud suficiente para poseer una Tg esperada o Tm medida mayor que 100°C (alternativamente llamados de aquí en adelante "segmentos duros"). Tanto el polímero reactivo como el producto polimérico resultante de metátesis cruzada poseen dichos segmentos duros.

- 40 El contenido etilénico del segundo reactivo polimérico insaturado es de 0,001 a menos del 10 por ciento en moles, más preferiblemente de 0,01 a 5 por ciento en moles, incluso más preferiblemente de 0,1 a 3,0 por ciento en moles. En cambio, el contenido etilénico del primer reactivo polimérico insaturado es deseablemente al menos 10 por ciento en moles, más preferiblemente al menos 15 por ciento en moles, e incluso más preferiblemente al menos 20 por ciento en moles. En ciertas realizaciones deseables, el contenido de carbono etilénico de los reactivos poliméricos
45 insaturados es inferior o igual a 40 por ciento en peso, preferiblemente inferior o igual a 35 por ciento en peso. La cantidad de insaturación etilénica de los reactivos poliméricos se puede ajustar por hidrogenación parcial antes de la metátesis con el fin de lograr las deseadas longitudes de segmento polimérico. Deseablemente además, el segundo polímero reactivo se forma por copolimerización de etileno o propileno con pequeñas cantidades de un monómero diénico o un alquino, especialmente un dieno conjugado, y opcionalmente uno o más comonómeros
50 copolimerizables, especialmente uno o más comonómeros de α -olefinas. Además, la distribución de monómero diénico en este polímero reactivo es sustancialmente aleatoria. Más preferiblemente, al menos 99 por ciento de las insaturaciones múltiples que permanecen en el polímero, especialmente al menos 99,9 por ciento de ellas, están separadas por al menos 4 grupos metileno o metileno sustituido, lo más preferiblemente al menos 6 grupos de este tipo. Muy preferiblemente, el segundo reactivo polimérico insaturado se forma por un procedimiento de
55 polimerización por adición, especialmente un procedimiento de polimerización por coordinación.

Preferiblemente, el segundo reactivo polimérico insaturado contiene segmentos que tienen longitudes mayores que 10 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 20, y lo más preferiblemente al menos 40 átomos de carbono. Se apreciará por el profesional que usando reactivos poliméricos insaturados con contenido de insaturación superior se obtienen bloques poliméricos más cortos en el producto polimérico resultante. Idealmente, los polímeros que

contienen segmentos duros tienen Tg esperada o Tm medida de al menos 105°C, incluso más preferiblemente al menos 120°C.

Los ejemplos de polímeros insaturados que contienen segmentos duros para usar como reactivos o componentes de la mezcla de reacción de la presente memoria incluyen copolímeros aleatorios o copolímeros de pseudo-bloques, preferiblemente de uno o más monómeros olefínicos y una o más diolefinas; copolímeros aleatorios o copolímeros de pseudo-bloques de uno o más monómeros olefínicos y uno o más alquinos; copolímeros aleatorios o copolímeros de pseudo-bloques de uno o más monómeros olefínicos, una o más diolefinas, y uno o más alquinos; polímeros de condensación formados por condensación de dos o más monómeros condensables, al menos uno de los cuales comprende insaturación etilénica; homopolímeros polimerizados por radicales libres y copolímeros de al menos un dieno conjugado y un comonómero copolimerizable, derivados de los anteriores parcialmente hidrogenados, y homopolímeros de dienos conjugados parcialmente hidrogenados, siempre que los polímeros posean el contenido de insaturación identificado previamente.

Los segundos polímeros reactivos más preferidos son sustancialmente copolímeros aleatorios de uno o más dienos conjugados y uno o más comonómeros copolimerizables, especialmente copolímeros de una o más olefinas con un dieno conjugado tal como butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, o 2-fluoro-1,3-butadieno, que contienen hasta 10 por ciento, preferiblemente hasta 5 por ciento en moles, más preferiblemente hasta 1 por ciento en moles de dieno polimerizado, y sus derivados parcialmente hidrogenados. Los ejemplos incluyen copolímeros de etileno, opcionalmente uno o más comonómeros C₃-C₈, y butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, o 2-fluoro-1,3-butadieno, copolímeros de propileno y butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, o 2-fluoro-1,3-butadieno; o copolímeros de estireno y butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, o 2-fluoro-1,3-butadieno. Como las técnicas para la hidrogenación de polímeros son relativamente caras e inconvenientes debido al hecho de que el polímero necesita normalmente disolverse o licuarse, los polímeros reactivos preferidos son los que poseen cantidades limitadas de dieno polimerizado y derivados no hidrogenados de homopolímeros o copolímeros diénicos. Tales copolímeros poseen excepcional e idealmente contenidos vinílicos intrínsecamente bajos, dando lugar a productos de reacción muy lineales de metátesis cruzada.

El(los) restante(s) reactivo(s) polimérico(s) insaturado(s) usado(s) en la metátesis cruzada puede(n) ser del tipo anterior o un homopolímero o copolímero de uno o más dienos, especialmente polímeros de uno o más dienos conjugados, preparados por técnicas de polimerización por radicales libres. Los polímeros preferidos incluyen poli(butadieno), poli(isopreno), poli(2-cloro-1,3-butadieno), copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, y poli(2-fluoro-1,3-butadieno).

En una realización de la invención, al menos uno de los reactivos poliméricos insaturados es incompatible con al menos otro reactivo polimérico insaturado y el producto resultante de metátesis cruzada se compatibiliza debido a la formación de una cantidad del presente producto de metátesis cruzada. Los ejemplos de polímeros insaturados que normalmente son incompatibles con otro incluyen polímeros cristalinos o semicristalinos y polímeros amorfos o elastoméricos, por ejemplo copolímeros cristalinos, de bajo contenido diénico, de etileno o propileno con un dieno conjugado, especialmente butadieno, y polímeros amorfos, tales como poli(butadieno), poli(isopreno), poli(2-cloro-1,3-butadieno), o poli(2-fluoro-1,3-butadieno). Las pruebas de compatibilidad mejorada de las composiciones de acuerdo con la invención incluyen menor tamaño de cristalitas, claridad mejorada, mayor resistencia al impacto, ductilidad mejorada, y/o aumento de las propiedades de tracción del producto polimérico resultante de metátesis cruzada en comparación con la mezcla polimérica inicial antes de someterse a metátesis.

La preparación, especialmente en la masa fundida, de una mezcla de productos compatibilizada de acuerdo con la anterior realización de la invención se agiliza frecuentemente mediante adición, a los polímeros inicialmente incompatibles, de una pequeña cantidad de copolímero de metátesis cruzada preformado, preparado por técnicas de disolución, por copolimerización de monómeros representativos, u obtenido de la operación anterior de la presente invención. Esta "semilla" inicial de compatibilizador previamente formado puede reducir sustancialmente el tiempo requerido para conseguir la formación de un producto homogéneo de metátesis cruzada. Además, se puede usar una olefina, especialmente etileno, para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción, especialmente en las etapas iniciales del procedimiento. Se puede separar en etapas posteriores de la reacción calentando la mezcla de reacción en ausencia de olefina añadida, pero en presencia del catalizador de metátesis, opcionalmente bajo presión reducida. Se pueden usar cantidades estequiométricas de olefina añadida, tal como una olefina cíclica o etileno, para ajustar el peso molecular de la resultante mezcla de productos de metátesis cruzada.

Otras realizaciones deseables de la presente invención incluyen procedimientos y productos resultantes de metátesis cruzada en los que la Tg esperada o Tm real del polímero que contiene segmentos duros (así como sus segmentos duros) es al menos 105°C, preferiblemente al menos 120°C.

Otras realizaciones deseables de la presente invención incluyen procedimientos de metátesis cruzada donde al menos uno de los polímeros reactivos es(son) amorfo(s) y otro(s) polímero(s) reactivo(s) es(son) cristalizable(s). Preferiblemente, la diferencia entre la Tg esperada o real para el polímero amorfo y la Tm medida para el polímero cristalizable es al menos 40°C, más preferiblemente al menos 80°C, y lo más preferiblemente al menos 100°C. Muy idealmente, la Tm para el polímero cristalizable es mayor que la Tg esperada para el polímero amorfo. Incluso más

preferiblemente, el polímero cristalizable y/o sus segmentos tienen una temperatura de fusión cristalina (T_m) de al menos 100°C, muy preferiblemente al menos 105°C, y lo más preferiblemente al menos 120°C. Más idealmente, el calor de fusión asociado al punto de fusión del polímero cristalino o sus segmentos es al menos 20 J/g, preferiblemente al menos 40 J/g, más preferiblemente al menos 50 J/g, determinado mediante análisis por DSC. Se incluyen polímeros en los que se induce o mejora la cristalinidad por el uso de agentes nucleantes, recocido térmico, y/o deformación.

Con respecto a todos los polímeros anteriores o composiciones poliméricas que constituyen las realizaciones de la invención, los procedimientos para formar los mismos y los métodos de usarlos como resinas de moldeo, adhesivos, y componentes de composiciones mezcladas se incluyen también en la presente invención.

Debido a que el polímero de adición formado por polimerización de etileno y propileno, opcionalmente una o más α -olefinas C_2 - C_{20} diferentes, y un dieno conjugado o alquino, es intrínsecamente bajo en grupos funcionales vinilo colgantes, incluso antes de la hidrogenación, los productos de metátesis resultantes poseen intrínsecamente α,ω -insaturación alta y son muy lineales. Mediante selección de catalizadores de coordinación y condiciones de reacción adecuados, la funcionalidad vinílica del copolímero se puede reducir tan baja como 5 por ciento o menos, incluso 2 por ciento o menos, e incluso 1 por ciento o menos del total de grupos etilénicos, y con hidrogenación, incluso inferior. Los productos de metátesis resultantes y sus derivados funcionalizados tienen en consecuencia una proclividad significativamente reducida para formar retículos o ramificaciones colgantes. Idealmente, son asequibles funcionalidades de 1,9 a 2,5, preferiblemente de 2,0 a 2,2.

Además, debido a que el resto de dienos en los copolímeros reactivos que contienen segmentos duros no se usa necesariamente con fines de impartir propiedades elastoméricas al producto copolímero resultante, e idealmente no se usa así, se puede introducir en los productos resultantes una amplia variedad de propiedades poliméricas y combinaciones de propiedades. Productos especialmente preferidos de metátesis cruzada se forman por metátesis de poli(butadieno) o poli(2-cloro-1,3-butadieno) con copolímeros de etileno/dieno que comprenden no más de 5, preferiblemente no más de 3, más preferiblemente no más de 2, y lo más preferiblemente no más de 1 por ciento en moles de butadieno, isopreno, o 2-cloro-1,3-butadieno.

Dibujos

La figura 1 muestra diagramas de SAXS a tres temperaturas de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 1.

La figura 2 muestra diagramas de SAXS a tres temperaturas de una composición control preparada como se describe en el Experimento Comparativo A.

La figura 3 muestra un espectro infrarrojo de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 2.

La figura 4 muestra un espectro infrarrojo de una composición control preparada como se describe en el Experimento Comparativo B.

La figura 5 muestra un barrido de TEM de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 3.

La figura 6 muestra diagramas de SAXS a tres temperaturas de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 3.

La figura 7 muestra un barrido de TEM de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 4.

La figura 8 muestra diagramas de SAXS a tres temperaturas de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 4.

La figura 9 muestra un barrido de TEM de una composición control preparada como se describe en el Experimento Comparativo C.

La figura 10 (gráfico inferior) muestra un espectro de 1H NMR de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 5.

La figura 10 (gráfico superior) muestra un espectro de 1H NMR de una composición control preparada como se describe en el Experimento Comparativo D.

La figura 11 muestra un barrido de TEM de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 6.

La figura 12 muestra diagramas de SAXS a tres temperaturas de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 6.

La figura 13 muestra un gráfico de CRYSTAF para una composición de esta invención preparada como se describe en el ejemplo 7.

5 La figura 14 muestra un gráfico de CRYSTAF para una composición control preparada como se describe en el Experimento Comparativo E.

La figura 15 muestra diagramas de SAXS a tres temperaturas de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 8.

10 La figura 16 muestra diagramas de SAXS a tres temperaturas de una composición control preparada como se describe en el Experimento Comparativo F.

La figura 17 muestra un barrido de TEM de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 9.

La figura 18 (gráfico superior) muestra un espectro de ^1H NMR de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 10.

15 La figura 18 (gráfico inferior) muestra un espectro de ^1H NMR de una composición control preparada como se describe en el Experimento Comparativo G.

La figura 19 muestra un barrido de TEM de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 10.

Descripción detallada de la invención

20 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en este documento se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un Grupo o Grupos será al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema de la IUPAC para numerar grupos descrito en *Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990*, G.J. Leigh, Editor, Blackwell Scientific Publications (1990). A menos que se indique lo contrario, se indique implícito a partir del
25 contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso. Para fines de práctica de patentes de Estados Unidos, los contenidos de cualquier patente, solicitud de patente, o publicación, referidos en este documento se incorporan así por referencia en su integridad (o su equivalente versión de US se incorpora por referencia) especialmente con respecto a la descripción de técnicas sintéticas, definiciones (en la medida en que no sea inconsistente con cualquier definición proporcionada en la presente memoria) y conocimiento general de la
30 técnica.

La expresión “que comprende” y sus derivados no se destina a excluir la presencia de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, esté o no el mismo descrito en la presente memoria. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso de la expresión “que comprende”
35 pueden incluir cualquier otro aditivo, adyuvante, o compuesto sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier práctica sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto los que no son esenciales para la operatividad. La expresión “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o enumerado específicamente. El término “o”, a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

40 Cuando se usa en este documento con respecto a un compuesto químico, a menos que específicamente se indique lo contrario, el singular incluye todas las formas isómeras y viceversa (por ejemplo, “hexano”, incluye todos los isómeros del hexano individual y colectivamente). Los términos “compuesto” y “complejo” se usan indistintamente en este documento para referirse a compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. El término “átomo” se refiere al constituyente más pequeño de un elemento sin considerar el estado iónico, es decir, si el mismo lleva o no una
45 carga o carga parcial o está enlazado a otro átomo. El término “heteroátomo” se refiere a un átomo distinto de carbono o hidrógeno. Los heteroátomos preferidos incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se y Ge.

El término “hidrocarbilo” se refiere a sustituyentes monovalentes que contienen solamente átomos de hidrógeno y de carbono, que incluyen especies ramificadas y no ramificadas, saturadas o insaturadas, cíclicas, policíclicas o no
50 cíclicas. Los ejemplos incluyen grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcadienilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, arilo y alquinilo. “Hidrocarbilo sustituido” se refiere a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes no hidrocarbólicos. El término “heterocarbilo” se refiere a grupos que contienen uno o más átomos de carbono y uno o más heteroátomos y ningún átomo de hidrógeno. El enlace entre el átomo de carbono y cualquier heteroátomo así como los enlaces entre dos heteroátomos cualesquiera pueden ser un enlace covalente sencillo o múltiple o un enlace de coordinación u otro enlace dativo. Los ejemplos incluyen grupos triclorometilo,

perfluorofenilo, ciano e isocianato. La expresión “hidrocarbilo que contiene heteroátomos” o el término “heterohidrocarbilo” se refieren a grupos monovalentes en los que al menos un átomo distinto de hidrógeno o carbono está presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno. Así, un grupo alquilo sustituido con un grupo halógeno, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo arilsustituido, heteroarilo, heteroarilo alquil-sustituido, alcoxi, ariloxi, dihidrocarbiliborilo, dihidrocarbilibosfino, dihidrocarbibilamino, trihidrocarbilsililo, hidrocarbilitio, o hidrocarbilselenu, está dentro del alcance del término heterohidrocarbilo. Los ejemplos de grupos heteroalquilo adecuados incluyen los grupos clorometilo, 2-cianoetilo, hidroximetilo, benzoilmetilo, 2-piridilmetilo, clorobencilo, y trifluorometilo.

Cuando se usa en este documento, el término “aromático” se refiere a un sistema poliatómico cíclico de anillos conjugados que contiene $(4\delta+2)$ electrones- π , donde δ es un número entero superior o igual a 1. El término “condensado” cuando se usa en este documento con respecto a un sistema de anillos que contiene dos o más anillos poliatómicos cíclicos significa que, con respecto a al menos dos de sus anillos, al menos un par de átomos adyacentes está incluido en ambos anillos. El término “arilo” se refiere a un sustituyente aromático monovalente que puede ser un solo anillo aromático o anillos aromáticos múltiples que están condensados conjuntamente, unidos covalentemente, o unidos a un grupo común tal como un resto metilénico o etilénico. Los ejemplos de anillo(s) aromático(s) incluyen fenilo, naftilo, antraceno, y bifenilo, entre otros.

“Arilo sustituido” se refiere a un grupo arilo en el que uno o más átomos de hidrógeno enlazados a cualquier carbono se sustituyen por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alqueno, alquilo sustituido, alqueno sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, haloalquilo (por ejemplo CF_3), hidroxilo, amino, fosfido, alcoxi, amino, tio, nitro, y grupos hidrocarbilenos tanto saturados como insaturados, incluyendo los que están condensados con anillo(s) aromático(s), unidos covalentemente o unidos a un grupo común tal como un resto metilénico o etilénico. El grupo enlazante común puede ser también carbonilo como en los grupos de benzofenona, oxígeno como en los grupos difeniléter, o nitrógeno como en los grupos de difenilamina.

“Insaturación etilénica” o “grupo etilénico” se refiere a átomos de carbono alifáticos adyacentes unidos conjuntamente por dobles enlaces (hibridación electrónica no aromática sp^2), preferiblemente de la fórmula: $-\text{CR}^*=\text{CR}^*$, o $-\text{CR}^*=\text{CR}^*_2$, donde R^* independientemente en cada caso es hidrógeno, halógeno, nitrilo, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido que contiene hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno. El porcentaje de insaturación etilénica cuando se usa en este documento se calcula basado en el contenido total de enlaces carbono-carbono del polímero. La expresión “contenido de carbono etilénico” se refiere al porcentaje del peso de polímero total debido a tales átomos de carbono en dobles enlaces. Con fines de claridad, los contenidos de carbono etilénico de polímeros, perfectamente insaturados, de poli(butadieno), poli(isopreno) y poli(2-cloro-1,3-butadieno) son 42, 34 y 26 por ciento en peso, respectivamente. El término “colgante” se refiere a grupos o sustituyentes unidos a carbonos secundarios o terciarios sustituidos del polímero. El término “terminal” se refiere a grupos o sustituyentes unidos a un carbono primario del polímero.

El término “polímero” cuando se usa en este documento se refiere a un compuesto macromolecular que comprende múltiples unidades repetitivas y un peso molecular de al menos 100, preferiblemente al menos 1000. Preferiblemente, al menos una unidad repetitiva se encuentra presente consecutiva o no consecutivamente 6 o más veces, más preferiblemente 10 o más veces, y lo más preferiblemente 20 o más veces en promedio. Las moléculas que contienen menos de 6 de tales unidades repetitivas en promedio se denominan en este documento oligómeros. El término incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, y así sucesivamente. El término “interpolímero” se usa en este documento indistintamente con el término copolímero para referirse a polímeros que incorporan, en forma polimerizada, al menos dos unidades repetitivas diferenciadas, obtenidos normalmente a partir de monómeros separados copolimerizables. El monómero menos predominante en el copolímero o interpolímero resultante se menciona generalmente con el término “comonomero”.

El término “segmento(s)” se refiere a partes de un polímero insaturado que tiene(n) una composición uniforme y una longitud de cadena de carbonos de al menos 12 carbonos, preferiblemente al menos 20 carbonos, más preferiblemente al menos 30 carbonos, separados por insaturaciones etilénicas o, en el caso de un polímero que comprende una sola insaturación terminal, terminados por la insaturación etilénica. La insaturación presente en un resto cíclico tal como un grupo alicíclico o aromático no da por resultado la formación de segmentos. Idealmente, los segmentos de los presentes polímeros insaturados están sustancialmente libres de anillos internos o restos cíclicos. La expresión “composición uniforme” cuando se usa en este documento se refiere a segmentos que se derivan de las mismas corrientes de (co)monómero, estando gobernada la secuencia y regularidad estérica de cada segmento por la reactividad relativa de cada (co)monómero. En consecuencia, la secuencia monomérica y regularidad estérica en dos o más segmentos cualesquiera pueden variar de ser esencialmente idénticas a sustancialmente diferentes y cualquier grado de variación entre estos dos extremos.

La expresión “copolímero de bloques” se refiere a un polímero que tiene dos o más partes poliméricas distinguibles (bloques). Idealmente, los copolímeros de bloques presentan las propiedades de elastómeros termoplásticos (TPE) caracterizados por la presencia de bloques “blandos” o elastoméricos que conectan bloques “duros” cristalizables o vítreos del mismo polímero. A temperaturas de hasta la temperatura de fusión o temperatura de transición vítrea de

los segmentos duros, los polímeros demuestran carácter elastomérico. A temperaturas superiores al punto de fusión cristalino de los segmentos duros, los polímeros se vuelven fluidos, presentando comportamiento termoplástico.

La expresión “copolímero de bloques insaturado” se refiere a un copolímero de bloques que comprende insaturación etilénica entre bloques o dentro de uno o más de sus bloques. Un polímero insaturado o un bloque insaturado dentro de un copolímero de bloques puede comprender uno o más segmentos. El término “amorfo” se refiere a un polímero, bloque polimérico o segmento polimérico (llamados colectivamente entidades poliméricas de aquí en adelante) que carecen de punto de fusión cristalino. El término “cristalino” se refiere a una entidad polimérica que posee un punto de fusión cristalino. El término “semicristalino” se refiere a una entidad polimérica que posee un punto de fusión cristalino que es inferior al de una entidad polimérica completamente cristalina o más completamente cristalina de la misma composición química. Más concretamente, semicristalino cuando se usa en este documento se refiere a entidades poliméricas que poseen cristalinidad que es inferior al 90% de la cristalinidad máxima alcanzable para esa entidad polimérica. Para evitar duda, el término cristalino incluye entidades poliméricas semicristalinas.

El término “cadena principal” se refiere a la cadena polimérica continua más larga de un polímero. Todas las otras cadenas poliméricas se llaman cadenas laterales, ramificaciones, o cadenas poliméricas injertadas. Las cadenas cortas o ramificación de cadena corta se refieren a ramificaciones de la cadena principal resultante de la polimerización de monómeros que contienen tres o más carbonos. La polimerización de tales monómeros que contienen dos o más insaturaciones etilénicas pueden dar por resultado la formación de ramificaciones insaturadas (insaturación colgante) en el polímero resultante. La metátesis de polímeros que contienen tales ramificaciones insaturadas puede dar por resultado la formación de copolímeros de bloques de tipo “peine”, es decir, polímeros que tienen múltiples tipos de cadenas poliméricas colgantes desde una cadena principal central. Alternativamente, el producto polimérico resultante puede estar reticulado.

Cuando se usa en este documento, la expresión “químicamente distinguible” se refiere a entidades poliméricas que contienen una propiedad o característica química identificable que permite que el polímero, bloque o segmento se distinga de otro polímero, bloque o segmento. Se excluyen específicamente las entidades poliméricas que difieren una de otra solamente por el peso molecular o distribución de pesos moleculares tales como los productos que se pueden formar por metátesis de un solo polímero insaturado. Los ejemplos de entidades poliméricas químicamente distinguibles incluyen las que difieren en composición, tacticidad, densidad, cristalinidad, tamaño de cristalitas, punto de fusión cristalino, temperatura de transición vítrea, constante dieléctrica, parámetro de solubilidad, o parámetro de interacción χ . Los valores anteriores pueden ser esperados o medidos realmente. La presencia de entidades poliméricas químicamente distinguibles se determina fácilmente por técnicas analíticas estándar, tales como punto de fusión identificable, por técnicas de NMR, análisis IR para polímeros que contienen grupos polares, CRYSTAF, ATREF, TREF, o por otros métodos. Bloques poliméricos preferidos químicamente distinguibles en los presentes copolímeros son los caracterizados por una diferencia en el punto de fusión cristalino, polaridad (χ), tacticidad (triada rrr o mmm), temperatura de transición vítrea esperada (T_g), parámetro de interacción χ , o parámetro de solubilidad esperado.

Las propiedades químicas de un segmento polimérico se pueden determinar en esta invención por etenolisis del polímero insaturado de acuerdo con procedimientos conocidos, y análisis de las propiedades de los segmentos restantes por técnicas analíticas estándar. Antes del análisis puede ser necesaria la separación de diferentes segmentos por levigación, cromatografía, u otra técnica de fraccionamiento.

La identificación de monómero y comonómero, cantidad de comonómero, niveles de insaturación, ramificación y tacticidad en entidades poliméricas de los presentes reactivos poliméricos y productos se pueden lograr usando técnicas de NMR tales como las descritas en NMR and Macromolecules: sequence, dynamic and domain structure, James C. Randall, ed.; ACS Symposium Series, 247; American Chemical Society, Washington, D.C. (1984) (de aquí en adelante, Randall).

Las propiedades poliméricas se pueden caracterizar en esta invención por valores reales, es decir, valores medidos o calculados basados en muestras o propiedades esperadas. El término “esperado” cuando se usa con referencia a las propiedades de entidades poliméricas son las propiedades predichas por el método de cálculo de polímeros de peso molecular infinito, temperatura ambiente (25°C), atácticos, descrito en Jozef Bicerano, Prediction of Polymer Properties, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York (de aquí en adelante, Bicerano). La técnica se incorpora también en programa informático, que incluye SYNTHIA™, disponible en Molecular Simulations Inc., una filial de Pharmacopeia, Inc. Las propiedades esperadas de ciertos polímeros representativos calculadas de acuerdo con la técnica de Bicerano se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades Poliméricas Esperadas Calculadas

Polímero	Fórmula de la Unidad de Repetición	Índice de Refracción (n)	Constante Dieléctrica (ϵ)	Transición Vítrea Tg (°C)	Parámetro de Solubilidad $\delta_2((J/cc)^{1/2})$
poli(etileno)	CH ₂	1,4648	2,33	-86	16,8
poli(propileno)	C ₃ H ₆	1,4713	2,26	-38	16,1
poli(1-buteno)	C ₄ H ₈	1,466	2,28	-57	16,3
poli(1-hexeno)	C ₆ H ₁₂	1,466	2,30	-77	16,5
poli(1-octeno)	C ₈ H ₁₆	1,4795	2,31	-86	16,6
poli(isobutileno)	C ₄ H ₈	1,6037	2,22	-83	15,4
poli(estireno)	C ₈ H ₈	1,5673	2,57	106	19,5
poli(cloropreno)	C ₄ H ₅ Cl	1,5055		-36	19,5
poli(1,2-butadieno)	C ₄ H ₆	1,5188	2,32	13	16,8
poli(1,4-butadieno)	C ₄ H ₆	1,5159	2,28	-99	17,7
poli(isopreno)	C ₅ H ₈	1,4918	2,32	-72	17,2
poli(cicloocteno (ROMP)*	C ₈ H ₁₄	1,4864	2,32	-90	17,3
poli(ciclodeceno) (ROMP)*	C ₁₀ H ₁₈	1,4828	2,32	-88	17,2
poli(ciclododeceno) (ROMP)*	C ₁₂ H ₂₂	1,4846	3,07	-87	17,1
poli(metacrilato de metilo)	C ₅ H ₇ O ₂	1,5425	3,99	84	17,7
poli(acrilonitrilo)	C ₃ H ₃ N	1,5560	2,93	91	24,6
poli(cloruro de vinilo)	C ₂ H ₃ Cl	1,6080	2,86	20	19,4
poli(cloruro de vinilideno)	C ₂ H ₂ Cl ₂	1,5870	2,90	146	21,0
policarbonato de bisfenol-A	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	1,5558	3,28	100	19,3
poli(tereftalato de etileno)	C ₁₀ H ₈ O ₄	1,5130	3,47	57	19,8
poli(ϵ -caprolactama)	C ₆ H ₁₁ ON	1,475	2,91	-44	25,1
poli(ϵ -caprolactona)	C ₆ H ₁₀ O ₂	1,4648	2,77	-68	17,8
poli(oxietileno)	C ₂ H ₄ O	1,465	3,11	-60	19,1
poli(oximetileno)	CH ₂ O				20,6

* ROMP significa polimerización por metátesis de apertura de anillo

El término "elastomérico" se refiere a entidades poliméricas que tienen Tg inferior a 25°C, preferiblemente inferior a 0°C, y restauración elástica de al menos 90 por ciento cuando se prueba de acuerdo con ASTM D-1708 a 21°C. El punto de fusión cristalino (Tm) se refiere al punto de fusión de pico determinado por DSC de acuerdo con el método de prueba ASTM D-3418.

5

Los reactivos poliméricos insaturados se preparan idealmente mediante polimerización por adición de uno o más monómeros olefínicos, preferiblemente uno o más monómeros α -olefínicos y un dieno, usando adecuadamente un catalizador Ziegler/Natta, metalloceno, post-metalloceno, u otro catalizador de polimerización por coordinación, para cuya preparación se describen procedimientos adecuados con más detalle de aquí en adelante. Por la expresión "catalizador de polimerización Ziegler/Natta" se entiende una composición catalítica apropiada para polimerización de olefinas que comprende un compuesto organometálico en el que el metal es de los grupos 2, 12 o 13 de la Tabla Periódica de los Elementos en combinación con al menos otro compuesto, especialmente un haluro, óxido u oxihaluro, de un metal seleccionado de los grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

10

Debido al contenido de insaturación relativamente bajo de los presentes reactivos copoliméricos que contienen segmentos duros, los segmentos que participan en la presente metátesis cruzada tienen idealmente una longitud de segmento, o SL, expresada como el número promedio de unidades de repetición monoméricas, de 20 a 1000, preferiblemente de 40 a 100, que corresponde a copolímeros que contienen de aproximadamente 0,1 a 5 por ciento en moles de dieno polimerizado, preferiblemente de 1 a 2,5 por ciento en moles de dieno. Más idealmente, los segmentos duros presentes en el producto de metátesis resultante son segmentos cristalinos o semicristalinos, de T_m alta. Los ejemplos de monómeros que tienden a dar polímeros cristalinos o semicristalinos son monómeros simétricos tales como etileno, tetrafluoroetileno, cloruro de vinilideno, y fluoruro de vinilideno. Los ejemplos de monómeros que dan segmentos de polímero táctico son monómeros asimétricos tales como propileno, estireno y 4-metil-1-penteno. Los ejemplos de monómeros que dan polímeros que tienen alta temperatura de transición vítrea incluyen ácido metacrílico, metacrilato de metilo, estireno, y *p*-metilestireno.

En una realización preferida, un reactivo polimérico insaturado es un copolímero de butadieno con etileno o propileno, formando así segmentos duros de polímeros alifáticos que son cristalinos o isotácticos. El otro reactivo polimérico deseable es poli(butadieno), poli(isopreno), poli(2-cloro-1,3-butadieno), o un copolímero de butadieno, isopreno, o 2-cloro-1,3-butadieno con una mezcla de etileno y una α -olefina(C₃-C₈), formando así segmentos de copolímero de etileno/ α -olefina que son amorfos (llamados "segmentos blandos"). El polímero resultante de metátesis cruzada comprende combinaciones aleatorias de tales segmentos duros y blandos en el mismo polímero, produciendo así un producto que tiene propiedades elastoméricas termoplásticas. Para los fines de esta invención, el término "aleatorio" se refiere a una propiedad o resultado que sigue y/o surge de ningún modelo determinista describable. Los procedimientos de metátesis son aleatorios en lo que escinden los enlaces etilénicos de un polímero insaturado y cómo se recombinan los fragmentos moleculares resultantes para formar nuevos enlaces etilénicos no es predecible y no sigue reglas predeterminadas. Se observa que tales procedimientos conducen a composiciones que tienen una distribución aleatoria de segmentos poliméricos, lo que consecuentemente conduce a una distribución aleatoria de bloques poliméricos.

La cantidad de insaturación etilénica de los polímeros reactivos se puede determinar por cualquier técnica adecuada, tal como titulación con monoclóruo de yodo (ICl), análisis por NMR u otra técnica. Cuando sea apropiado, se puede usar una combinación de estas técnicas. La titulación con ICl es una técnica muy conocida para determinar el nivel de insaturación carbono-carbono en una amplia variedad de polímeros donde se usa monoclóruo de yodo para reaccionar con cualquier insaturación presente en el polímero. El método no distingue entre insaturación interna y terminal o vinílica.

El análisis espectroscópico por NMR tiene particular utilidad para su uso con homopolímeros y copolímeros de dienos conjugados, debido al hecho de que la cantidad de insaturación interna de los polímeros (resultante de la adición 1,4 del dieno) a diferencia de la insaturación vinílica (resultante de la adición 1,2 del dieno) se puede determinar usando esta técnica. Las técnicas de NMR de análisis de polímeros incluyen especialmente las de Randall.

Combinaciones preferidas de reactivos poliméricos insaturados para usar en esta invención son las que contienen uno o más segmentos que tienen alta cristalinidad, especialmente segmentos que son poli(propileno) isotáctico o poli(etileno) cristalino o semicristalino, y al menos otro polímero insaturado que contiene uno o más segmentos que son amorfos o elastoméricos, seleccionado de poli(butadieno) o poli(2-cloro-1,3-butadieno). Muy idealmente, se usan solamente dos polímeros insaturados.

Los polímeros insaturados adecuados para usar en esta invención contienen preferiblemente insaturación etilénica no terminal en la cadena principal polimérica o en una o más de sus ramificaciones. También puede estar presente insaturación terminal o vinílica, sin apartarse del alcance de la presente invención, siempre que alguna insaturación no terminal esté presente en al menos uno de los reactivos poliméricos insaturados. Un reactivo polimérico insaturado adecuado comprende segmentos de un homopolímero de etileno o propileno y/o segmentos copoliméricos de etileno y una o más olefinas(C₃-C₈), o segmentos copoliméricos de propileno con etileno o una o más olefinas C₄₋₈. Generalmente, los segmentos de homopolímeros de etileno o propileno son cristalinos y los segmentos copoliméricos son amorfos o incluso elastoméricos. Los segmentos poliméricos anteriores pueden estar en los mismos polímeros o, preferiblemente, en polímeros separados. Son preferidos los copolímeros etilénicamente insaturados formados por polimerización de etileno con un dieno, propileno con un dieno, o propileno y uno o más de

entre etileno, buteno u octeto en una cantidad de 0 a 15 por ciento, especialmente 0-10 por ciento, y un dieno. Muy idealmente, los segmentos de homopolímeros de etileno son cristalinos y los segmentos de homopolímeros de propileno son isotácticos, que tienen un punto de fusión cristalino de 130°C o mayor. Se proporciona insaturación etilénica por el dieno, especialmente butadieno, presente en una cantidad para proporcionar después de la polimerización el nivel deseado de insaturación(es) etilénica(s) no terminal(es) por molécula.

Otros polímeros adecuados incluyen los que contienen funcionalidades, que incluye funcionalidad de hidroxilo, ácido, especialmente ácido carboxílico, éster, especialmente éster de ácido carboxílico, amina, haluro, nitrilo, anhídrido, epóxido, carbonato, uretano, o tiol. Generalmente, la presencia de grupos funcionales polares tales como los anteriores puede requerir el uso de catalizadores de metátesis que son estables e inalterables. Los catalizadores

5 adecuados incluyen catalizadores de rutenio homogéneos que incluyen catalizadores de Grubbs de primera generación, ejemplificados por dicloruro de bis(triciclohexilfosfina)-bencilideno rutenio, y catalizadores de Grubbs de segunda generación, ejemplificados por dicloruro de triciclohexilfosfina[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno][bencilideno] rutenio. “Catalizadores de Grubbs de primera generación y segunda generación”, llamados así por su inventor fundamental Rober H. Grubbs, se describen en los documentos WO 96/04289, WO 02/083742, y otras publicaciones. Los catalizadores de Grubbs de primera generación y segunda generación tienden a ser relativamente tolerantes frente al aire, humedad, y una amplia gama de grupos funcionales polares tales como funcionalidades ácido y éster.

10 Los polímeros reactivos insaturados se pueden preparar fácilmente usando técnicas de polimerización estándar, tales como polimerizando una mezcla olefínica que comprende una o más olefinas en combinación con al menos un dieno conjugado o no conjugado usando técnicas de polimerización por radicales libres, adición, apertura de anillo, aniónica, catiónica, condensación, o metátesis. El método por el cual se produce el polímero reactivo insaturado puede afectar al producto resultante de metátesis. Por ejemplo, se originarán generalmente bloques de mayor longitud cuando el polímero reactivo es un simple copolímero dibloque o tribloque preparado, por ejemplo, por
15 polimerización aniónica de una olefina y un dieno conjugado. Sigue una descripción más detallada de los diversos métodos para preparar los reactivos poliméricos insaturados.

A. Polimerización por radicales libres

20 La polimerización por radicales libres de comonómeros es apta para usar con números grandes de comonómeros para producir una amplia variedad de polímeros insaturados que comprenden, por ejemplo, combinaciones de una Tg alta, segmentos de bloques duros cristalinos o semicristalinos, y bloques blandos de Tg baja. La polimerización por radicales libres es compatible también con monómeros polares y no polares, y los polímeros resultantes se pueden someter a injerto con otros segmentos poliméricos funcionalizados. El polímero final se puede hidrogenar para reducir el nivel de insaturación y/o eliminar la insaturación terminal si se desea. Las técnicas adecuadas incluyen copolimerización por radicales libres de uno o más monómeros copolimerizables con un dieno y/o un
25 compuesto etilénico tal como un derivado del acetileno, y opcionalmente injerto, para formar polímeros lineales o ramificados con insaturaciones colgantes y/o de cadena principal así como polimerización, bajo condiciones de polimerización por radicales libres, de uno o más monómeros y opcionalmente injerto, opcionalmente incluyendo además tratamiento a altas temperaturas, deshidrogenación, deshalohidrogenación u otro procedimiento para aumentar la insaturación.

30 Los monómeros adecuados para usar en polimerización por radicales libres incluyen prácticamente cualquier monómero etilénicamente insaturado. Los ejemplos de monómeros adecuados y detalles respecto a tales procedimientos se encuentran en “Polymer Handbook”, 4th Ed, Brandrup, Immergut, and Grulke, Eds., Wiley, 1999; y “Copolymerization”, G. E. Ham, Ed., High Polymers, Vol. XVIII, Interscience, 1964.

35 Los monómeros preferidos polimerizados adecuadamente por técnicas de polimerización por radicales libres incluyen α -olefinas alifáticas y aromáticas y olefinas sustituidas, dienos conjugados y no conjugados, y olefinas cíclicas y poliolefinas. Los ejemplos incluyen: etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, estireno, vinilciclohexano, α -metilestireno, *p*-viniltolueno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2,4-hexadieno, 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2-metil-3-etil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-heptadieno, 3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 3-n-propil-1,3-pentadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2,3-di-n-propil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2-fluoro-1,3-butadieno, 2-metoxi-1,3-butadieno, 2-etoxi-3-etil-1,3-butadieno, 2-etoxi-3-metil-1,3-hexadieno, decadieno, divinilbenceno, ciclohexeno, vinilciclohexeno, benzociclobuteno, norborneno, norbornadieno, dicitlopentadieno, etiliden-norborneno y sus mezclas.
45

B. Polimerización por adición

50 Los procedimientos de polimerización por adición, tales como las polimerizaciones catalizadas por metales de transición descritas con más detalle más adelante, son compatibles con un gran número de monómeros, excluyendo normalmente monómeros que contienen grupos polares no protegidos. Ciertos monómeros pueden producir polímeros cristalinos con altos puntos de fusión o polímeros con temperaturas de transición vítrea muy bajas. Polímeros producidos polimerizando uno o más monómeros polimerizables por adición junto con un dieno, preferiblemente un alcadieno conjugado, especialmente 1,4-butadieno, y/o un compuesto alquínico, especialmente un derivado del acetileno, forman polímeros ramificados o lineales con insaturación(es) colgante(s) y/o en la cadena principal. Además, se puede originar insaturación de final de cadena debido a eliminación de beta-hidruro y/o se
55 puede originar una pequeña cantidad de insaturación(es) de cadena principal a partir de una deshidrogenación espontánea aleatoria durante el procedimiento de polimerización. Los polímeros insaturados originales producidos por procedimientos de polimerización por adición se pueden deshidrogenar parcialmente para limitar la cantidad de insaturación etilénica al intervalo preferido mencionado anteriormente y/o controlar el tipo de insaturación, por ejemplo, hidrogenando preferiblemente insaturación terminal y/o colgante.

Una lista parcial de monómeros polimerizados adecuadamente por técnicas de polimerización por adición incluye α -olefinas alifáticas y aromáticas y olefinas sustituidas, dienos conjugados y no conjugados, y olefinas cíclicas y poliolefinas. Los ejemplos incluyen: etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, estireno, vinilciclohexano, α -metilestireno, *p*-viniltolueno, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 2,4-hexadieno, 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2-metil-3-etil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-heptadieno, 3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 3-*n*-propil-1,3-pentadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2,3-di-*n*-propil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2-fluoro-1,3-butadieno, 2-metoxi-1,3-butadieno, 2-etoxi-3-etil-1,3-butadieno, 2-etoxi-3-metil-1,3-hexadieno, decadieno, divinilbenceno, ciclohexeno, vinilciclohexeno, benzociclobuteno, norborneno, norbornadieno, dicitlopentadieno, etiliden-norborneno, y sus mezclas.

C. Polimerización aniónica

La polimerización aniónica es frecuentemente muy útil al producir copolímeros de bloques que contienen insaturación etilénica, tal como por sistemas de adición de monómeros consecutivos o procedimientos de copulación. Se usan dienos conjugados o monómeros multifuncionales para introducir insaturación de cadena principal y/o colgante en los polímeros. Los polímeros, especialmente los que contienen butadieno o isopreno, se pueden hidrogenar parcialmente para controlar la cantidad y tipo de insaturación. Los monómeros adecuados para polimerización bajo condiciones de polimerización aniónica incluyen:

etileno, estireno, α -metilestireno, y *p*-viniltolueno,

dienos conjugados tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,5-hexadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2-metil-3-etil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-heptadieno, 3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 3-*n*-propil-1,3-pentadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2,3-di-*n*-propil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno.

divinilbenceno y diviniltolueno,

metacrilato de metilo, cianoacrilato, y acrilato de butilo,

acrilonitrilo.

D. Polimerización por apertura de anillo

Las polimerizaciones por apertura de anillo pueden dar por resultado polímeros y copolímeros con insaturación de cadena principal o colgante si se usan comonómeros funcionales. También se pueden incorporar insaturaciones en el polímero mediante la elección de grupo iniciador, tal como alcoholes insaturados. Una lista parcial de compuestos adecuados susceptibles de polimerización por apertura de anillo incluye:

óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, y trioxano,

lactamas, tales como caprolactama,

tioéteres cíclicos,

epiclorohidrina y sus derivados,

oxepanos y oxetanos,

lactonas,

lactidas,

anhídridos cíclicos, y

aminas cíclicas.

E. Polimerización por metátesis

Se puede usar metátesis de monómeros insaturados o mezclas de monómeros para producir uno o todos los polímeros insaturados para usar de acuerdo con la presente invención. Tales polímeros y copolímeros contienen naturalmente insaturación etilénica a lo largo de la cadena principal polimérica. Se pueden introducir otros dobles enlaces colgantes mediante el uso de monómeros multifuncionales. Una lista parcial de monómeros adecuados para usar en tal polimerización por metátesis incluye:

dienos acíclicos, tales como 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,5-hexadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 2-metil-3-etil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-heptadieno, 3-octadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 3-*n*-propil-1,3-pentadieno, 4,5-dietil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2,3-di-*n*-propil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, 2-fluoro-1,3-butadieno, 2-metoxi-1,3-butadieno, 2-etoxi-3-etil-1,3-butadieno, y 2-etoxi-3-metil-1,3-hexadieno,

olefinas cíclicas tales como ciclopenteno, ciclohexeno, y cicloocteno,

dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, dicitlopentadieno, etiliden-norborneno, norborneno, norbornadieno, y ciclooctadieno.

10 F. Polimerización por condensación o crecimiento en etapas

Se pueden producir polímeros y copolímeros de condensación usando comonómeros que tienen insaturación colgante o de cadena principal, preparando así polímeros insaturados adecuados para usar como uno o todos los reactivos poliméricos insaturados del presente procedimiento de metátesis. Además, los polímeros que contienen la funcionalidad éster se pueden exponer a transesterificación con moléculas que contienen insaturación de cadena principal o colgante para producir polímeros insaturados adecuados para usar en el presente procedimiento. Los ejemplos de compuestos adecuados para usar en tales procedimientos de transesterificación (y en la presente invención) incluyen: poliésteres, polianhidridos, poliacetales, poli(acrilamida), poliamidas, poliuretanos, poliureas, fibroína de seda, celulosa, resinas de fenol-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, polisulfuros, polisiloxanos, policarbonatos, poliéteres, poliimidaz, poliaminas, polisacáridos, y proteínas. Los polímeros preferidos de condensación o crecimiento en etapas para usar en la presente invención incluyen poliamidas etilénicamente insaturadas, policarbonatos, poliuretanos y poliéteres.

Se debe entender que todos los procedimientos anteriores para preparar polímeros insaturados son adecuados para usar en el presente procedimiento siempre que se observen los requisitos previamente descritos respecto al contenido de insaturación etilénica entre pares de polímeros. Los polímeros más preferidos que contienen segmentos duros insaturados para usar en la presente invención son hidrocarburos poliolefinicos de composición relativamente uniforme, que tienen polidispersidad de aproximadamente 1,8 a 5,0, preparados mediante polimerización por adición, especialmente polimerización por coordinación, de una o más α -olefinas alifáticas (C_2 - C_{20}) con un dieno conjugado, especialmente butadieno, isopreno o 2-cloro-1,3-butadieno.

Descripción del procedimiento de metátesis

Las condiciones adecuadas de metátesis para usar en la presente invención incluyen poner en contacto secuencial o simultáneo uno o más catalizadores de metátesis con los respectivos reactivos poliméricos insaturados. La metátesis puede tener lugar en fase líquida tal como por el uso de disolventes o en masas fundidas de uno o más polímeros, o en un procedimiento de estado sólido, y no requiere que los polímeros sean completamente miscibles o solubles siempre durante el procedimiento. Los reactivos poliméricos insaturados se pueden sintetizar simultáneamente, o en serie, con la presente metátesis en uno o más reactores de gran capacidad, en disolución, suspensión espesa, suspensión, fase gaseosa, u otros reactores de polimerización, como una operación unitaria del presente procedimiento o por separado. En una realización, los polímeros originales para la presente metátesis se coproducen antes de la metátesis, y se someten al presente procedimiento antes de su recuperación o aislamiento, evitando así la necesidad de refusión, disolución y/o mezcla de los reactivos poliméricos insaturados. Muy idealmente, la temperatura y medio de reacción se eligen de manera que al menos un componente de la mezcla de reacción se funda o se disuelva suficientemente para proporcionar un medio de reacción fluido.

El peso molecular de los productos poliméricos resultantes puede variar desde tan bajo como 250 g/mol a tan alto como 1×10^7 g/mol. La polidispersidad (M_w/M_n) es dependiente de la polidispersidad y funcionalidad de los polímeros originales. Intervalos adecuados de M_w/M_n para los productos poliméricos resultantes son desde aproximadamente 1,0 a 100, y preferiblemente son desde 1,8 a 10.

Como el producto del presente procedimiento es una distribución aleatoria de segmentos poliméricos, el producto puede comprender una parte de segmentos poliméricos desunidos. La fracción de segmentos desunidos se puede caracterizar por cualquier técnica analítica adecuada, tal como CRYSTAF, TREF, o ATREF. En general, la cantidad de segmentos desunidos varía de 2 a 98 por ciento, preferiblemente de 2 a 5 por ciento. La fracción de segmentos desunidos se puede hacer variar dependiendo de la naturaleza de los reactivos poliméricos insaturados y el deseado uso final del producto polimérico resultante.

Productos de metátesis

Los productos copoliméricos de la invención comprenden una distribución aleatoria de bloques poliméricos y de longitudes de bloques. La distribución de longitudes de los bloques es dependiente de la distribución de longitudes de los segmentos de los reactivos poliméricos iniciales y el grado de metátesis realizada. Los polímeros de la

invención se distinguen de copolímeros dibloque, tribloque u otros debido a la presencia de conectividad aleatoria de bloques poliméricos y a una distribución estadística de longitudes de bloques. Si están presentes más de dos tipos de polímeros y/o están presentes insaturaciones de cadenas colgantes inicialmente o generadas durante el procedimiento de metátesis, otros tipos de polímeros tales como polímeros peine estarán presentes en el producto resultante.

Se originan polímeros lineales cuando se metatesizan polímeros insaturados lineales que tienen una o más insaturaciones de cadena principal. Se origina ramificación en productos poliméricos cuando se metatesizan polímeros insaturados que tienen una combinación de insaturación de cadena principal e insaturación colgante, incluyendo ramificaciones insaturadas de cadena larga. Se forman polímeros peine cuando uno o más polímeros originales insaturados tienen predominantemente insaturación colgante y al menos otro polímero original insaturado tiene predominantemente insaturación de cadena principal. Para el caso especial en que un polímero original insaturado contiene predominantemente funcionalidad vinílica colgante, se puede originar una red entrecruzada, dando polímeros que incluyen productos ligeramente reticulados o completamente vulcanizados. Por otra parte, la insaturación terminal no tiene efecto alguno en el presente procedimiento y genera simplemente un bloque terminal relativamente largo en el producto resultante. Preferiblemente la mayor parte o prácticamente toda la insaturación etilénica de los polímeros reactivos es insaturación no terminal.

Los productos poliméricos específicos no limitantes obtenibles de acuerdo con la presente invención incluyen los resultantes de metátesis de la siguiente combinación de polímeros reactivos insaturados. En todos los casos el valor de T_m o T_g puede ser real o esperado.

A. Poli(etileno) Insaturado + Caucho Diénico Insaturado

1. El producto de metátesis cruzada está compuesto por segmentos de poli(etileno) cristalino o semicristalino (segmentos duros) con una transición de fusión que tiene una T_m asociada y segmentos de un polímero diénico elastomérico (segmentos blandos) que tienen una T_g asociada o segmentos no poliméricos de cadena corta, especialmente si se usan polímeros diénicos muy insaturados (niveles de insaturación del polímero diénico de 10-50 por ciento en moles). El uso de elastómeros diénicos que contienen grupos polares, especialmente 2-cloro-1,3-butadieno, 2-fluoro-1,3-butadieno, o copolímeros de acrilonitrilo/1,3-butadieno, proporciona resistencia química mejorada.

2. La fracción másica de segmentos duros de poli(etileno) en el producto polimérico varía idealmente de 4 a 96 por ciento. La fracción másica de poli(etileno) desunido idealmente es menor que 50 por ciento, preferiblemente inferior o igual a 25 por ciento.

En las siguientes realizaciones:

T_m es mayor que 100°C, más preferiblemente mayor que 115°C, y lo más preferiblemente mayor que 128°C y T_g es menor que 0°C, más preferiblemente menor que -50°C, lo más preferiblemente menor que -100°C.

B. Poli(propileno) Insaturado + Caucho Diénico Insaturado

1. El producto de metátesis cruzada preferiblemente está compuesto por segmentos de poli(propileno) (segmentos duros) con una transición de fusión que tiene una T_m asociada y segmentos de un polímero diénico elastomérico (segmentos blandos) que tienen una T_g asociada o segmentos no poliméricos de cadena corta, especialmente si se usan polímeros diénicos muy insaturados (niveles de insaturación del polímero diénico de 10-50 por ciento en moles). El uso de elastómeros diénicos que contienen grupos polares, especialmente 2-cloro-1,3-butadieno, 2-fluoro-1,3-butadieno, o copolímeros de acrilonitrilo/1,3-butadieno, proporciona resistencia química mejorada.

2. El polímero puede contener opcionalmente segmentos de poli(etileno) cristalinos o semicristalinos con punto de fusión cristalino asociado que es menor que la T_m de la transición de fusión para los segmentos duros de poli(propileno).

3. La fracción másica de segmentos duros de poli(propileno) es idealmente de 4 a 96 por ciento. Más idealmente, la fracción másica de poli(propileno) desunido es inferior a 50 por ciento, preferiblemente inferior o igual a 25 por ciento.

En las siguientes realizaciones:

T_m es mayor que 100°C, más preferiblemente mayor que 130°C, y lo más preferiblemente mayor que 150°C;

T_g es menor que 0°C, más preferiblemente menor que -50°C, y lo más preferiblemente menor que -100°C.

C. Polímero Vinilaromático No Cristalino Insaturado + Caucho Diénico Insaturado

- 5 1. El producto de metátesis cruzada está compuesto preferiblemente por segmentos duros de un polímero vinilaromático no cristalino con una T_g^1 asociada y segmentos de un polímero diénico elastomérico (segmentos blandos) que tienen una T_g^2 asociada, o segmentos no poliméricos de cadena corta, especialmente si se usan polímeros diénicos muy insaturados (insaturación de 10-50 por ciento en moles). El uso de elastómeros diénicos que contienen grupos polares, especialmente 2-cloro-1,3-butadieno, 2-fluoro-1,3-butadieno, o copolímeros de acrilonitrilo/1,3-butadieno, proporciona resistencia química mejorada.
2. La fracción másica de segmentos duros de polímero vinilaromático no cristalino es idealmente de 4 a 96 por ciento. Preferiblemente, la fracción másica de segmentos duros de polímero vinilaromático no cristalino desunidos es menor que 50 por ciento, más preferiblemente inferior o igual 25 por ciento.
- 10 En las realizaciones siguientes:
- T_g^1 es preferiblemente mayor que 100°C, más preferiblemente mayor que 105°C, y lo más preferiblemente mayor que 120°C.
- T_g^2 es preferiblemente menor que 0°C, más preferiblemente menor que -50°C, y lo más preferiblemente menor que -100°C.
- 15 D. Copolímero Insaturado de Etileno/Cicloolefina + Caucho Diénico Insaturado
1. El producto de metátesis cruzada está compuesto preferiblemente por segmentos de copolímero de etileno/cicloolefina (segmentos duros) con una transición de fusión que tiene una T_m asociada y segmentos de un polímero diénico elastomérico (segmentos blandos) que tienen una T_g asociada o segmentos no poliméricos de cadena corta, especialmente si se usan polímeros diénicos muy insaturados (niveles de insaturación del polímero diénico de 10-50 por ciento en moles). El uso de elastómeros diénicos que contienen grupos polares, especialmente 2-cloro-1,3-butadieno, 2-fluoro-1,3-butadieno, o copolímeros de acrilonitrilo/1,3-butadieno, proporciona resistencia química mejorada.
- 20 2. La fracción másica de segmentos duros de copolímero de etileno/cicloolefina en el producto varía idealmente de 4 a 96 por ciento. La fracción másica de segmentos duros de copolímero de etileno/cicloolefina desunidos es idealmente menor que 50 por ciento, preferiblemente inferior o igual a 25 por ciento.
- 25 En las siguientes realizaciones:
- La T_m es preferiblemente mayor que 120°C, más preferiblemente mayor que 130°C, lo más preferiblemente mayor que 135°C, y
- 30 la T_g de los segmentos elastómeros es menor que 0°C, más preferiblemente menor que -50°C, lo más preferiblemente menor que -100°C.
- E. Polímero Insaturado Cristalino que Contiene Grupos Polares + Caucho Diénico Insaturado
1. El producto de metátesis cruzada está compuesto preferiblemente por segmentos de polímero cristalino que contiene grupos polares (segmentos duros) con una transición de fusión que tiene una T_m asociada y segmentos de un polímero diénico elastomérico (segmentos blandos) que tienen una T_g asociada o segmentos no poliméricos de cadena corta, especialmente si se usan polímeros diénicos muy insaturados (insaturación de 10-50 por ciento en moles).
- 35 2. La fracción másica de segmentos duros de polímero cristalino que contiene grupos polares en el producto copolimérico varía idealmente de 4 a 96 por ciento. La fracción másica de segmentos duros desunidos de polímero cristalino que contiene grupos polares es idealmente menor que 50 por ciento, preferiblemente inferior o igual a 25 por ciento.
- 40 En las siguientes realizaciones,
- la T_m es mayor que 100°C, más preferiblemente mayor que 115°C, lo más preferiblemente mayor que 128°C, y
- la T_g es menor que 0°C, más preferiblemente menor que -50°C, lo más preferiblemente menor que -100°C.
- 45 F. Polímero Insaturado Cristalino que Contiene Grupos Polares + Elastómero Insaturado Diénico que Contiene Grupos Polares
1. El producto de metátesis cruzada está compuesto preferiblemente por segmentos de polímero cristalino que contiene grupos polares (segmentos duros) con una transición de fusión que tiene una T_m asociada y segmentos de un polímero diénico elastomérico que contiene grupos polares (segmentos blandos) que tienen una T_g asociada o segmentos no poliméricos de cadena corta, especialmente si se usan polímeros diénicos muy insaturados

(insaturación de 10-50 por ciento en moles). El uso de poli(2-cloro-1,3-butadieno), poli(2-fluoro-1,3-butadieno), o copolímeros de acrilonitrilo/1,3-butadieno proporciona resistencia química mejorada.

- 5 2. La fracción másica de segmentos duros de polímero cristalino que contiene grupos polares en el producto copolimérico varía idealmente de 4 a 96 por ciento. La fracción másica de segmentos duros desunidos de polímero cristalino que contiene grupos polares es idealmente menor que 50 por ciento, preferiblemente inferior o igual a 25 por ciento.

En las siguientes realizaciones:

la T_m es mayor que 100°C, más preferiblemente mayor que 115°C, lo más preferiblemente mayor que 125°C, y

la T_g es menor que 30°C, más preferiblemente menor que -20°C, lo más preferiblemente menor que 0°C.

- 10 La identificación de los diversos segmentos poliméricos se realiza mediante el uso de técnicas de CRYSTAF, TREF, ATREF, DSC, IR o NMR, o combinación de ellas.

Síntesis de Polímeros Reactivos Insaturados Mediante Polimerización por Adición

- 15 Un procedimiento preferido para preparar polímeros reactivos de segmentos duros insaturados para usar en esta invención es la polimerización por adición de una o más olefinas y una diolefina. Los catalizadores adecuados para tal copolimerización incluyen los muy conocidos catalizadores de coordinación a base de metales de transición previamente descritos para usar en polimerizaciones de monómeros olefínicos. Los catalizadores especialmente preferidos comprenden un metal de Grupo 4, especialmente circonio o hafnio, y un ligando dador que contiene heteroátomos. Los catalizadores deseables producen productos interpolímeros que son bajos en insaturación terminal. La presencia de insaturación en el polímero, especialmente insaturación terminal, se puede reducir aún más por hidrogenación del interpolímero resultante antes de ponerlo en contacto con el catalizador de metátesis. Idealmente, la incidencia de insaturación olefínica en el polímero insaturado se ajusta entre 0,01 y 0,1 por ciento, siendo menor que 0,001 por ciento la insaturación terminal, preferiblemente menor que 0,0001 por ciento. Al determinar tales valores, las unidades etilénicas y sustituyentes cualesquiera en cualquiera de sus carbonos se incluyen en los pesos teóricos de la unidad etilénica.

- 25 Los ejemplos de complejos metálicos adecuados del Grupo 4 útiles como componentes de catalizadores de coordinación incluyen complejos de metales de transición seleccionados de los Grupos 3 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos que contienen uno o más ligandos de enlaces- π deslocalizados o ligandos de bases de Lewis polivalentes. Los ejemplos incluyen complejos metalocenos, semimetalocenos, de geometría restringida, y de las bases polivalentes piridilamina, poliéter, u otras bases poliquelantes. Los complejos se representan genéricamente por la fórmula: $MK_kX_xZ_z$, o un dímero suyo, donde

M es un metal seleccionado de los Grupos 3-15, preferiblemente 3-10, más preferiblemente 4-8, y lo más preferiblemente Grupo 4 de la Tabla Periódica de los Elementos;

- 35 K independientemente en cada caso es un grupo que contiene electrones- π deslocalizados o uno o más pares electrónicos a través de los cuales se une K a M, conteniendo dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar átomos de hidrógeno, opcionalmente dos o más grupos K pueden estar unidos entre sí formando una estructura puente, y además opcionalmente uno o más grupos K pueden estar unidos a Z, a X, o tanto a Z como a X;

- 40 X independientemente en cada caso es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X pueden estar unidos entre sí formando así un grupo aniónico divalente o polivalente, y, además opcionalmente, uno o más grupos X y uno o más grupos Z pueden estar unidos entre sí formando así un resto que está tanto covalentemente enlazado como coordinado a M;

Z independientemente en cada caso es un ligando neutro dador, base de Lewis, de hasta 50 átomos distintos de hidrógeno que contiene al menos un par de electrones no compartido a través del cual Z está coordinado a M;

k es un número entero de 0 a 3;

x es un número entero de 1 a 4;

- 45 z es un número de 0 a 3; y

la suma, $k+x$, es igual al estado de oxidación formal de M.

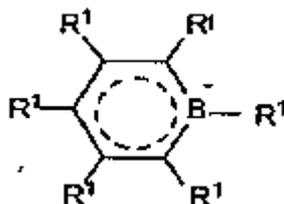
- 50 Los complejos metálicos adecuados incluyen los que contienen de 1 a 3 grupos ligandos aniónicos o neutros unidos por enlace- π , que pueden ser grupos ligandos cíclicos o no cíclicos aniónicos con enlaces- π deslocalizados. Ejemplos de tales grupos unidos por enlaces- π son grupos dieno y dienilo cíclicos o no cíclicos, conjugados o no conjugados, grupos alilo, grupos boratabenceno, fosfol, y grupos areno. Por la expresión "unido por enlace- π " se

entiende que el grupo ligando está enlazado al metal de transición, por una compartición de electrones, desde un enlace- π deslocalizado parcialmente.

5 Cada átomo del grupo unido por enlace- π deslocalizado puede sustituirse independientemente con un radical seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, heteroátomos hidrocarbilo-sustituídos donde el heteroátomo se selecciona del grupo 14-16 de la Tabla Periódica de los Elementos, y tales radicales heteroatómicos hidrocarbilo-sustituídos además con un resto que contiene heteroátomos del Grupo 15 o 16. Además, dos o más de tales radicales pueden formar entre sí un sistema de anillos condensados, incluyendo sistemas de anillos condensados parcial o completamente hidrogenados, o pueden formar un metalociclo con el metal. Incluidos dentro del término "hidrocarbilo" están radicales alquilo(C_1-C_{20}) lineales, ramificados y cíclicos, radicales aromáticos C_6-C_{20} , radicales aromáticos alquil(C_7-C_{20})-sustituídos, y radicales alquilo aril(C_7-C_{20})-sustituídos. Los adecuados radicales heteroatómicos hidrocarbilo-sustituídos incluyen radicales mono-, di- y trisustituídos de boro, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo u oxígeno donde cada uno de los grupos hidrocarbilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen grupos N,N-dimetilamino, pirrolidinilo, trimetilsililo, *t*-butildimetilsililo, metildi(*t*-butil)sililo, trifenilgermilo, y trimetilgermilo. Los ejemplos de restos que contienen heteroátomos del Grupo 15 o 16 incluyen restos amino, fosfino, alcoxi, o alquiltio o sus derivados divalentes, por ejemplo grupos amida, fosfuro, alquilenoxi o alquiltio enlazados al metal de transición o metal lantánido, y enlazados al grupo hidrocarbilo, grupo unido por enlace- π , o heteroátomo hidrocarbilo-sustituído.

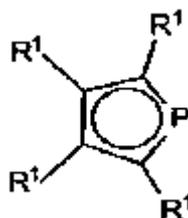
20 Los ejemplos de grupos aniónicos adecuados unidos por enlaces- π deslocalizados incluyen grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluórenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, pentadienilo, ciclohexadienilo, dihidroantraceno, hexahidroantraceno, decahidroantraceno, fosfol, y grupos boratabencilo, así como sus derivados inertemente sustituidos, especialmente sus derivados hidrocarbilo(C_1-C_{10})-sustituídos o tris-hidrocarbilo(C_1-C_{10})-sustituídos. Grupos aniónicos preferidos unidos por enlaces- π deslocalizados son ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, tetrametilsililciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluórenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, 1-indaceno, 3-pirrolidinoinden-1-ilo, 3,4-(ciclopenta(*l*))fenantren-1-ilo, y tetrahidroindenilo.

25 Los ligandos boratabencilo son ligandos aniónicos que son análogos de benceno que contienen boro. Se conocen previamente en la técnica, habiendo sido descritos por G. Herberich, et al., en Organometallics, 14,1, 471-480 (1995). Los ligandos boratabencilo preferidos corresponden a la fórmula:



30 donde R^1 es un sustituyente inerte, preferiblemente seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, halógeno o germilo, teniendo dicho R^1 hasta 20 átomos sin contar hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^1 adyacentes pueden estar unidos entre sí. En complejos que implican derivados divalentes de tales grupos unidos por enlaces- π deslocalizados uno de sus átomos está enlazado por medio de un enlace covalente o un grupo divalente covalentemente enlazado a otro átomo del complejo, formando así un sistema puente.

35 Los fosfoles son ligandos aniónicos que son análogos a un grupo ciclopentadienilo y que contienen fósforo. Se conocen previamente en la técnica, habiendo sido descritos en el documento WO 98/50392, y en otras publicaciones. Los ligandos fosfol preferidos corresponden a la fórmula:



donde R^1 es como se ha definido previamente.

Los complejos preferidos de metales de transición para usar en la presente invención corresponden a la fórmula $MK_xX_xZ_z$, o un dímero suyo, donde:

M es un metal del Grupo 4;

K es un grupo que contiene electrones- π deslocalizados a través de los cuales K se enlaza a M, conteniendo dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar átomos de hidrógeno, opcionalmente dos grupos K pueden estar unidos entre sí formando una estructura puente, y más opcionalmente un grupo K puede estar enlazado a X o Z;

5 X en cada caso es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X y uno o más grupos K están enlazados entre sí para formar un metalociclo, y más opcionalmente uno o más grupos X y uno o más grupos Z están enlazados entre sí formando de este modo un resto que está tanto covalentemente enlazado como coordinado a M;

10 Z independientemente en cada caso es un ligando neutro dador, base de Lewis, de hasta 50 átomos distintos de hidrógeno que contiene al menos un par electrónico no compartido a través del cual Z está coordinado a M;

k es un número entero de 0 a 3;

x es un número entero de 1 a 4;

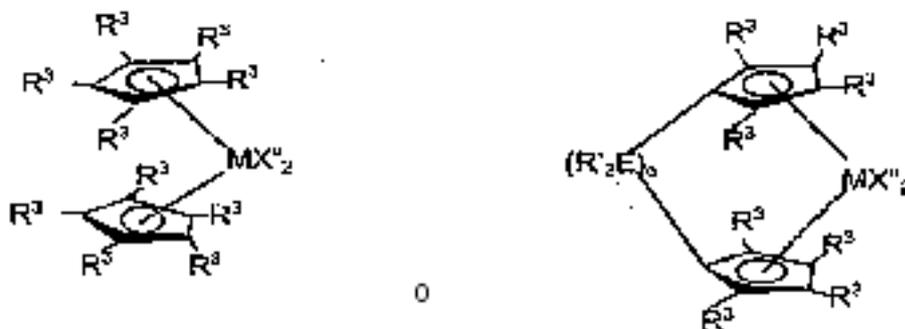
z es un número de 0 a 3; y

la suma, $k+x$, es igual al estado de oxidación formal de M.

15 Los complejos preferidos incluyen los que contienen uno o dos grupos K. Los últimos complejos incluyen los que contienen un grupo puente que enlaza los dos grupos K. Grupos puente preferidos son los que corresponden a la fórmula $(ER'_2)_e$ donde E es silicio, germanio, estaño, o carbono, R' independientemente en cada caso es hidrógeno o un grupo seleccionado de sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi y sus combinaciones, teniendo dicho R' hasta 30 átomos de carbono o silicio, y e es 1 a 8. Preferiblemente, R' independientemente en cada caso es metilo, etilo, propilo, bencilo, *terc*-butilo, fenilo, metoxi, etoxi o fenoxi.

20

Los ejemplos de los complejos que contienen dos grupos K son compuestos correspondientes a la fórmula:



donde:

M es titanio, circonio o hafnio, preferiblemente circonio o hafnio, en el estado de oxidación formal +2 o +4;

25 R^3 independientemente en cada caso se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germirino, ciano, halógeno y sus combinaciones, teniendo dicho R^3 hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, o grupos R^3 adyacentes forman conjuntamente un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando así un sistema de anillos condensados, y

30 X'' independientemente en cada caso es un grupo ligando aniónico de hasta 40 átomos distintos de hidrógeno, o dos grupos X'' forman entre sí un grupo ligando aniónico divalente de hasta 40 átomos distintos de hidrógeno o son conjuntamente un dieno conjugado que tiene de 4 a 30 átomos distintos de hidrógeno enlazados a M por medio de electrones- π deslocalizados, con lo cual M está en el estado de oxidación formal +2, y

R' , E y e son como se han definido anteriormente.

Ligandos puente ejemplares que contienen dos grupos unidos por enlaces- π son:

35 dimetilbis(ciclopentadienil)silano, dimetilbis(tetrametilciclopentadienil)silano, dimetilbis(2-etilciclopentadien-1-il)silano, dimetilbis(2-*t*-butilciclopentadien-1-il)silano, 2,2-bis(tetrametilciclopentadienil)propano, dimetilbis(inden-1-il)silano, dimetilbis(tetrahidroinden-1-il)silano, dimetilbis(flouren-1-il)silano, dimetilbis(tetrahidroflouren-1-il)silano, dimetilbis(2-

metil-4-feniliden-1-il)-silano, dimetilbis(2-metiliden-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(fluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(octahidrofluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(tetrahydrofluoren-1-il)silano, 1,1,2,2-tetrametil-1,2-bis(ciclopentadienil)disilano, 1,2-bis(ciclopentadienil)etano, y dimetil(ciclopentadienil)-1-(fluoren-1-il)metano.

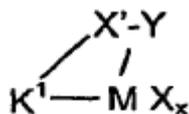
- 5 Los grupos X'' preferidos se seleccionan de grupos hidruro, hidrocarbilo, sililo, germino, halohidrocarbilo, halosililo, sililhidrocarbilo e aminohidrocarbilo, o dos grupos X'' forman entre sí un derivado divalente de un dieno conjugado o bien forman entre sí un dieno conjugado neutro, unido por enlace- π . Los grupos X'' más preferidos son grupos hidrocarbilo(C₁-C₂₀).

Los ejemplos de complejos metálicos de la fórmula anterior adecuados para usar en la presente invención incluyen:

- 10 bis(ciclopentadienil)circoniodimetilo, bis(ciclopentadienil)circonio dibencilo, bis(ciclopentadienil)circonio metil bencilo, bis(ciclopentadienil)circonio metil fenilo, bis(ciclopentadienil)circoniodifenilo, bis(ciclopentadienil)titanio-alilo, bis(ciclopentadienil)circoniometilmetóxido, bis(ciclopentadienil)circoniometilcloruro, bis(pentametilciclopentadienil)circoniodimetilo, bis(pentametilciclopentadienil)titaniodimetilo, bis(indenil)circoniodimetilo, indenilfluorenilcirconiodimetilo, bis(indenil)circoniometil(2-(dimetilamino)bencilo),
- 15 bis(indenil)circoniometiltrimetilsililo, bis(tetrahydroindenil)circoniometiltrimetilsililo, bis(pentametilciclopentadienil)circoniometilbencilo, bis(pentametilciclopentadienil)circoniodibencilo, bis(pentametilciclopentadienil)circoniometilmetóxido, bis(pentametilciclopentadienil)circoniometilcloruro, bis(metiletilciclopentadienil)circoniodimetilo, bis(butilciclopentadienil)circoniodibencilo, bis(*t*-butilciclopentadienil)circoniodimetilo, bis(etiltetrametilciclopentadienil)circoniodimetilo,
- 20 bis(metilpropilciclopentadienil)circoniodibencilo, bis(trimetilsililciclopentadienil)circoniodibencilo, dicloruro de dimetilsililbis(ciclopentadienil)circonio, dimetilsililbis(ciclopentadienil)circoniodimetilo, dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titanio (III) alilo, dicloruro de dimetilsililbis(*t*-butilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsililbis(*n*-butilciclopentadienil)circonio, (dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo,
- 25 (dimetilsililbis(*n*-butilciclopentadienil)titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo, dicloruro de dimetilsililbis(indenil)circonio, dimetilsililbis(indenil)circoniodimetilo, dimetilsililbis(2-metilindenil)circoniodimetilo, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)circoniodimetilo, dimetilsililbis(2-metilindenil)circonio-1,4-difenil-1,3-butadieno, dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)circonio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- 30 dicloruro de dimetilsililbis(4,5,6,7-tetrahydroinden-1-il)circonio, dimetilsililbis(4,5,6,7-tetrahydroinden-1-il)circoniodimetilo, dimetilsililbis(tetrahydroindenil)circonio(II) 1,4-difenil-1,3-butadieno, dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)circonio dimetilo dimetilsililbis(fluorenil)circoniodimetilo, dimetilsililbis(tetrahydrofluorenil)circonio bis(trimetilsililo),
- 35 dicloruro de etilenbis(indenil)circonio, etilenbis(indenil)circoniodimetilo, dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenil)circonio, etilenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenil)circoniodimetilo, (isopropiliden)(ciclopentadienil)(fluorenil)circoniodibencilo, y dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(fluorenil)circonio dimetilo.
- 40 Una clase adicional de complejos metálicos utilizados en la presente invención corresponde a la fórmula anterior MKZ_zX_x, o un dímero suyo, donde M, K, X, x y z son como se han definido anteriormente, y Z es un sustituyente de hasta 50 átomos distintos de hidrógeno que conjuntamente con K forma un metalociclo con M.

Los sustituyentes Z preferidos incluyen grupos que contienen hasta 30 átomos distintos de hidrógeno que contienen al menos un átomo que es oxígeno, azufre, boro o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos directamente unido a K, y un átomo diferente seleccionado del grupo consistente en nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre que está covalentemente unido a M.

- 5 Más específicamente, esta clase de complejos metálicos del Grupo 4 usados de acuerdo con la presente invención incluye "catalizadores de geometría restringida" correspondientes a la fórmula:



onde:

M es titanio o circonio, preferiblemente titanio en el estado de oxidación formal +2, +3, ó +4;

- 10 K^1 es un grupo ligando unido por enlace $-\pi$ deslocalizado, opcionalmente sustituido con desde 1 a 5 grupos R^2 ,

R^2 independientemente en cada caso se selecciona del grupo consistente en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halógeno y sus combinaciones, teniendo dicho R^2 hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, o grupos R^2 adyacentes forman conjuntamente un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando así un sistema de anillos condensados,

- 15 cada X es un grupo halógeno, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o sililo, teniendo dicho grupo hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, o dos grupos X forman conjuntamente un dieno conjugado neutro (C_5-C_{30}) o un derivado divalente suyo;

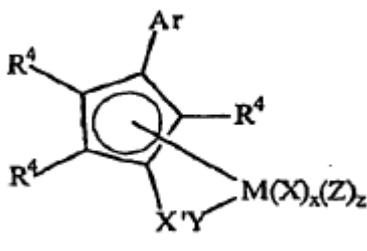
x es 1 ó 2;

Y es -O-, -S-, -NR', -PR'; y

X' es SiR'_2 , CR'_2 , $SiR'_2SiR'_2$, $CR'_2CR'_2$, $CR'=CR'$, $CR'_2SiR'_2$, o GeR'_2 , donde

- 20 R' independientemente en cada caso es hidrógeno o un grupo seleccionado de sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi y sus combinaciones, teniendo dicho R' hasta 30 átomos de carbono o de silicio.

Los ejemplos específicos de los anteriores complejos metálicos de geometría restringida incluyen compuestos correspondientes a la fórmula:



- 25 donde,

Ar es un grupo arilo de 6 a 30 átomos distintos de hidrógeno;

R^4 independientemente en cada caso es hidrógeno, Ar, o un grupo distinto de Ar seleccionado de hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilmilgermilo, haluro, hidrocarbiloxi, trihidrocarbilsiloxi, bis(trihidrocarbilsilil)amino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbadiilamino, hidrocarbilmilino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbadiilfosfino, hidrocarbilsulfuro, hidrocarbilo halosustituido, hidrocarbilo hidrocarbiloxi-sustituido, hidrocarbilo trihidrocarbilsilil-sustituido, hidrocarbilo trihidrocarbilsiloxi-sustituido, hidrocarbilo bis(trihidrocarbilsilil)amino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)amino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)fosfino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenfosfino-sustituido, o hidrocarbilo hidrocarbilsulfuro-sustituido, teniendo dicho grupo R hasta 40 átomos sin contar átomos de hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^4 adyacentes se pueden unir entre sí formando un grupo policíclico de anillos condensados;

- 35

M es titanio;

X' es SiR^6_2 , CR^6_2 , $SiR^6_2SiR^6_2$, $CR^6_2CR^6_2$, $CR^6=CR^6$, $CR^6_2SiR^6_2$, BR^6 , BR^6L , o GeR^6_2 ;

Y es -O-, -S-, -NR⁵-, -PR⁵-; -NR⁵₂, o -PR⁵₂;

R⁵, independientemente en cada caso es hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo, teniendo dicho R⁵ hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R⁵ o R⁵ junto con Y o Z forman un sistema anular;

5 R⁶, independientemente en cada caso, es hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, -NR⁶₂, y sus combinaciones, teniendo dicho R⁶ hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R⁶ o R⁶ junto con Z forman un sistema anular;

Z es un dieno neutro o una base de Lewis monodentada o polidentada opcionalmente enlazada a R⁵, R⁶, o X;

10 X es hidrógeno, un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos X están unidos entre sí formando con ello un grupo ligando divalente;

x es 1 ó 2; y

z es 0, 1, ó 2,.

Ejemplos preferidos de los anteriores complejos metálicos están sustituidos tanto en la posición 3 como en la 4 de un grupo ciclopentadienilo o indenilo con un grupo Ar.

15 Los ejemplos de los anteriores complejos metálicos incluyen:

dicloruro de (3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,

(3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,3 difenil-1,3-butadieno;

dicloruro de (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,

20 (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloruro de (3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,

(3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3-(1-metilpirrol-3-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

25 dicloruro de (3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,

(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3,4-difenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanium (II) 1,3-pentadieno;

dicloruro de (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,

(3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,

30 (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloruro de (3-(4-metoxifenil)-4-metilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,

(3-(4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3-(4-metoxifenil)-4-fenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloruro de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,

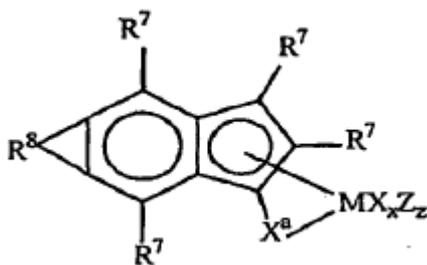
35 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,

(3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;

dicloruro de (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,

(3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,

- (3-fenil-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,
 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 2-metil-(3,4-di(4-metilfenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 5 dicloruro de ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silano titanio,
 ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,
 (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 10 (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,
 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 (3-fenil-4-metoxiciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de (2,3-difenil-4-(*n*-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,
 15 (2,3-difenil-4-(*n*-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 (2,3-difenil-4-(*n*-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 dicloruro de (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,
 (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo, y
 (2,3,4,5-tetrafenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio(II) 1,4-difenil-1,3-butadieno.
 20 Ejemplos adicionales de complejos metálicos adecuados para usar como catalizadores de polimerizaciones por
 adición son complejos policíclicos correspondientes a la fórmula:



donde M es titanio en el estado de oxidación formal +2, +3 ó +4;

- 25 R^7 independientemente en cada caso es hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilen-fosfino, hidrocarbilsulfuro, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilo-sustituido, hidrocarbilo silil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)amino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilo)fosfino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilen-fosfino-sustituido o hidrocarbilo hidrocarbilsulfuro-sustituido, teniendo dicho grupo R^7 hasta 40 átomos
 30 sin contar los hidrógenos, y opcionalmente dos o más de los grupos anteriores pueden formar juntos un derivado divalente;

R^8 es un grupo divalente hidrocarbilenilo o hidrocarbilenilo sustituido que forma un sistema condensado con el resto del complejo metálico, conteniendo dicho R^8 de 1 a 30 átomos sin contar los hidrógenos;

- 35 X^a es un resto divalente o un resto que comprende un enlace- σ y un par de dos electrones neutro capaz de formar un enlace covalente coordinado con M, comprendiendo dicho X^a boro, o un miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo también nitrógeno, fósforo, azufre u oxígeno;

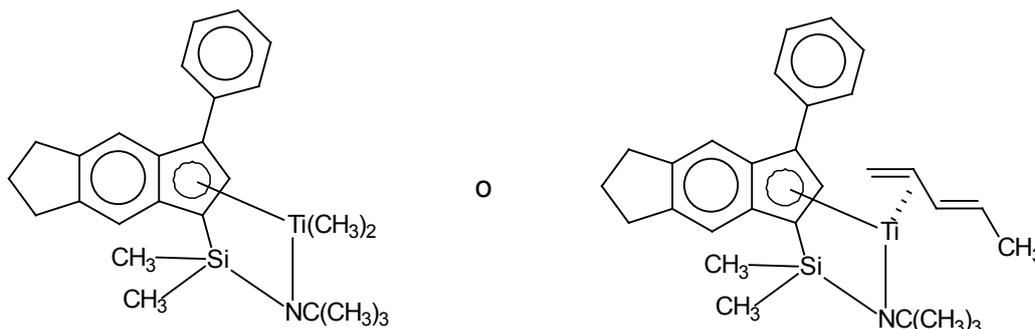
X es un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos, con exclusión de la clase de ligandos que son grupos ligando cíclicos, unidos mediante enlaces- π deslocalizados, y opcionalmente dos grupos X conjuntamente forman un grupo ligando divalente;

Z, independientemente en cada caso es un compuesto de unión neutro, que tiene hasta 20 átomos;

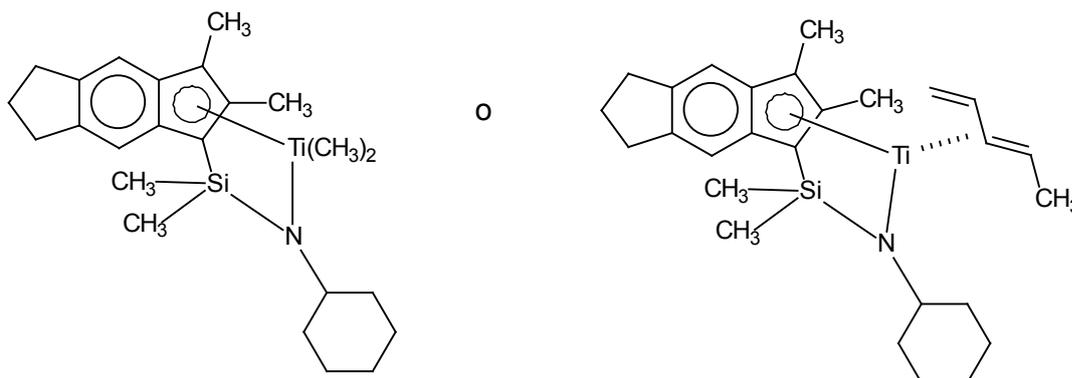
5 x es 0, 1 ó 2; y

z es cero ó 1.

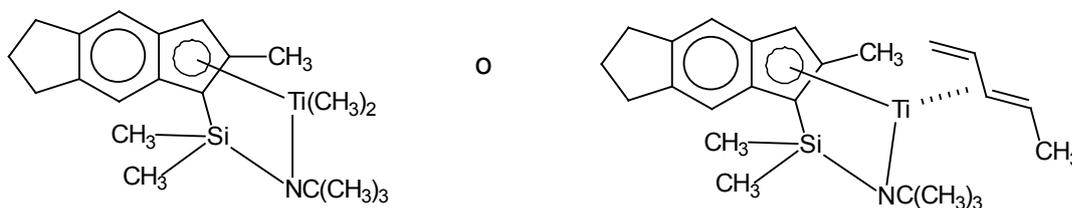
Ejemplos preferidos de tales complejos son s-indecenil-complejos 3-fenil-sustituidos correspondientes a la fórmula:



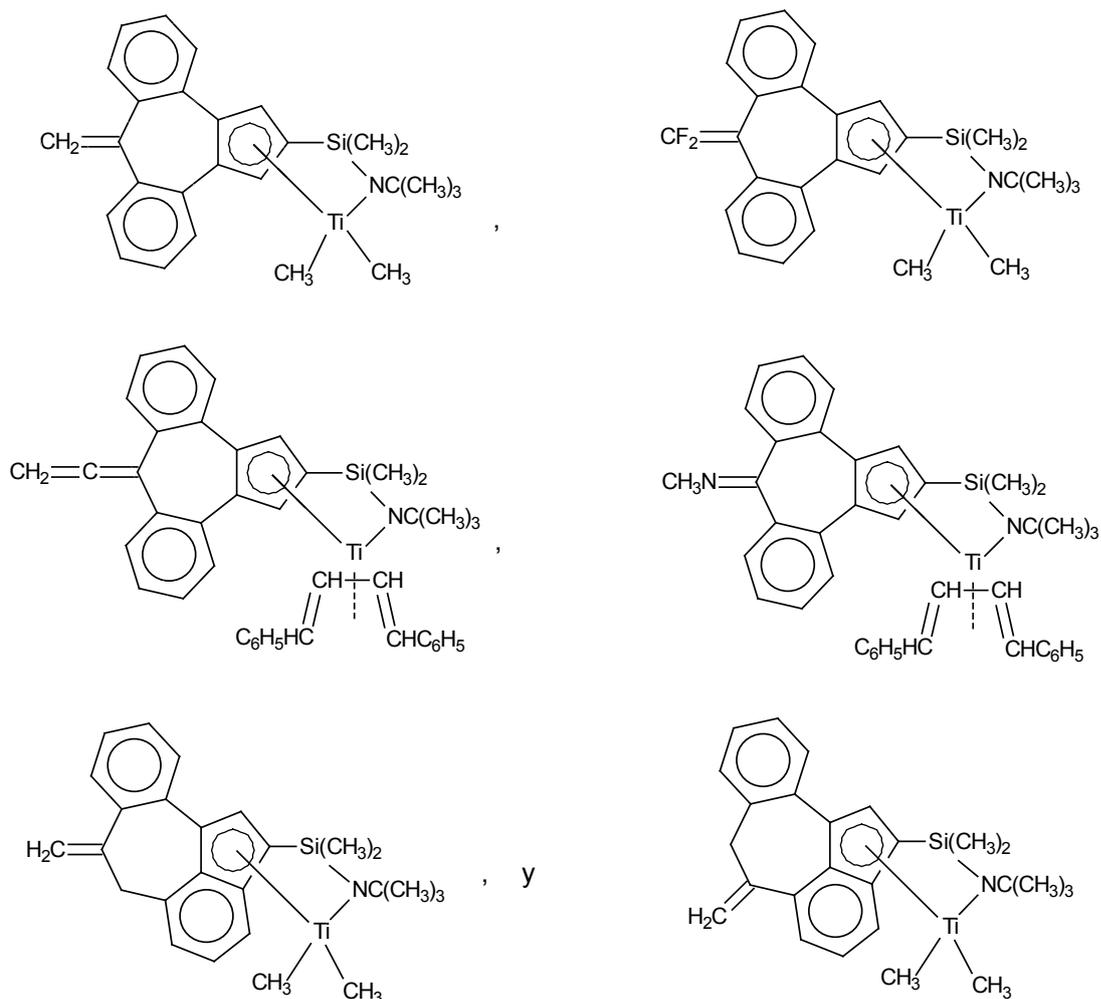
s-indecenil-complejos 2,3-dimetil-sustituidos correspondientes a las fórmulas:



10 o s-indecenil-complejos 2-metil-sustituidos correspondientes a las fórmulas:



Otros ejemplos de tales complejos metálicos incluyen los de las fórmulas:

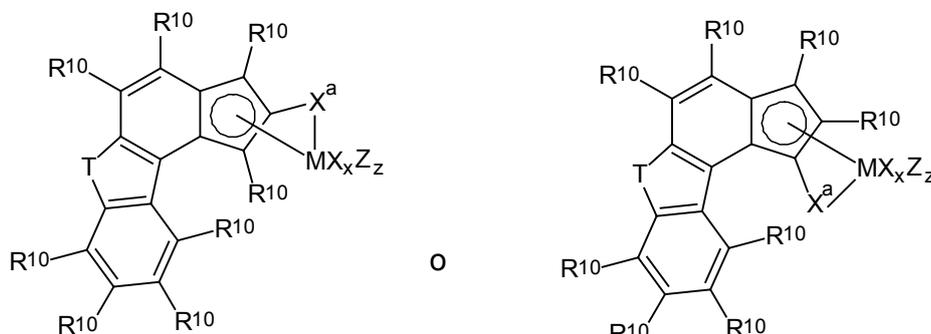


Los complejos metálicos específicos incluyen:

- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- 5 (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,
- 10 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
- 15 dicloruro de (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
- (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[*e,h*]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,

- (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
 (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
 5 dicloruro de (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
 (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
 (8-metilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo,
 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 10 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,
 dicloruro de (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV),
 15 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dimetilo,
 (8-difluorometilen-1,8-dihidrodibenzo[e,h]azulen-2-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (IV) dibencilo, y sus mezclas, especialmente mezclas de isómeros posicionales.

Otros ejemplos ilustrativos de complejos metálicos para usar en procedimientos de polimerización por adición corresponden a la fórmula:



- 20 donde M es titanio en el estado de oxidación formal +2, +3 ó +4;
 T es $-NR^9-$ u $-O-$;
 R^9 es hidrocarbilo, sililo, germilo, dihidrocarbilsililo, o halohidrocarbilo de hasta 10 átomos distintos de hidrógeno;
 R^{10} , independientemente en cada caso, es hidrógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo,
 25 germilo, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilsililo)amino, hidrocarbilenamino,
 di(hidrocarbilsililo)fosfino, hidrocarbilen-fosfino, hidrocarbilsulfuro, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilo-
 sustituido, hidrocarbilo silil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililamino-
 sustituido, hidrocarbilo di(hidrocarbilsililo)amino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido, hidrocarbilo
 di(hidrocarbilsililo)fosfino-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilenfosfino-sustituido, o hidrocarbilo hidrocarbilsulfuro-
 sustituido, teniendo dicho grupo R^{10} hasta 40 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y opcionalmente dos o
 30 más de los anteriores grupos R^{10} adyacentes pueden formar conjuntamente un derivado divalente formando así un
 anillo condensado saturado o insaturado;
 X^a es un resto divalente que carece de electrones- π deslocalizados, o tal resto comprende un enlace- σ y un par de
 35 dos electrones neutros capaz de formar un enlace covalente-coordinado con M, comprendiendo dicho X^a boro, o un
 miembro del Grupo 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo también nitrógeno, fósforo, azufre u
 oxígeno;

X es un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos, con exclusión de la clase de ligandos que son grupos ligando cíclicos enlazados a M mediante electrones- π deslocalizados o dos grupos X conjuntamente son un grupo ligando aniónico divalente;

Z, independientemente en cada caso, es un compuesto de unión neutro, que tiene hasta 20 átomos;

5 x es 0, 1, 2, ó 3; y

z es 0 ó 1.

Muy preferiblemente T es =N(CH₃), X es halógeno o hidrocarbilo, x es 2, X' es dimetilsilano, z es 0, y R¹⁰ en cada caso es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, dihidrocarbilo, hidrocarbilenamino, grupo hidrocarbilo dihidrocarbilo-sustituido, o grupo hidrocarbilo hidrocarbilenamino sustituido de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R¹⁰ pueden estar unidos entre sí.

10 Complejos metálicos ilustrativos de las fórmulas anteriores incluyen los compuestos siguientes:

(*t*-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(*t*-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,

(*t*-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,

15 dicloruro de (*t*-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),

(*t*-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,

(*t*-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo,

(*t*-butilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo),

(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-

20 butadieno,

(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,

(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,

dicloruro de (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),

25 (ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,

(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo,

(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo),

(*t*-butilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

30 (*t*-butilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,

(*t*-butilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,

dicloruro de (*t*-butilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),

(*t*-butilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,

35 (*t*-butilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo,

(*t*-butilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo),

(ciclohexilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

(ciclohexilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (ciclohexilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,

- 5 dicloruro de (ciclohexilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV),
 (ciclohexilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dimetilo,
 (ciclohexilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo, y
 (ciclohexilamido)di(*p*-metilfenil)-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) bis(trimetilsililo).

Los complejos de metales del Grupo 4 ilustrativos que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen además:

- 10 (*tert*-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitaniodimetilo,
 (*tert*-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitaniodimetilo,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dibencilo,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etandiiltitanio dimetilo,
 15 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -indenil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilano titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo;
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (III) alilo,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (III) 2,4-dimetilpentadienilo,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 20 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (*tert*-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (*tert*-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (*tert*-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 (*tert*-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno,
 25 (*tert*-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (*tert*-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 (*tert*-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno
 (*tert*-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dimetilo
 (*tert*-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dibencilo
 30 (*tert*-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (*tert*-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (*tert*-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (*tert*-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (*tert*-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dimetilo,
 35 (*tert*-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dibencilo,
 (*tert*-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

- (*tert*-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (*tert*-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 5 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (II) 1,4-dibencil-1,3-butadieno,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (II) 3-metil-1,3-pentadieno,
 (*tert*-butilamido)(2,4-dimetilpentadien-3-il)dimetilsilanotitaniodimetilo,
 10 (*tert*-butilamido)(6,6-dimetilciclohexadienil)dimetilsilanotitaniodimetilo,
 (*tert*-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitaniodimetilo,
 (*tert*-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitaniodimetilo
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil metilfenilsilanotitanio (IV) dimetilo,
 (*tert*-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil metilfenilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 15 1-(*tert*-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etandiiltitanio (IV) dimetilo, y
 1-(*tert*-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etandiil-titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

Otros complejos enlazados por electrones- π deslocalizados, especialmente los que contienen otros metales del Grupo 4, serán por supuesto evidentes para los profesionales y están descritos entre otros lugares en los documentos: WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 y en las patentes de Estados Unidos 6.515.155, 6.555.634, 6.150.297, 6.034.022, 6.268.444, 6.015.868, 5.866.704 y 5.470.993.

- 20 Ejemplos adicionales de complejos metálicos que se usan de manera útil son los complejos metálicos de bases de Lewis polivalentes, tales como los compuestos de las fórmulas:

f es un número entero de 1 a 3;

dos o tres de T^b , R^b y $R^{b'}$ pueden estar unidos entre sí para formar una estructura anular sencilla o múltiple;

h es un número entero de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3;

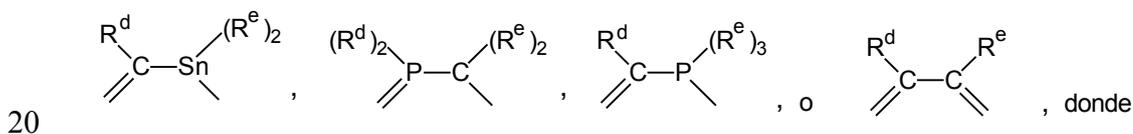
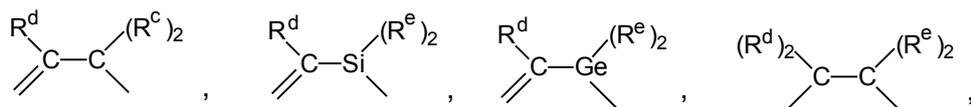
~~~~~

5 indica cualquier forma de interacción electrónica, especialmente enlaces coordinados o covalentes, incluyendo enlaces múltiples, las flechas significan enlaces coordinados, y las líneas punteadas indican dobles enlaces opcionales.

10 En una realización se prefiere que  $R^b$  tenga un impedimento estérico relativamente bajo con respecto a  $X^b$ . En esta realización, los grupos  $R^b$  más preferidos son grupos alquilo de cadena lineal, grupos alqueno de cadena lineal, grupos alquilo de cadena ramificada donde el punto de ramificación más próximo está alejado de  $X^b$  en al menos 3 átomos, y sus derivados halo-, dihidrocarbilamino-, alcoxi- o trihidrocarbilsilil-sustituidos. Grupos  $R^b$  muy preferidos en esta realización son grupos alquilo( $C_1$ - $C_8$ ) de cadena lineal.

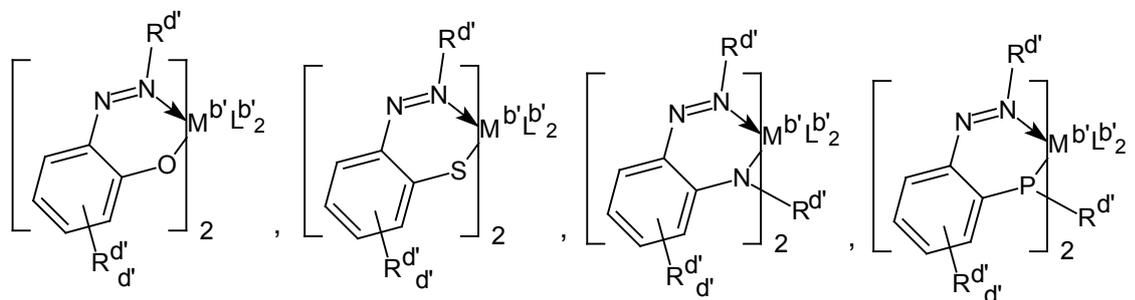
15 Al mismo tiempo, en esta realización  $R^{b'}$  preferiblemente tiene un impedimento estérico relativamente alto con respecto a  $Y^b$ . Ejemplos no limitativos de grupos  $R^{b'}$  adecuados para esta realización incluyen grupos alquilo o alqueno que contienen uno o más centros de carbono secundario o terciario, cicloalquilo, arilo, alcarilo, grupos heterocíclicos alifáticos o aromáticos, grupos oligoméricos, poliméricos o cíclicos orgánicos o inorgánicos, y sus derivados halo-, dihidrocarbilamino-, alcoxi- o trihidrocarbilsilil-sustituidos. Los grupos  $R^{b'}$  preferidos en esta realización contienen de 3 a 40, más preferiblemente de 3 a 30, y lo más preferiblemente de 4 a 20 átomos distintos de hidrógeno, y son ramificados o cíclicos.

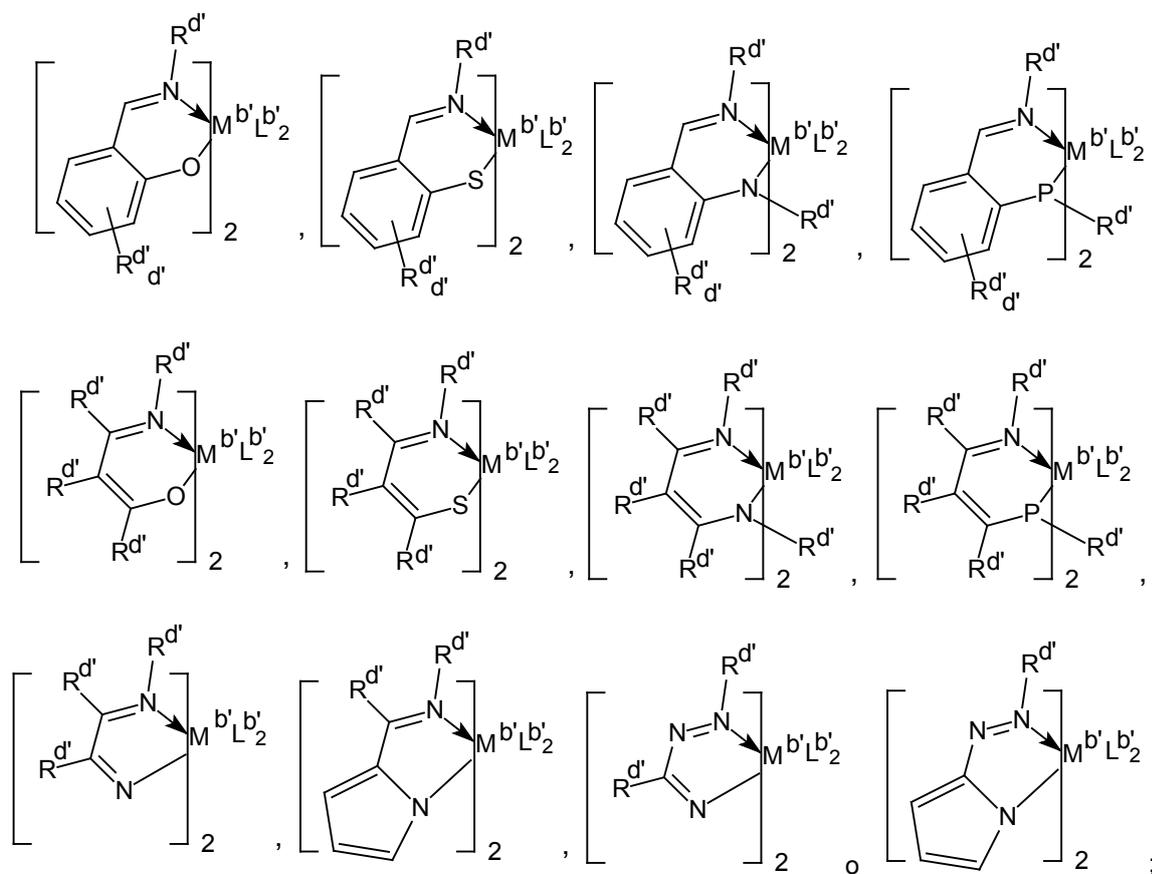
Ejemplos de grupos  $T^b$  preferidos son estructuras correspondientes a las fórmulas siguientes:



20 Cada  $R^d$  es grupo hidrocarbilo( $C_1$ - $C_{10}$ ), preferiblemente metilo, etilo,  $n$ -propilo,  $i$ -propilo,  $t$ -butilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, bencilo, o toliilo. Cada  $R^e$  es hidrocarbilo( $C_1$ - $C_{10}$ ), preferiblemente metilo, etilo,  $n$ -propilo,  $i$ -propilo,  $t$ -butilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, bencilo, o toliilo. Además, dos o más grupos  $R^d$  o  $R^e$ , o mezclas de grupos  $R^d$  y  $R^e$  pueden conjuntamente formar un derivado polivalente de un grupo hidrocarbilo, tal como 1,4-butileno, 1,5-pentileno, o un grupo hidrocarbilo o heterohidrocarbilo polivalente multicíclico de anillos condensados, tal como naftalen-1,8-diilo.

25 Ejemplos preferidos de los complejos de bases de Lewis polivalentes anteriores incluyen:





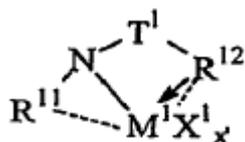
5 Donde  $R^{d'}$ , independientemente en cada caso, se elige entre el grupo que consiste en hidrógeno y grupos hidrocarbilo ( $C_1-C_{50}$ ) que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, o sus derivados inertemente sustituidos, o incluso opcionalmente dos grupos  $R^{d'}$  adyacentes pueden formar conjuntamente un grupo puente divalente;

$d'$  es 4;

$M^{b'}$  es un metal del Grupo 4, preferiblemente titanio o hafnio, o un metal del Grupo 10, preferiblemente Ni o Pd;

10  $L^{b'}$  es un ligando monovalente de hasta 50 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente haluro o hidrocarbilo, o dos grupos  $L^{b'}$  son conjuntamente un grupo ligando divalente o neutro, preferiblemente un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo o dieno de  $C_2-C_{50}$  átomos de carbono.

Los complejos de bases de Lewis polivalentes incluyen además derivados de metales del Grupo 4, especialmente derivados de hafnio de compuestos heteroarílicos sustituidos con hidrocarbamilamina correspondientes a la fórmula:



en la que:

15  $R^{11}$  se elige entre alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo, y sus derivados inertemente sustituidos que contienen de 1 a 30 átomos distintos de hidrógeno o uno de sus derivados divalente;

$T^1$  es un grupo puente divalente de 1 a 41 átomos distintos del hidrógeno, preferiblemente de 1 a 20 átomos distintos de hidrógeno, y lo más preferiblemente un grupo metileno o silano sustituido con mono- o di-hidrocarbilo ( $C_1-C_{20}$ ); y

$R^{12}$  es un grupo heteroarilo ( $C_5-C_{20}$ ) que contiene una funcionalidad base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido o uno de sus derivados divalente;

M<sup>1</sup> es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio;

X<sup>1</sup> es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;

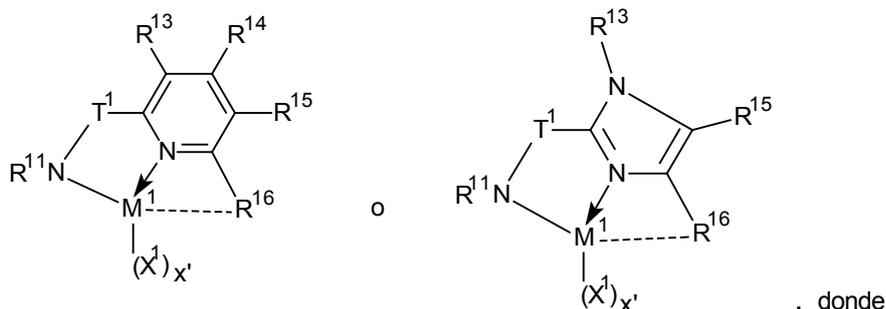
x' es un número de 0 a 5 que indica el número de tales grupos X<sup>1</sup>; y

los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donantes de electrones se representan mediante líneas, líneas

5 discontinuas y flechas, respectivamente.

Complejos preferidos son aquellos en los que la formación de ligando se produce por eliminación de hidrógeno del grupo amino y opcionalmente por la pérdida de uno o más grupos adicionales, especialmente de R<sup>12</sup>. Además, la

donación electrónica de la funcionalidad base de Lewis, preferiblemente un par electrónico, proporciona estabilidad adicional al centro metálico. Complejos metálicos preferidos corresponden a la fórmula:



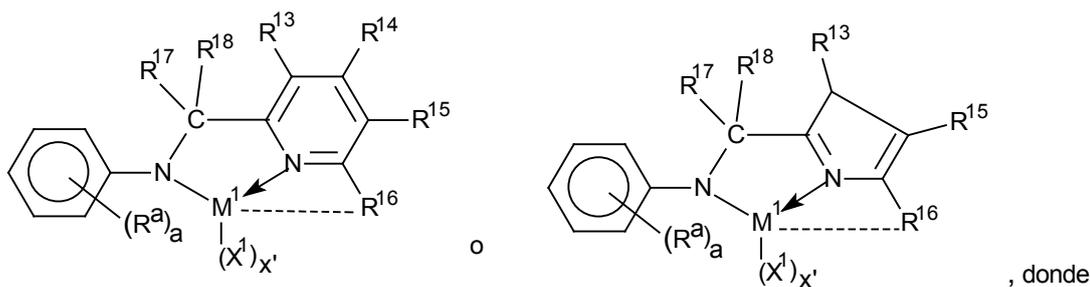
10

M<sup>1</sup>, X<sup>1</sup>, x', R<sup>11</sup> y T<sup>1</sup> son tales como se han definido anteriormente,

R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, arilo, o sililo, de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, o grupos R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> o R<sup>16</sup> adyacentes se pueden unir conjuntamente entre sí formando con ello derivados de anillos condensados, y

15 los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donantes de pares de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente.

Ejemplos más preferidos de los anteriores complejos metálicos corresponden a la fórmula:



M<sup>1</sup>, X<sup>1</sup>, y x' son como se han definido anteriormente,

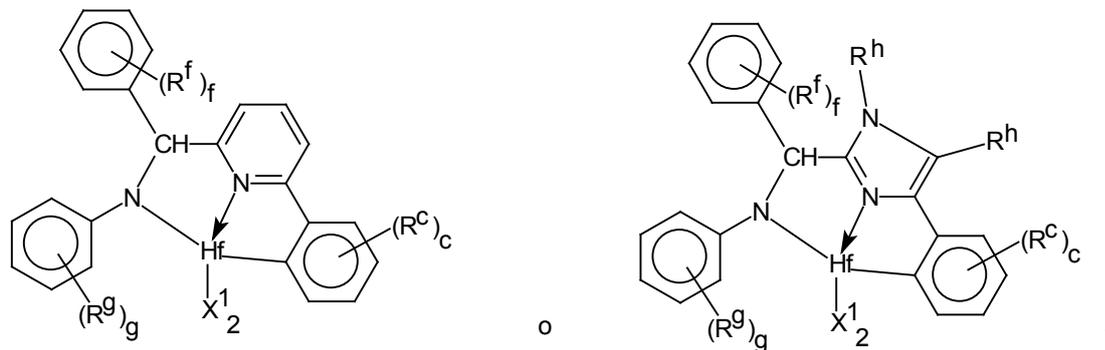
20 R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> y R<sup>16</sup> son como se han definido anteriormente, preferiblemente R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, y R<sup>15</sup> son hidrógeno, o alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y R<sup>16</sup> es arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>), lo más preferiblemente naftalenilo;

R<sup>a</sup>, independientemente en cada caso, es alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y a es 1-5, lo más preferiblemente R<sup>a</sup> en dos posiciones orto respecto al nitrógeno es isopropilo o *t*-butilo;

25 R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup>, independientemente en cada caso, son hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o arilo, lo más preferiblemente uno de R<sup>17</sup> y R<sup>18</sup> es hidrógeno y el otro es un grupo arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>), especialmente 2-isopropilo, fenilo o un grupo arilo policíclico condensado, lo más preferiblemente un grupo antraceno, y

los enlaces, enlaces opcionales e interacciones donantes de pares de electrones se representan mediante líneas, líneas discontinuas y flechas, respectivamente.

Complejos metálicos muy preferidos corresponden a la fórmula:

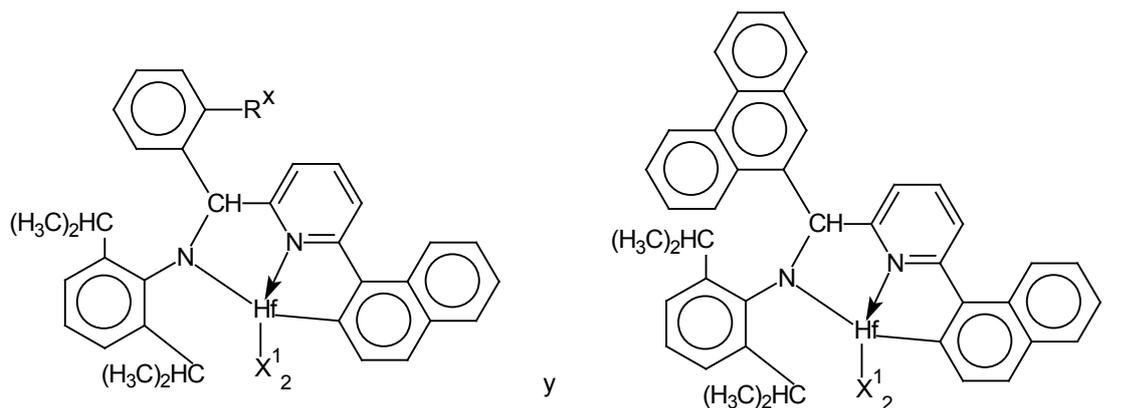


donde  $X^1$  en cada caso es haluro, N,N-dimetilamido, o alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y preferiblemente en cada caso  $X^1$  es metilo;

5  $R^c$ ,  $R^f$  y  $R^g$ , independientemente en cada caso, son halógeno, alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), o arilo(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>), o dos grupos adyacentes  $R^c$ ,  $R^f$  o  $R^g$  están unidos entre sí formando de este modo un anillo,  $c$  es un número entero de 1 a 4, y  $f$  y  $g$  son independientemente números enteros de 1-5; y

$R^h$  independientemente en cada caso es hidrógeno o alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

Otros ejemplos de complejos metálicos son complejos de las fórmulas siguientes:



donde  $R^x$  es alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o cicloalquilo, preferiblemente metilo, isopropilo, *t*-butilo o ciclohexilo; y

10  $X^1$  en cada caso es haluro, N,N-dimetilamido, o alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferiblemente metilo.

Ejemplos de tales complejos metálicos incluyen:

(N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(*o*-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)hafnio dimetilo;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(*o*-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)hafnio di(N,N-dimetilamido);

dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(*o*-tolil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)hafnio;

15 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio di(N,N-dimetilamido);

dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;

[N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio di(N,N-dimetilamido);

20 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)( $\alpha$ -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio;

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftanlendiil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinmetanaminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]hafnio dimetilo;

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftanlenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinmetanaminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]hafnio di(*n*-butilo);

- 5 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftanlendiil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinmetanaminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]hafnio dimetilo;

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftanlenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinmetanaminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]hafnio di(*n*-butilo);

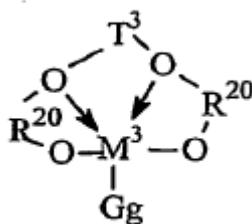
- 10 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- $\kappa$ -C<sup>4</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]hafnio dimetilo;

[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- $\kappa$ -C<sup>4</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]hafnio di(*n*-butilo);

[N-[2,4,6-tris(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- $\kappa$ -C<sup>4</sup>)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]hafnio dimetilo, y

- 15 [N-[2,4,6-tris(1-metiletil)fenil]- $\alpha$ -[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalenil- $\kappa$ -C<sup>2</sup>)-2-piridinmetanaminato (2-)- $\kappa$ N<sup>1</sup>,  $\kappa$ N<sup>2</sup>]hafnio di(*n*-butilo).

Ejemplos de complejos metálicos adecuados de bases de Lewis polivalentes incluyen compuestos poliéter correspondientes a la fórmula:



³ donde

- 20 R<sup>20</sup> es grupo aromático o aromático inertemente sustituido que contiene de 5 a 20 átomos distintos de hidrógeno, o uno de sus derivados polivalente;

T<sup>3</sup> es un grupo hidrocarbilenlo o silano que tiene de 1 a 20 átomos distintos de hidrógeno, o uno de sus derivados inertemente sustituido;

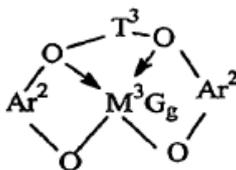
M<sup>3</sup> es un metal del Grupo 4, preferiblemente circonio o hafnio;

- 25 G es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico; preferiblemente un grupo haluro, hidrocarbilo o hidrocarbamilamida que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno;

g es un número de 1 a 5 que indica el número de tales grupos G; y

los enlaces e interacciones por donación de electrones están representados por líneas y flechas, respectivamente.

Preferiblemente, tales complejos corresponden a la fórmula:



, donde

T<sup>3</sup> es un grupo puente divalente de 2 a 20 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente un grupo alquilenlo(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido o no sustituido; y

$Ar^2$  independientemente en cada caso es un grupo arileno o grupo arileno alquil- o aril-sustituido de 6 a 20 átomos distintos de hidrógeno;

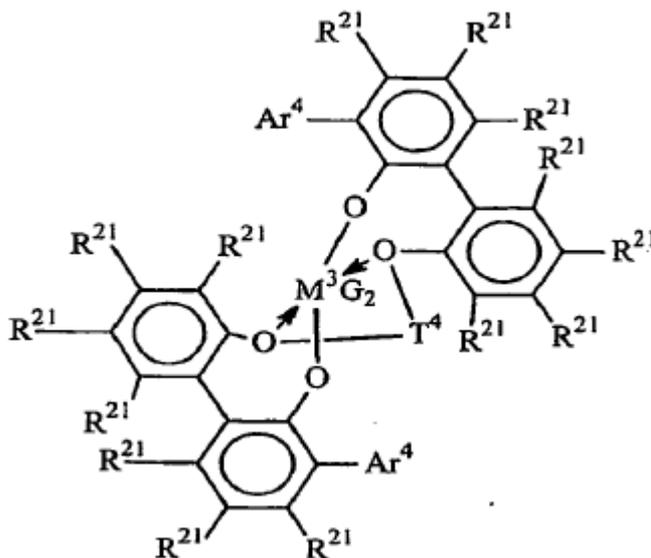
$M^3$  es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio o circonio;

G, independientemente en cada caso, es un grupo ligando aniónico, neutro o dianiónico;

5 g es un número de 1 a 5 que indica el número de tales grupos X; y

las interacciones por donación de electrones están representadas por flechas.

Ejemplos de complejos metálicos de la fórmula anterior incluyen los compuestos siguientes:



donde  $M^3$  es Hf o Zr;

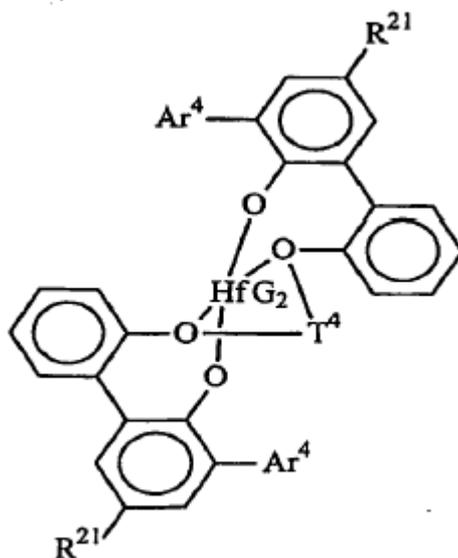
10  $Ar^4$  es arilo ( $C_6-C_{20}$ ) o sus derivados inertemente sustituidos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracén-5-ilo, y

$T^4$ , independientemente en cada caso, comprende un grupo alquileno ( $C_3-C_6$ ), un grupo cicloalquileno ( $C_3-C_6$ ), o uno de sus derivados inertemente sustituidos;

15  $R^{21}$ , independientemente en cada caso, es hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos distintos de hidrógeno; y

G, independientemente en cada caso es halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, o 2 grupos G conjuntamente son un derivado divalente de los anteriores grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo.

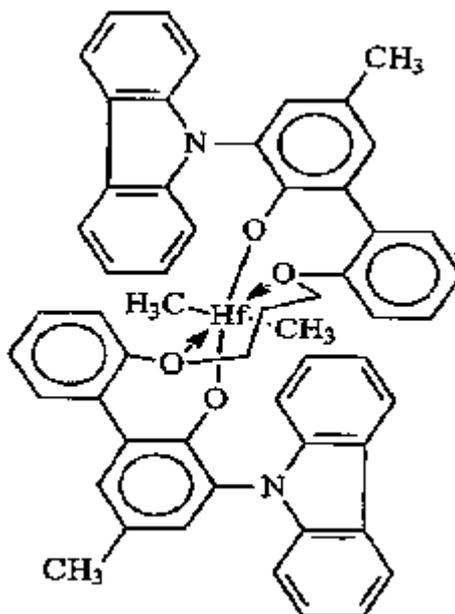
Se prefieren especialmente compuestos de la fórmula:



donde  $Ar^4$  es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracen-5-ilo,  $R^{21}$  es hidrógeno, halógeno, o alquilo(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), especialmente metilo,  $T^4$  es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, y

5 G es cloro, metilo o bencilo.

Un complejo metálico muy preferido de la fórmula anterior es:



10 Los anteriores complejos bases de Lewis polivalentes se preparan convenientemente por metalación estándar y procedimientos de intercambio de ligandos que implican una fuente del metal de transición y la fuente de ligando polifuncional neutro. Además, los complejos se pueden preparar también por medio de un procedimiento de eliminación amídica e hidrocarbilarción partiendo de la correspondiente tetraamida de metal del Grupo 4 y un agente hidrocarbilarante, tal como trimetilaluminio. También se pueden usar otras técnicas. Estos complejos se conocen de las descripciones de, entre otras, las patentes de Estados Unidos 6.320.005, 6.103.657 y los documentos WO 02/38628, WO 03/40195, y US 04/022050.

15 Cocatalizadores para Síntesis de Reactivos Poliméricos de Segmentos Duros Insaturados

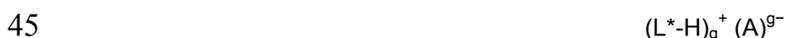
Generalmente los complejos metálicos anteriores se hacen activos para polimerización de olefinas por contacto con un cocatalizador activador. Tales cocatalizadores incluyen los compuestos previamente conocidos en la técnica para usar con complejos de metales del Grupo 4 para polimerización de olefinas. Ejemplos de cocatalizadores activadores incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>), especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados), que tienen de 1 a 10 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados, y lo más especialmente tris(pentafluorofenil)borano; compuestos formadores de iones no coordinantes, compatibles y no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones de oxidación), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles o sales de ferrocenio, plomo o plata de aniones no coordinantes compatibles; y combinaciones de los cocatalizadores formadores de cationes y técnicas anteriores. Se han descrito previamente los cocatalizadores activadores y técnicas de activación anteriores con relación a diferentes complejos metálicos para polimerizaciones de olefinas en las siguientes referencias: EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, US-A-5.321.106, US-A-5.721.185, US-A-5.350.723, US-A-5.425.872, US-A-5.625.087, US-A-5.883.204, US-A-5.919.983, US-A-5.783.512, WO 99/15534 y WO99/42467.

Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, combinaciones adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico se pueden usar como cocatalizadores de activación. Las relaciones molares preferidas de complejo metálico:tris(pentafluorofenil)-borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:20, más preferiblemente de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Los adecuados compuestos formadores de iones útiles como cocatalizadores en una realización de la presente invención comprenden un catión que es un ácido de Brønsted capaz de donar un protón, y un anión A<sup>-</sup> no coordinante compatible. Cuando se usa en la presente memoria, el término "no coordinante" significa un anión o una sustancia que, o no se coordina con el complejo precursor que contiene el metal del Grupo 4 y el derivado catalítico obtenido a partir de él, o que solo se coordina débilmente con dichos complejos, permaneciendo de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere específicamente a un anión que, cuando funciona como un anión de equilibrio de carga en un complejo metálico catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o un fragmento del mismo a dicho catión, formando de esta manera complejos neutros. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente, y no interfieren con la posterior polimerización deseada u otros usos del complejo.

Son aniones preferidos los que contienen un solo complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide portador de carga, anión que es capaz de equilibrar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que puede formarse cuando se combinan los dos componentes. Además, dicho anión debe ser suficientemente lábil como para ser desplazado por compuestos olefínica-, diolefínica- y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un solo átomo de metal o metaloide, por supuesto son muy conocidos, y muchos, particularmente los compuestos que contienen un solo átomo de boro en la parte aniónica, están disponibles comercialmente.

Preferiblemente, tales cocatalizadores pueden representarse por la siguiente fórmula general:



en la que:

L\* es una base de Lewis neutra;

(L\*-H)<sup>+</sup> es un ácido de Brønsted conjugado de L\*;

A<sup>g-</sup> es un anión compatible no coordinante que tiene una carga g-, y

g es un número entero de 1 a 3.

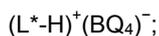
Más preferiblemente A<sup>g-</sup> corresponde a la fórmula: [M'Q<sub>4</sub>]<sup>-</sup>;

en la que:

M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y

5 Q, independientemente en cada caso, se elige entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo halosustituido, hidrocarbiloxi halosustituido, y radicales sililhidrocarbilo halo-sustituidos (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenados, hidrocarbiloxi perhalogenados y sililhidrocarbilo perhalogenados), teniendo dicho Q hasta 20 carbonos, con la condición de que Q no sea haluro en más de un caso. Ejemplos de grupos Q hidrocarbiloóxido adecuados se describen en el documento US-A-5.296.433.

En una realización más preferida, *d* es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A<sup>-</sup>. Los cocatalizadores activadores que comprenden boro, que son particularmente útiles para la polimerización por adición, se pueden representar por la siguiente fórmula general:



10 en la que:

L\* es como se ha definido previamente;

B es boro en un estado de oxidación formal de 3; y

Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbiloxi fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión Q sea hidrocarbilo.

15 Sales de bases de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferiblemente sales de trialkilamonio que contienen uno o más grupos alquilo (C<sub>12</sub>-C<sub>40</sub>). Lo más preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente un grupo pentafluorofenilo.

Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que se pueden usar como un cocatalizador activador en polimerizaciones por adición son sales de amonio trisustituido, tales como:

20 tetrakis(pentafluorofenil) borato de trimetilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de trietilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de tripropilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(*n*-butil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(*sec*-butil)amonio,

25 tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,

*n*-butiltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,

benciltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis(4-(*t*-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,

30 pentafluorofenoxitris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dietilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de dimetiloctadecilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de metilidodecilamonio,

35 sales de dialquilamonio tales como:

tetrakis(pentafluorofenil) borato de di-(*i*-propil)amonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de metilidodecilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil) borato de metilidodecilamonio, y

tetrakis(pentafluorofenil) borato de dioctadecilamonio;

40 sales de fosfonio trisustituido tales como:

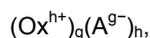
tetrakis(pentafluorofenil) borato de trifenilfosfonio,  
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metilooctadecilfosfonio, y  
 tetrakis (pentafluorofenil) borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;  
 sales de oxonio disustituido tales como:

- 5 tetrakis(pentafluorofenil) borato de difeniloxonio,  
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)oxonio, y  
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(octadecil)oxonio;  
 sales de sulfonio di-sustituido tales como:

- tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)sulfonio, y  
 10 tetrakis(pentafluorofenil) borato de metilooctadecilsulfonio.

Cationes (L<sup>\*</sup>-H)<sup>+</sup> preferidos son cationes metilooctadecilamonio, cationes dimetilooctadecilamonio, y cationes amonio derivados de mezclas de trialquilaminas que contienen uno o 2 grupos alquilo(C<sub>14-18</sub>). Un ejemplo particularmente preferido del último compuesto está basado en una amina de cadena larga disponible comercialmente y se conoce como tetrakis(pentafluorofenil) borato de bis-(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio.

- 15 Otro cocatalizador activador formador de iones adecuado comprende una sal de un agente oxidante catiónico y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



donde:

Ox<sup>h+</sup> es un agente oxidante catiónico que tiene una carga h+;

- 20 h es un número entero de 1 a 3; y

A<sup>g-</sup> y g son como se han definido previamente.

Ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag<sup>+</sup>, o Pb<sup>+2</sup>. Realizaciones preferidas de Ag<sup>+</sup> son aquellos aniones definidos previamente con respecto a los cocatalizadores de activación que contienen ácidos de Brønsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

- 25 Otro cocatalizador de activación formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ion carbenio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



donde:

[C]<sup>+</sup> es un ion carbenio(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>); y

- 30 A<sup>-</sup> es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de -1. Un ion carbenio preferido es el catión tritilo, es decir, trifenilmetilio.

Otro cocatalizador activador formador de iones adecuado comprende un compuesto que es una sal de un ion sililio y un anión compatible no coordinante representado por la fórmula:



- 35 donde:

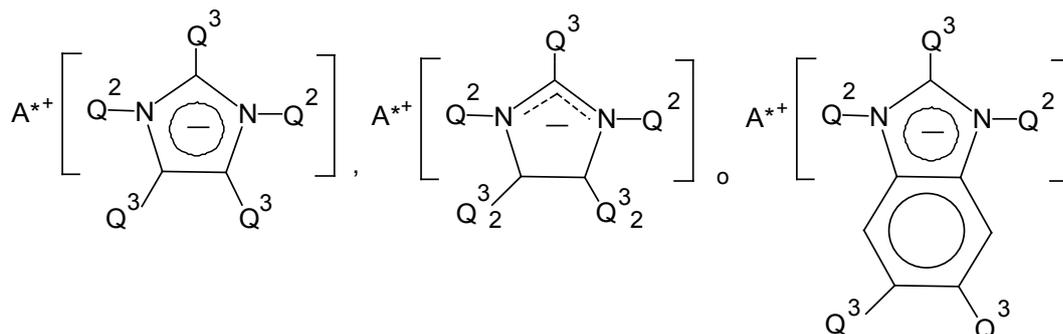
Q<sup>1</sup> es hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) y A<sup>-</sup> es tal como se ha definido anteriormente.

Cocatalizadores de activación de sales de sililio preferidos son el tetrakis(pentafluorofenil) borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éteres. Las sales de sililio han sido previamente descritas genéricamente en J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, así como Lambert, J. B. et al.,

*Organometallics*, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililo anteriores como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describe en el documento US-A-5.625.087.

Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano son también activadores catalíticos eficaces. Tales cocatalizadores se describen en el documento US-A-5.296.433.

- 5 Una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes denominados genéricamente aniones expandidos, descritos además en la patente estadounidense 6.395.671, se puede usar adecuadamente para polimerizaciones olefinicas. Generalmente, estos cocatalizadores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida, o bencimidazolida sustituida) se pueden describir como sigue:



10

donde:

$A^{*+}$  es un catión, especialmente un catión que contiene protones, y preferiblemente es un catión trihidrocarbilonio que contiene uno o dos grupos alquilo ( $C_{10}-C_{40}$ ), especialmente un catión metildi-alquil ( $C_{14}-C_{20}$ ) amonio,

$Q^3$ , independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo halógeno, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo,

- 15 sililhidrocarbilo, o sililo (incluyendo mono-, di- y tri(hidrocarbilo)sililo) de hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, preferiblemente alquilo ( $C_1-C_{20}$ ), y

$Q^2$  es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)alumano).

Ejemplos de estos activadores catalíticos incluyen sales de trihidrocarbilonio, especialmente sales de metildi-alquil ( $C_{14}-C_{20}$ ) amonio de:

- 20 bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,
- 25 bis(tris(pentafluorofenil)borano)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-undecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-2-heptadecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,
- 30 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-dimetilbencimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)borano)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)alumano)-2-undecilimidazolida,

bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)imidazolinida,

5 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-undecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-2-heptadecilimidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(undecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-4,5-bis(heptadecil)imidazolinida,  
 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-dimetilbencimidazolida, y

10 bis(tris(pentafluorofenil)aluminio)-5,6-bis(undecil)bencimidazolida.

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2',2''-nonafluorobifenil)

15 fluoroaluminato. Son también adecuadas combinaciones de activadores, por ejemplo, alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, ver por ejemplo el documento EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes US 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos catalíticos activadores con percloratos, peryodatos y yodatos, incluyendo sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores organoboroaluminicos. El documento WO 03/10171 describe activadores catalíticos que son aductos de ácidos de Brönsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico se describen por ejemplo en las patentes US 5.849.852, 5.859, 653, 5.869.723, en el documento EP-A-615981 y en la publicación PCT 98/32775.

20 Como se ha mencionado anteriormente, los cocatalizadores de activación adecuados incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio (MMAO), o isobutilalumoxano; alumoxanos modificados con ácidos de Lewis, especialmente alumoxanos modificados con tri(hidrocarbilo)aluminio perhalogenado o con tri(hidrocarbilo)boro perhalogenado, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y lo más especialmente alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)borano. Tales cocatalizadores han sido descritos previamente en las patentes estadounidenses US 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521 y 6.696.379.

25 La relación molar de catalizador/cocatalizador usada varía preferiblemente de 1:10.000 a 100:1, más preferiblemente de 1:5000 a 10:1, lo más preferiblemente de 1:1000 a 1:1. El alumoxano, cuando se usa por sí mismo como un cocatalizador activador, se puede usar en cantidad inferior (<100:1) a la de la literatura de catalizadores predominante, que generalmente es al menos 100 veces la cantidad de complejo metálico en una base molar, y más frecuentemente alrededor de 1000 veces esta cantidad. Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano como un cocatalizador de activación se usa en una relación molar con respecto al complejo metálico de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 6:1, lo más preferiblemente de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores activadores restantes se usan generalmente en cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

### 35 Preparación de elastómeros diénicos

Se pueden usar las condiciones anteriores de polimerización por adición para la preparación de elastómeros adecuados a base de dienos usados en la presente metátesis cruzada, especialmente cuando se desean niveles reducidos de insaturación y/o niveles bajos de insaturación vinílica (colgante) debido a la adición 1,2 en los elastómeros resultantes. Para tales polímeros se prefiere la copolimerización del dieno con etileno u olefina similar bajo condiciones de polimerización de coordinación. Además, las condiciones de polimerización aniónica son aceptables para usar, especialmente cuando ningún comonomero olefínico copolimerizable se utiliza. Para la polimerización de monómeros diénicos que contienen grupos polares y para homopolimerizaciones de dienos conjugados, se pueden usar también condiciones de polimerización por radicales.

45 El nivel de insaturación del polímero diénico (y por tanto la longitud de segmento polimérico producido en el producto de metátesis) se puede controlar por hidrogenación u otra técnica adecuada muy conocida por el profesional. Alternativamente, una olefina, tal como etileno, o una olefina cíclica tal como cicloocteno se puede usar durante la metátesis para disminuir o aumentar el peso molecular de los productos de metátesis.

### Condiciones de metátesis

50 Una vez preparados, los polímeros insaturados se ponen en contacto con el catalizador de metátesis bajo condiciones para causar escisión olefínica y reestructuración de los productos de escisión. Las diversas

composiciones catalíticas que se han descubierto que son eficaces en potenciar las reacciones de metátesis olefínica o las polimerizaciones por apertura de anillo de monómeros alicíclicos insaturados son también composiciones catalíticas eficaces para potenciar los procedimientos de la presente invención. Estas composiciones catalíticas pueden ser heterogéneas u homogéneas, teniendo las primeras la ventaja de ser más fácilmente separables de los productos de reacción mientras que las últimas son generalmente más eficaces desde el punto de vista de la actividad catalítica.

Ejemplos de composiciones catalíticas adecuadas incluyen derivados orgánicos e inorgánicos de metales de transición seleccionados de los Grupos 5-10, preferiblemente molibdeno, tántalo, wolframio, rutenio, o renio, bien en forma de sólidos, dispersiones, suspensiones, disoluciones, o puros. En forma sólida, el catalizador o sus componentes individuales pueden estar soportados sobre la superficie de un vehículo o soporte inerte tal como un óxido metálico, óxido de metaloide, carburo metálico, boruro metálico, nitruro metálico, zeolita o arcilla, de alta superficie específica. Los compuestos preferidos incluyen compuestos o complejos de rutenio, molibdeno o wolframio, especialmente haluros, oxihaluros, tungstatos de tetraorganoamonio, molibdatos de tetraorganoamonio, sus derivados de bases Lewis, y mezclas de los anteriores.

Ejemplos de composiciones catalíticas homogéneas adecuadas usadas en la práctica de esta invención incluyen las previamente descritas en el documento USP 4.010.224, especialmente composiciones que comprenden: (A) al menos un compuesto organometálico donde el metal se selecciona de los Grupos 1, 2, 12 ó 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, (B) al menos un derivado metálico donde el metal se selecciona del grupo consistente en metales de los Grupos 5, 6 ó 7, especialmente molibdeno o wolframio y, opcionalmente, (C) al menos un material quelante o de base de Lewis. Los ejemplos de los últimos compuestos incluyen éteres, ésteres de ácidos carboxílicos, cetonas, aldehidos, carbonatos, nitrilos, alcoholes, tioles, agua, y sus mezclas.

Ejemplos representativos de compuestos organometálicos de los que se puede seleccionar el componente (A) incluyen compuestos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, cinc, cadmio, aluminio, galio, indio, y talio, siendo preferidos los compuestos de litio, sodio, magnesio, aluminio, cinc y cadmio y siendo los más preferidos los compuestos de aluminio.

Ejemplos representativos de compuestos organometálicos útiles como componente catalítico (A) son compuestos organoaluminicos que tienen al menos un enlace de aluminio a carbono. Representativos de tales compuestos son compuestos de tri-hidrocarbilo(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)aluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-*n*-propilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tritolilaluminio, tribencilaluminio, y trifenilaluminio; haluros organoaluminicos tales como cloruro de dietilaluminio, cloruro de di-*n*-propilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio, yoduro de dietilaluminio y fluoruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, dibromuro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, diyoduro de etilaluminio, dibromuro de fenilaluminio, dibromuro de toliilaluminio, dibromuro de bencilaluminio, diyoduro de fenilaluminio, diyoduro de toliilaluminio, diyoduro de bencilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de ditolilaluminio, y bromuro de dibenzilaluminio; compuestos hidruros organoaluminicos tales como hidruro de difenilaluminio y dihidruro de fenilaluminio.

Otros compuestos organometálicos adecuados son los compuestos de metales alcalinos tales como etililitio, *n*-butillitio, *t*-butillitio, amilsodio, butilpotasio, fenilpotasio, fenilsodio, fenillitio, tetrabutillitio-aluminio, tetraetililitio-aluminio, cloruro de trietililitio-aluminio, y tetraetilsodio-aluminio; compuestos de metales alcalinotérreos tales como difenilmagnesio, dietilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de butilcalcio, y dimetilbario; compuestos organometálicos del Grupo 12 tales como dietilcinc, difenilcinc, cloruro de etilcinc, dietilcadmio, y dibutil-cadmio; bromuro de fenilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, y cloruro de etilmagnesio; y mezclas de los compuestos anteriores. Compuestos preferidos para usar como componente (A) son trialkilaluminios, haluros de dialquilaluminio, dihaluros de alquilaluminio y sesquihaluros de aluminio, que contienen hasta 4 carbonos en cada grupo alquilo.

Derivados de molibdeno y wolframio adecuados, útiles como componente (B) del catalizador de metátesis, incluyen los correspondientes haluros, acetilacetatos, sulfatos, fosfatos, nitratos, y alcoholatos. Los ejemplos incluyen: cloruros, bromuros, yoduros y fluoruros, tales como pentacloruro de molibdeno, hexacloruro de wolframio, pentabromuro de molibdeno, hexabromuro de wolframio, pentayoduro de molibdeno, pentafluoruro de molibdeno, hexafluoruro de molibdeno y hexafluoruro de wolframio. Otros ejemplos incluyen fosfato de molibdeno, fosfato de wolframio, nitrato de molibdeno, nitrato de wolframio, acetilacetato de molibdeno, acetilacetato de wolframio, sulfato de molibdeno, y sulfato de wolframio. Se pueden usar también mezclas de estos compuestos. Se prefieren especialmente los haluros de wolframio y molibdeno, de los que son representativos hexacloruro de wolframio y pentacloruro de molibdeno.

Compuestos adecuados para usar como componente (C) de la composición catalítica son compuestos de la fórmula general R-Y-H, donde Y se selecciona del grupo de oxígeno y azufre y donde R es hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene hasta 20 carbonos en total, y donde el(los) sustituyente(s) en el grupo hidrocarbilo se seleccionan del grupo consistente en hidroxilo, tio, hidrocarbilo, hidrocarbilo, oxi- y sulfo-. Ejemplos incluyen agua, sulfuro de hidrógeno, alcanoles, alcoholes aromáticos, mercaptanos, hidrocarbilo-peróxidos,

5 polialcoholes, polimercaptanos, hidroximercaptanos, éteres alcanólicos, tioéteres alcanólicos, mercaptoéteres y mercaptotioéteres. Ejemplos representativos de los materiales para usar como componente (C) incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, alcohol *terc*-butílico, alcohol amílico, alcohol bencílico, alcohol arílico, alcohol 1,1-dimetilbencílico, fenol, *terc*-butil catecol, cresol, alfa- y beta-naftol; mercaptanos tales como metil-, etil-, propil-, isopropilo-, butil-, amil-, o alil-mercaptano, tiofenol, 4-metiltiofenol, o 4-mercaptofenol; hidroperóxidos, tales como cumil-hidroperóxido, *terc*-butil-hidroperóxido; hidrodisulfuros tales como hidrodisulfuro de cumilo, e hidrodisulfuro de *s*-butilo; polialcoholes, tales como etilenglicol, glicerol, poli(etilenglicol), catecol, resorcinol, hidroquinona, pirogalol; polimercaptanos, tales como 1,3-propanoditio, 1,4-ditio-benceno; e hidroximercaptanos, tales como 1-hidroxi-2-tioetano o 1-hidroxi-4-tiobenceno.

10 La cantidad de componente (C) usado en la composición catalítica anterior se ajusta para controlar la actividad de la composición catalítica. Generalmente, la composición catalítica presenta actividad más alta cuando la cantidad de componente (C) usado es relativamente pequeña, incluso ninguna.

15 Generalmente las cantidades de los componentes catalíticos respectivos se ajustan para estar dentro de una relación molar de (B)/(C) que varía de 0,3/1 a 20/1 y la relación molar de (A)/(B) está dentro del intervalo de 0,5/1 a 15/1. Relaciones de (B)/(C) más preferidas son de 0,5/1 a 5/1 y (A)/(B) de 0,5/1 a 8/1. Relaciones de (B)/(C) aún más preferidas son 1/1 a 2/1 y de (A)/(B) son 0,75/1 a 5/1.

20 Las composiciones catalíticas anteriores se pueden preparar mezclando los componentes por técnicas conocidas, bien antes de la combinación con el polímero que contiene olefina o "in situ". Por el método "preformado" los componentes catalíticos se mezclan conjuntamente antes de exponer cualquiera de los componentes catalíticos al polímero que contiene olefina para ser usado en el procedimiento de esta invención. En el método "in situ" los componentes catalíticos se añaden separadamente a la mezcla de reacción que contiene el polímero insaturado para ser sometido a metátesis. Los componentes catalíticos se pueden mezclar, bien como compuestos puros o como suspensiones o disoluciones en líquidos que no afectan de modo adverso a la actividad catalítica de la reacción de metátesis olefínica. Representativos de tales líquidos son hidrocarburos saturados tales como hexano, pentano, benceno, tolueno o sus mezclas.

25 El orden de adición de los tres componentes catalíticos entre sí se puede variar. Todas las prácticas siguientes se pueden usar adecuadamente:

1. adición simultánea de componentes (A), (B) y (C);
2. adición secuencial de componentes (A), (B) y (C) en cualquier orden;
- 30 3. puesta en contacto de dos componentes cualesquiera, opcionalmente con la recuperación o purificación del producto de reacción, seguido por adición del producto binario al componente restante; o
4. puesta en contacto de mezclas de dos componentes cualesquiera, con contacto subsiguiente de las mezclas binarias o productos de reacción resultantes, sean purificados o no purificados.

35 La cantidad de catalizador usado en las reacciones de esta invención se puede variar sobre amplio intervalo de concentraciones y no se ha encontrado que sea crítica. La cantidad óptima de composición catalítica usada depende de un número de factores tales como la temperatura, pureza de las sustancias reaccionantes, y el tiempo de reacción deseado.

40 En una realización preferida, la composición catalítica comprende al menos un haluro organoaluminico y al menos un derivado de wolframio. Haluros organoaluminicos preferidos son cloruro de dialquilaluminio, cloruro de di-*n*-propilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, bromuro de dietilaluminio, yoduro de dietilaluminio, fluoruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, sesquibromuro de etilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, diyoduro de etilaluminio, dibromuro de fenilaluminio, dibromuro de toliilaluminio, dibromuro de bencilaluminio, diyoduro de fenilaluminio, diyoduro de toliilaluminio, diyoduro de bencilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de ditoliilaluminio, bromuro de dibencilaluminio, y mezclas de los anteriores.

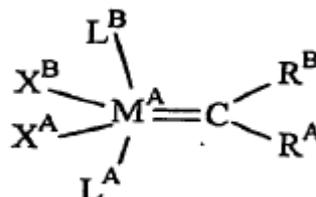
45 Los derivados de wolframio preferidos incluyen haluros, sulfatos, fosfatos, nitratos y carboxilatos de wolframio en el estado de oxidación +4 ó +6, preferiblemente hexacloruro de wolframio, hexabromuro de wolframio, hexayoduro de wolframio, hexafluoruro de wolframio, difosfato de wolframio, hexanitratato de wolframio, triacetilacetato de wolframio, oxiclururo de wolframio, y trisulfato de wolframio. Un derivado de wolframio muy preferido es hexacloruro de wolframio.

50 La relación molar entre los dos componentes catalíticos en esta realización es generalmente de 0,5/1 a 15/1, más preferiblemente de 0,7/1 a 8/1, y aún más preferiblemente de 0,8/1 a 5/1. Se pueden hacer reaccionar los componentes catalíticos conjuntamente como compuestos puros o en disoluciones o suspensiones en líquidos inertes, alifáticos o aromáticos. Representativos de tales líquidos son pentano, hexano, benceno, y tolueno.

Una tercera composición catalítica que es eficaz en potenciar el presente procedimiento de metátesis comprende un trihaluro de aluminio y un derivado orgánico o inorgánico de un compuesto del Grupo 5, 6 ó 7, preferiblemente un compuesto de wolframio, especialmente aquéllos en que el wolframio está en un estado de oxidación de 4 a 6. Los trihaluros de aluminio preferidos son tricloruro de aluminio o tribromuro de aluminio. Compuestos de wolframio preferidos son tetra-, penta- y hexacloruros, bromuros y yoduros, hexafluoruro de wolframio y los oxiclорuros de wolframio. Opcionalmente un compuesto organometálico puede estar presente en la composición catalítica como una ayuda en la supresión de la formación de gel y con el fin de aumentar las velocidades de polimerización a niveles de catalizador inferiores. Ejemplos de compuestos organometálicos opcionales adecuados incluyen alquil-, aril-, y alcaril-derivados de litio, sodio, magnesio, calcio, estroncio y bario; alquilhaluro-, arilhaluro-, y alcarilhaluro-derivados de magnesio, calcio, estroncio o bario y alquil-, aril-, o alcaril-derivados de metales del Grupo 12 tales como dialquilcinc y diarilcinc, teniendo dicho grupo alquilo, arilo o alcarilo hasta 10 carbonos.

Otras clases de catalizadores que son eficaces en potenciar las polimerizaciones de esta invención son las descritas en los documentos USP 4.994.535, y generalmente incluyen un derivado organometálico de un metal de los Grupos 13-14, especialmente organo- u organohalo-derivados de aluminio o estaño, preferiblemente haluros de tetraalquilestaño, trialquilaluminio y dialquilaluminio, que contienen hasta 10 carbonos en cada grupo alquilo; al menos un derivado de un metal de los Grupos 5, 6 ó 7, especialmente molibdeno o wolframio; y opcionalmente un agente quelante tal como una base de Lewis.

Otros catalizadores de metátesis adecuados para usar en la presente invención son complejos de rutenio u osmio tales como los descritos en los documentos USP 6.838.489, 6.818.586, 6.806.325, 6.624.265, 6.313.332, 5.977.393, 5.917.071, 5.710.298, 5.750.815, 5.728.917, 5.312.940 y 5.342.909. Ejemplos de los catalizadores de metátesis anteriores incluyen complejos de carbenos de rutenio y osmio que poseen centros metálicos que están formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento de 16 electrones, y están penta-coordinados. Estos complejos son de la fórmula general:



donde:

$M^A$  es rutenio u osmio;

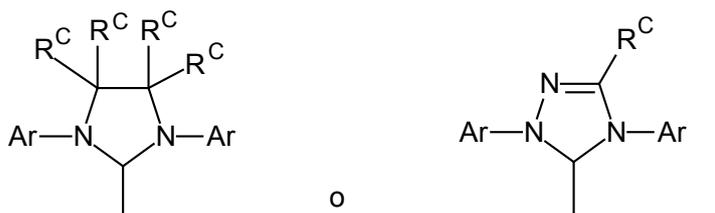
$X^A$  y  $X^B$  son los mismos o diferentes ligandos aniónicos, preferiblemente cloruro;

$L^A$  es un ligando neutro donante de electrones;

$L^B$  es un ligando neutro donante de electrones o un carbeno heterocíclico que contiene nitrógeno; y

$R^A$  y  $R^B$  son, independientemente en cada caso, hidrógeno o un grupo alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo, carboxilato, alcoxi, alqueniiloxi, alquiniloxi, ariloxi, alcocarbonilo, alquiltio, alquilsulfonilo, alquilsulfinilo, o sililo, de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, un derivado de ellos alquil-, alcoxi-, aril-, aralquil-, haloalquil-, haloalcoxi-, haloaril-, o haloalcaril-sustituido; o un derivado funcionalizado de cualquiera de los anteriores donde el grupo funcional es hidroxilo, tiol, alcohol, ácido sulfónico, fosfina, tioéter, cetona, aldehído, éster, éter, amina, imina, amida, imida, imido, nitro, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, carbamato, acetal, cetal, boronato, ciano, cianohidrina, hidrazina, oxima, hidrazida, enamina, sulfota, sulfuro, sulfenilo, o halógeno.

En una realización preferida, los complejos metálicos son derivados de rutenio donde  $L^B$  es una fosfina terciaria, especialmente trifenilfosfina, y  $L^A$  es una fosfina terciaria o un ligando heterocíclico que contiene nitrógeno, especialmente un ligando imidazolidinilo o triazolilo de la fórmula:



o

donde Ar, independientemente en cada caso, es un grupo arilo, especialmente fenilo o 2,4,6-trimetilfenilo, y R<sup>C</sup> independientemente en cada caso es hidrógeno o un grupo ligando aniónico o múltiples grupos R<sup>C</sup> pueden formar colectivamente uno o más anillos que se condensan al anillo de imidazolidina.

5 La inclusión de un ligando imidazolidinilo o triazolilo en los catalizadores de rutenio u osmio anteriormente descritos mejora las propiedades de los complejos en el procedimiento de metátesis olefínica. En particular, los catalizadores mantienen la tolerancia general de grupos funcionales hacia olefinas de complejos de rutenio-fosfina mientras que poseen actividad mejorada de metátesis comparable a composiciones ternarias de sales de wolframio y molibdeno. Tales catalizadores (llamados catalizadores Grubbs II) se desean particularmente para metátesis de polímeros que contienen grupos polares.

10 Las condiciones de operación que se usan en los procedimientos de esta invención pueden variar. Las reacciones se pueden realizar convenientemente en forma líquida, que incluye una masa fundida, o incluso en fase sólida, tal como el sistema despolimerizante superficial descrito previamente. Así cuando un material polimérico se usa en cualquier reacción particular, es posible realizar la reacción en disolución, en una masa fundida o como un sólido "hinchado" utilizando disolvente para introducirse en la matriz polimérica y/o disolver parcialmente el polímero o los  
15 productos de reacción despolimerizados a partir de la metátesis. Los disolventes que se pueden usar cuando se utilizan las condiciones de disolución incluyen cualquier líquido inerte que disuelve o hincha los polímeros utilizados. Disolventes convenientes son hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos que no inhiben o interfieren por sí mismos con la reacción de metátesis, tal como pentano, hexano, benceno, tolueno, y ciclohexano. Cuando una o más de las sustancias reaccionantes olefínicas es un líquido, la reacción se puede realizar en grandes cantidades, es decir, en ausencia de un disolvente añadido separadamente.

20 Se puede incluir una pequeña cantidad de etileno en la mezcla de reacción, como se conoce en la técnica, con fines de reducir el peso molecular de uno o más de los monómeros etilénicamente insaturados antes de la metátesis. Generalmente, la cantidad de etileno utilizado es de 0,5 a 10 moles, preferiblemente de 0,5 a 2 moles, por mol de catalizador de metátesis.

25 Se puede variar la cantidad de catalizador de metátesis utilizado en las reacciones de esta invención sobre amplio intervalo de concentraciones y no se ha descubierto que sea crítica. La cantidad óptima de composición catalítica utilizada depende de un número de factores tales como la temperatura, pureza de las sustancias reaccionantes, y el tiempo de reacción deseado. Idealmente el catalizador se utiliza en una cantidad (basada en el peso de componente de metal de transición) de 0,01 a 1 por ciento basada en el peso de polímero insaturado.

30 Las condiciones del procedimiento de metátesis pueden variar ampliamente sobre condiciones operables cualesquiera adecuadas para preparar las composiciones poliméricas de la invención. Generalmente es adecuada cualquier temperatura por debajo de las temperaturas de descomposición de los polímeros reaccionantes, polímero(s) producto, y catalizador de metátesis, y preferiblemente por debajo del punto de ebullición normal de cualquier disolvente o diluyente, si se usa. Cuando la metátesis se realiza en una masa fundida de polímero puro,  
35 las temperaturas del procedimiento pueden variar ampliamente desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 350°C, dependiendo de las temperaturas de descomposición como se ha señalado anteriormente en este documento. Generalmente se prefiere una temperatura de aproximadamente 20°C a 50°C por encima de la fusión del polímero o temperatura de transición vítrea. Cuando la metátesis se realiza con los polímeros reaccionantes disueltos en un diluyente o disolvente líquido, la temperatura puede variar típicamente desde  
40 aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 150°C. Las temperaturas preferidas para usar con los catalizadores de Grubbs preferidos varían desde aproximadamente 35°C hasta aproximadamente 100°C, más preferiblemente hasta aproximadamente 85°C. Típicamente, una presión de procedimiento de aproximadamente 1 atmósfera es adecuada, pero se pueden utilizar presiones mayores o inferiores si se desea. Los procedimientos de metátesis alcanzan un equilibrio, por tanto la conversión de los polímeros reaccionantes es típicamente incompleta. Se pueden  
45 tomar muestras de la mezcla de reacción y analizar por medio de CRYSTAF o ATREF, por ejemplo, para determinar cuándo se alcanza la conversión en el equilibrio. La reacción de metátesis se puede parar en cualquier momento antes de alcanzar la conversión en el equilibrio para obtener diferentes distribuciones de polímeros producto.

Una vez que la metátesis ha continuado hasta el grado deseado, el catalizador se puede inactivar y, si se desea, el polímero resultante se puede hidrogenar para eliminar la insaturación residual. Métodos adecuados de inactivación  
50 del catalizador de metátesis incluyen reacción con agua; un alcohol; un ácido carboxílico, o una sal metálica o su éster derivado; o monóxido de carbono. El residuo catalítico resultante se puede separar del polímero por filtración, extracción con disolvente, u otra técnica adecuada, o se puede dejar en el polímero. Catalizadores de hidrogenación adecuados incluyen los conocidos previamente en la técnica, especialmente catalizadores de metales nobles tales como compuestos o complejos que contienen platino o paladio.

## 55 Ejemplos

Se entiende que la presente invención es operable en ausencia de cualquier componente que no se ha descrito específicamente y se puede combinar con cualquier otra reacción o procedimiento adecuado en un diseño de sistema multietapa. Se proporcionan los ejemplos siguientes con el fin de ilustrar más la invención y no se han de

interpretar como limitativos. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están expresadas sobre una base en peso.

En los ejemplos de más adelante, la expresión "catalizador de Grubbs II" se refiere a un catalizador de metátesis que consiste en benciliden[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(triciclohexilfosfina)rutenio.

- 5 Todas las reacciones de metátesis se realizan bajo una atmósfera inerte de gas nitrógeno.

#### Polímeros Reactivos Insaturados

Los niveles de insaturación de los polímeros reactivos preparados en la presente invención se calculan a partir de datos espectrales de NMR de  $^1\text{H}$ .

- 10 **Poli(butadieno) (PBD)**. (2 por ciento de 1,2-vinilo, 98 por ciento de polimerización-1,4, peso molecular aproximado Mw = 250.000 g/mol, disponible en Scientific Polymer Products). Contenido de carbono etilénico = 42 por ciento.

- 15 **Poli(butadieno) Hidrogenado (HPBD)**. Se hidrogena parcialmente PBD de acuerdo sustancialmente con el procedimiento descrito en *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1992, 30, 397-408. En consecuencia, se prepara una disolución al 2 por ciento disolviendo PBD en *o*-xileno y calentando a 95°C seguido por adición de *p*-toluensulfonilhidrazida (TSH) y tri(*n*-propil)amina TPA (1,1 moles por mol de insaturación para TSH y TPA). Tras reflujo durante 4 horas, la disolución se enfría a temperatura ambiente y precipita por adición a metanol. El sólido filtrado seco se reprecipita disolviendo en tolueno caliente y adición a metanol. El nivel de hidrogenación es 90 por ciento, determinado por análisis espectroscópico de  $^1\text{H}$  NMR. El nivel de insaturación es 5,5 por ciento en moles. Tm = 109°C.

- 20 **Caucho de nitrilo/butadieno hidrogenado (HNBR)**. Un copolímero aleatorio de acrilonitrilo/butadieno parcialmente hidrogenado (aproximadamente 90 por ciento de hidrogenación de la insaturación etilénica), que tiene 33 por ciento de contenido de acrilonitrilo y una viscosidad de Mooney UML (1+4) @ 100°C de 61 (THERBAN™ 3467, disponible en Lanxess, Inc). El nivel de insaturación es 0,81 por ciento en moles. Tg = -25°C.

- 25 **Poli(cicloocteno) (PCO)**. Se pone en contacto cicloocteno (10 ml de una disolución de tolueno 1 M) con 0,1 por ciento en moles de benciliden-bis(triciclohexilfosfina)diclororutenio y la mezcla resultante se calienta a 55°C durante 2 horas seguido por adición de butil-vinil-éter (10 mmoles). La disolución se enfría y precipita por adición a metanol. El peso molecular medio del producto polimérico resultante es 289.000 g/mol, determinado por GPC (patrón de PS). El contenido de carbono etilénico es 21,8 por ciento en peso.

- 30 **Polimerizaciones de Copolímeros de Butadieno**. Las copolimerizaciones de etileno o mezclas de etileno y 1-octeno con butadieno se realizan en un reactor químico por lotes Parr de 2 L, controlado por ordenador, que se calienta por una camisa eléctrica calefactora y se enfría por un serpentín sinuoso interno de enfriamiento con agua refrigerada. El fondo del reactor está dotado de una válvula esférica de acero inoxidable que descarga los contenidos del reactor en un recipiente de acero inoxidable que contiene una disolución en tolueno de un estabilizante y antioxidante estándar. La mezcla polimérica se purga con nitrógeno durante 20 minutos tras la descarga en el recipiente recogedor.

- 35 Todas las sustancias químicas y catalizadores se manipulan en una caja seca llena de nitrógeno. El 1-octeno, butadieno y disolvente de hexanos mezclados (Isopar™ E, disponible en ExxonMobil Chemicals, Inc.) se purifican mediante paso a través de alumna (alumna 8 x 14 A2, disponible en UOP Corporation) y a continuación un catalizador (producto reaccionante Q5™, disponible en Engelhard Corporation). Se pasa etileno a través de una columna que contiene alumina (A204™ disponible en LaRouch, Inc.) seguido por tamices moleculares de 0,4 nm y después a través de una segunda columna que contiene producto reaccionante Q5™. El nitrógeno usado para todas las transferencias se pasa a través de una sola columna que contiene alumina A204, tamices moleculares de 0,4 nm y producto reaccionante Q5™.

- 45 El reactor se carga desde un tanque de inyección que contiene una cantidad pre-pesada de alcanos mezclados y 1-octeno (si se usa). El tanque de inyección se llena al nivel deseado mediante uso de una escala de laboratorio sobre la que se monta el tanque. Se carga butadieno usando un controlador dirigido por ordenador (controlador Emerson Micro Motion™). Tras la adición de disolvente, butadieno y 1-octeno opcional, el reactor se calienta a la temperatura de polimerización y se añade etileno para conseguir la presión deseada de 3,4 MPa.

- 50 El catalizador ((*t*-butilamido)dimetil(1H-ciclopenta[*f*]-fenantren-2-il)silanotitanio(IV) dimetilo, preparado de acuerdo con el documento US-A-6.150.297), eliminador de trietilaluminio y activador (tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildi(octadecil)amonio) se combinan en el orden indicado en tolueno bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se introduce en una jeringa y se transfiere por presión al tanque de inyección, seguido por tres lavados de 5 mL de tolueno. Después de cargar la disolución de catalizador al reactor, se suministra etileno a petición a 3,4 MPa hasta que la reacción se termina.

Las polimerizaciones se realizan durante 10 minutos y después los contenidos del reactor se descargan al recipiente recogedor. Tras purgar con nitrógeno, la disolución polimérica se vierte en una bandeja y se coloca en una campana de laboratorio durante una noche para evaporar el disolvente. Las bandejas se transfieren después a un horno de vacío y se calientan a 145°C bajo presión reducida para separar cualquier disolvente restante.

- 5 Se prepara así un poli(etileno-co-butadieno-co-octeno) que tiene 0,38 por ciento en moles de insaturación y una transición vítrea de -38°C.

10 **Poliuretano.** Se prepara una disolución al 24 por ciento disolviendo 13,77 gramos de isocianato de 4,4'-metilbisfenilo (MDI); 5,33 gramos de 1,6-hexanodiol (HDO) y 1,02 gramos de 2-buten-1,4-diol (BuDO) en 65 gramos de N,N-dimetilformamida (DMF), y la disolución se calienta a 90°C durante 6 horas. Se obtiene un polímero precipitado y se seca, con obtención de 15,5 gramos de resina. Tg = 94,7°C, Mw = 68.000 g/mol, Mw/Mn = 2,87 (frente a patrones de poli(estireno)). El nivel de insaturación es 2,2 por ciento en moles.

**Policarbonato de Bisfenol-A, Modificado con Cloruro de Fumarilo.** De acuerdo con el siguiente procedimiento se prepara policarbonato de bisfenol-A modificado con cloruro de fumarilo que tiene una relación monómero/terminador de 16/1.

- 15 A. Preparación de Disoluciones: Disolución Acuosa Alcalina de Bisfenol-A: se pesan 6,5 g de bisfenol-A (BisA) (es decir, 27 mmoles) en un frasco de vidrio de 100 ml. El frasco se purga con nitrógeno. Después se añaden 50 ml de disolución de hidróxido sódico 1,5 M (75 mmoles de NaOH). El frasco se purga con nitrógeno nuevamente. El bisfenol se disuelve bajo ligera agitación por medio de un agitador magnético.

- 20 Trietilamina (Disolución Catalítica de Copulación): Se pesa trietilamina (2,0 g) en un frasco de vidrio de 250 ml. Se añade diclorometano (150 ml) y la mezcla resultante se agita para formar una disolución homogénea. El frasco se conecta a un distribuidor automático Schott desde el cual se llena una bureta con la disolución.

Disolución Terminadora: Se pesa *p-terc*-butilfenol (PTBP) (0,281 g; 1,87 mmoles) en un frasco de vidrio de 100 ml. Se añade diclorometano (50 ml). Después de disolverse el terminador por ligera agitación, el frasco se conecta a un distribuidor automático Schott desde el cual se llena una bureta con la disolución.

- 25 Disolución de Trifosgeno: Se pesa bis(triclorometil)carbonato (trifosgeno; 4,5 g) en un frasco de vidrio de 250 ml, lleno con 45 ml de diclorometano, y se disuelve completamente agitando ligeramente el frasco. El frasco de vidrio con la disolución de trifosgeno se conecta a un distribuidor automático Schott desde el cual se llena la bureta con la disolución.

- 30 B. Síntesis: En un reactor con camisa exterior se controla la temperatura con un baño de agua a la temperatura deseada de 35°C. El reactor se purga con nitrógeno. La disolución de bisfenol-A se introduce en el reactor. Se pone en marcha el agitador y se mantiene a 300 rpm. Se abre el agua de enfriamiento del condensador. Se añade diclorometano (20 ml). El pH se ajusta a 13 (+/- 0,1) por adición de HCl acuoso al 32 por ciento en peso. Se añade la disolución de trifosgeno (27 ml) en menos de 2 minutos. La mezcla resultante se hace reaccionar durante 30 minutos. El pH se ajusta a un valor de 9 por adición de HCl acuoso al 15% en peso. Se añade cloruro de fumarilo (0,23 g) mediante jeringa. La mezcla se hace reaccionar durante 10 minutos. El pH se eleva a un valor de 12,5 por adición de NaOH acuoso al 20 por ciento en peso. Se añade de una vez disolución terminadora (10 ml). Se añade disolución de trifosgeno (11 ml) a lo largo de 2 minutos. La mezcla resultante se hace reaccionar durante 30 minutos. Se añade disolución de trietilamina (30 ml). Se añade disolución de NaOH (3 ml al 30% en peso). La mezcla resultante se hace reaccionar durante otros 10 minutos, tiempo durante el cual se mantiene el pH a 12,5 por adición de más NaOH al 20 por ciento en peso.

- 35 C. Purificación de Polímero: Una emulsión de las fases orgánicas y acuosas obtenidas de la síntesis anterior se transfirió a un vaso de precipitados de 250 ml, y después el líquido se introdujo en un embudo de separación de 250 ml. La fase acuosa más ligera se separa por decantación. La fase orgánica más pesada que contiene la disolución de polímero se vuelve a introducir en el embudo de separación y se mezcla intensamente con 100 ml de HCl acuoso 2 molar. Después, la fase del polímero se separa en un vaso de precipitados de 250 ml. Se separa la fase acuosa. El polímero se introduce en un embudo de separación para realizar el lavado ácido por segunda vez. Después, el polímero se lava cuatro veces con 100 ml de agua desionizada, cada vez de modo similar a los lavados ácidos. La disolución resultante de polímero puro se introduce en una cubeta de aluminio, que se calienta sobre un disco calefactor eléctrico para separar diclorometano por evaporación. El polímero sólido resultante se seca a 100°C y 10 mbar (1000 Pa) durante 12 horas. El policarbonato modificado tiene las propiedades siguientes: Mw, 27,5 g/mol (frente a patrones de PS); PDI, 3,89; 10,5 por ciento en moles (4 por ciento en peso) de fumarilo incorporado; el nivel de insaturación es 1,5 por ciento en moles. Tg, 144°C.

- 40 D. Síntesis de Polímero: Una mezcla agitada de 50,0 gramos de poli(etilenglicol) (Mn medio 380-420 g/mol), 8,82 gramos de maleato de dimetilo y 10,3 gramos de ácido isoftálico se añade a un matraz y se purga con nitrógeno. La mezcla se calienta a 165°C y se añaden 1500 ppm de catalizador de óxido de monobutilestaño. Después de 2 horas, el matraz se coloca bajo vacío durante 2 horas más y se enfría para producir un polímero de poli(óxido de etileno)

insaturado.  $T_g = -54,3^\circ\text{C}$ ,  $M_w = 7.570 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 4,33$  (frente a patrones de poli(estireno)). El nivel de insaturación es 4,9 por ciento en moles.

**Poliéster.** Una mezcla de 73,5 gramos de 1,4-ciclohexanodimetanol y 36,0 gramos de maleato de dimetilo se añade a un matraz y se purga con nitrógeno. La mezcla agitada se calienta a  $150^\circ\text{C}$  y se añaden 41,5 gramos de ácido isoftálico y catalizador. Después de 4 horas a  $210^\circ\text{C}$ , un polímero poliéster insaturado se vierte fuera y se enfría.  $T_g = 22^\circ\text{C}$ .  $M_w = 3990 \text{ g/mol}$ ,  $M_w/M_n = 2,73$  (frente a patrones de poli(estireno)). El nivel de insaturación es 4,7 por ciento en moles.

**Poli(estireno)-poli(butadieno)-poli(estireno) (SBS).** La polimerización aniónica de estireno se realiza en un reactor de polimerización cilíndrico de vidrio, de gran espesor de pared, con un volumen interno de 2200 mL. El reactor está dotado de un agitador de tipo tornillo helicoidal con centro hueco para facilitar la rotación de la disolución de la parte superior a la inferior. El reactor se limpia inicialmente con disolvente que se usó en la polimerización previa, y después se limpia nuevamente con disolvente destinado a usarse en la polimerización actual. Los disolventes limpiadores se calientan y agitan durante 1 hora y se descargan; y el reactor se evacua durante al menos 30 minutos mientras se enfría a  $25^\circ\text{C}$ . El reactor se mantiene siempre bajo presión positiva de nitrógeno. Una polimerización típica se realizó como sigue: Se añade ciclohexano anaeróticamente al reactor y se calienta a  $45^\circ\text{C}$  a través del reactor usando un baño de agua circulante. Se recoge anaeróticamente sec-butillitio en un cilindro graduado de tamaño apropiado y dotado de un adaptador de descarga. Se registra el peso y volumen de butillitio. El butillitio se añade después como un iniciador al reactor usando una cánula desde el cilindro graduado hasta una abertura de septo en el reactor. La cantidad deseada de monómero de estireno (10-11% en peso) se recoge también anaeróticamente en un cilindro graduado ajustado con un adaptador de descarga. El estireno se añade después al reactor de la misma manera; tanto el volumen como la masa del estireno están documentados. Tras la adición de estireno se observa un color anaranjado característico de la mezcla de reacción. El estireno se deja polimerizar a  $45^\circ\text{C}$  con agitación durante al menos 1 hora a 30 psig ( $21.090 \text{ Kg/m}^2$ ) de presión de nitrógeno. El butadieno (BD) se recoge en un tanque de inyección desde un tanque de transferencia de BD, se registra la masa de BD, y después se añade el BD al reactor a través de una abertura de conexión rápida. Después de que el BD se polimeriza a  $45^\circ\text{C}$  durante 45 minutos, se añade una cantidad adicional de monómero de estireno usando el procedimiento mencionado anteriormente. Se recoge metanol purgado con argón (aproximadamente 5:1 de MeOH:s-BuLi) y se añade a la mezcla de reacción a través de la abertura del septo del reactor para determinar los extremos de la cadena. Se descarga del reactor polímero de SBS, y se precipita añadiendo partes de la disolución polimérica a metanol (polímero:metanol 1:3). El polímero precipitado se coloca en una cubeta de evaporación y se seca lentamente en un horno de vacío a  $60^\circ\text{C}$ . Polímero global,  $M_n = 39.000 \text{ g/mol}$  (frente a patrones de PS); bloque 1 de PS,  $M_n = 14.500 \text{ g/mol}$ ; bloque 2 de PBD,  $M_n = 1.400 \text{ g/mol}$ ; bloque 3 de PS,  $M_n = 22.600 \text{ g/mol}$ ; % en peso calculado de estireno = 95,6%; % en peso calculado de butadieno = 4,4%;  $T_g = 76^\circ\text{C}$ , El nivel de insaturación es 2,2 por ciento en moles.

### Analítica

En la anterior descripción de las características y el ejemplo que sigue, se pueden utilizar las siguientes técnicas analíticas:

#### SAXS

Se realizan experimentos de dispersión de rayos X a bajo ángulo en la Fuente de Fotones Avanzada (APS), DND-CAT, línea de haz 5-ID-D. Se usó el ondulator APS Undulator estándar como fuente de rayos X, con la energía de rayos X fija en 15 keV ( $\lambda=0,82656\text{Å}$ ). Se recogieron modelos de dispersión bidimensional sobre una cámara CCD MARUSA, Inc., con un tiempo de adquisición de datos recogidos establecido en 1 s. La calibración angular de los detectores se realiza usando patrones de behenato de plata. La distancia de la muestra al detector se fija en 531,9 cm. Los modelos de dispersión bidimensional se reducen a series de datos monodimensionales de intensidad de dispersión frente al ángulo de dispersión por integración radial de las imágenes 2-D, usando un paquete de programas informáticos de visualización de datos y análisis sobre la plataforma PV-WAVE. La reducción y análisis de los modelos monodimensionales se realiza mediante el programa informático de análisis JADE™. El análisis por DSC se realiza sobre aproximadamente 20 mg de muestra cargada en cubetas de aluminio para DSC. Las cubetas de las muestras se sellan con una tapa de aluminio. Los experimentos de DSC se realizan usando una celda de DSC Linkam™. Las muestras se calientan desde 20 a  $300^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C/min}$ , después se enfrían a  $20^\circ\text{C}$  a una velocidad de enfriamiento de  $10^\circ\text{C/min}$ . Los modelos SAXS se recogen durante el ciclo térmico a intervalos de  $2^\circ\text{C}$ .

#### CRYSTAF

Se determinan las distribuciones de ramificaciones por fraccionamiento analítico de polímeros cristalizables (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible comercialmente en PolymerChar, Valencia, España. Se disuelven las muestras en 1,2,4-triclorobenceno a  $160^\circ\text{C}$  (0,66 mg/mL) durante 1 hora y se estabilizan a  $95^\circ\text{C}$  durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo varían de 95 a  $30^\circ\text{C}$  a una velocidad de enfriamiento de  $0,2^\circ\text{C/min}$ . Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de las disoluciones de polímero. La concentración soluble acumulada se mide a medida que el polímero cristaliza mientras disminuye la temperatura. La

derivada analítica del perfil acumulativo refleja la distribución de las ramificaciones de cadena corta del polímero.

- 5 Se identifican la temperatura y el área del pico obtenido por CRYSTAF mediante el módulo de análisis de picos incluido en el programa informático CRYSTAF Software (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina buscadora de picos de CRYSTAF identifica una temperatura de pico como un máximo de  $dW/dT$  y el área entre las inflexiones positivas mayores a ambos lados del pico identificado en la curva derivada. Para calcular la curva de CRYSTAF, los parámetros de procesamiento preferidos son un límite de temperatura de 70°C y parámetros de alisamiento por encima del límite de temperatura de 0,1 y por debajo del límite de temperatura de 0,3.

#### Método Estándar DSC

- 10 Los resultados de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se determinan usando un TAI modelo Q1000 DSC dotado con un accesorio de enfriamiento RCS y un módulo de automuestreo. Se usa una purga de nitrógeno gas con un caudal de 50 ml/min. La muestra se prensa en forma de película fina y se funde en la prensa a aproximadamente 175°C y a continuación se enfría al aire hasta temperatura ambiente (25°C). A continuación se cortan 3-10 mg de material en un disco de 6 mm, se pesa de forma precisa y se coloca en una cubeta de aluminio ligero (50 mg, aprox.) y a continuación se cierra herméticamente. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura. La muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historia térmica previa. A continuación se enfría la muestra a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta a continuación hasta 150°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

El pico de fusión por DSC se mide como el caudal de calor máximo (W/g) con respecto a la línea de base lineal dibujada entre -30°C y el final de la fusión. El calor de fusión se mide como el área bajo la curva de fusión entre -30°C y el final de la fusión usando una línea de base lineal.

#### GPC

- 25 El sistema cromatográfico de permeabilidad en geles consiste, bien en un instrumento Polymer Laboratories Modelo PL-210 o bien en un instrumento Polymer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140°C. Se usan tres columnas de Mezcla B de 10 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Se preparan las muestras con una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1,0 mL/minuto.

- 35 La calibración del juego de columnas de GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de combinación con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se obtienen de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan con 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasan primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams and Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1.968)):  $M_{\text{poli(etileno)}} = 0,431(M_{\text{poli(estireno)}})$ .

Los cálculos del peso molecular equivalente de poli(etileno) se realizan usando el programa informático Viscotek TriSEC Versión 3.0.

#### Deformación Permanente por Compresión

- 45 La deformación permanente por compresión se mide según la norma ASTM D 395. La muestra se prepara apilando discos redondos de 25,4 mm de diámetro de grosores de 3,2 mm, 2,0 mm y 0,25 mm hasta que se alcanza un grosor total de 12,7 mm. Los discos se cortan de placas moldeadas por compresión de 12,7 cm x 12,7 cm moldeadas con una prensa en caliente con las condiciones siguientes: presión cero durante 3 minutos a 190°C seguido por 86 MPa durante 2 minutos a 190°C, seguido por enfriamiento dentro de la prensa con agua fría corriente a 86 MPa.

#### Densidad

Las muestras para la medida de densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D 1928. Las medidas se hacen en menos de una hora de prensado de muestra usando la norma ASTM D792, método B.

Módulo de Flexión/Módulo Secante/Módulo de Almacenamiento

Las muestras se moldean por compresión usando la norma ASTM D 1928. El módulo de flexión y el módulo secante al 2 por ciento se miden de acuerdo con la norma ASTM D-790. El módulo de almacenamiento se mide de acuerdo con la norma ASTM D 5026-01 o una técnica equivalente.

Propiedades Ópticas

5 Se moldean por compresión películas de 0,4 mm de grosor usando una prensa en caliente (Carver Model #4095-4PR1001R). Se colocan los glóbulos entre láminas de poli(tetrafluoroetileno), se calientan a 190°C y a 55 psi (380 kPa) durante 3 minutos, seguido por 1,3 MPa durante 3 minutos y a continuación 2,6 MPa durante 3 minutos. A continuación se enfría la película en la prensa con agua fría corriente a 1,3 MPa durante 1 minuto. Las películas moldeadas por compresión se usan para las medidas ópticas, el comportamiento en tracción, la recuperación y la relajación de la tensión.

10 La nitidez se mide usando un aparato Haze-gard de BYK Gardner como se especifica en la norma ASTM D 1746. El brillo a 45° se mide usando un bróilómetro Glossmeter Microgloss 45° de BYK Gardner como se especifica en la norma ASTM D-2457.

15 La turbidez interna se mide usando un aparato Haze-gard de BYK Gardner basándose en el Procedimiento A de la norma ASTM D 1003. Se aplica aceite mineral a la superficie de la película para eliminar las rayaduras superficiales.

Propiedades Mecánicas - Tensión, Histéresis y Desgarro

El comportamiento de tensión-deformación por tensión uniaxial se mide usando probetas para medidas de microtensión de acuerdo con la norma ASTM D 1708. Las muestras se alargaron con un instrumento Instron a 500 % min<sup>-1</sup> a 21°C. La resistencia a la tracción y la elongación de rotura se registran como la media de 5 muestras.

20 La histéresis al 100% y al 300% se determina a partir de carga cíclica hasta deformaciones de 100% y 300% usando probetas para medidas de microtensión de acuerdo con la norma ASTM D 1708 con un instrumento Instron<sup>TM</sup>. La muestra se carga y se descarga a 267%·min<sup>-1</sup> durante 3 ciclos a 21°C. Los experimentos cíclicos a 300% y 80°C se realizan usando una cámara ambiental. En el experimento a 80°C se deja que la muestra se equilibre durante 45 minutos a la temperatura de prueba antes de realizar el ensayo. En el experimento a 21°C con una deformación cíclica de 300% se registra la tensión de retracción con una deformación de 150% a partir del primer ciclo de descarga. El porcentaje de recuperación para todos los experimentos se calcula a partir del primer ciclo de descarga usando la deformación a la que la carga vuelve a la línea de base. El porcentaje de recuperación se define como:

30 
$$\% \text{ de Recuperación} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_s}{\epsilon_f} \times 100$$

donde  $\epsilon_f$  es la deformación sufrida para la carga cíclica y  $\epsilon_s$  es la deformación donde la carga vuelve a la línea de base durante el primer ciclo de descarga.

35 La relajación de la tensión se mide para el 50 por ciento de deformación y a 37°C durante 12 horas usando un instrumento Instron<sup>TM</sup> dotado de una cámara ambiental. La geometría del calibrador es de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Después de equilibrar a 37°C durante 45 minutos en la cámara ambiental, la muestra se alargó hasta el 50% de deformación a 333%·min<sup>-1</sup>. La tensión se registró como una función del tiempo durante 12 horas. El porcentaje de relajación de la tensión después de 12 horas se calculó usando la fórmula:

40 
$$\% \text{ de Relajación de la Tensión} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

donde  $L_0$  es la carga a 50% de deformación en el tiempo 0 y  $L_{12}$  es la carga a 50 por ciento de deformación después de 12 horas.

45 Los experimentos de desgarro por tensión en muestra entallada se realizan con muestras que tienen una densidad de 0,88 g/cc o menos usando un instrumento Instron<sup>TM</sup>. La geometría consiste en una sección del calibrador de 76 mm x 13 mm x 0,4 mm con una entalladura de 2 mm cortada en la muestra a la mitad de la longitud de la probeta. La muestra se alarga a 508 mm·min<sup>-1</sup> a 21°C hasta que se rompe. La energía de desgarro se calcula como el área bajo la curva de tensión-elongación hasta la deformación para la carga máxima. Se registra la media de al menos 3 muestras.

## TMA

5 El análisis termomecánico (penetración-temperatura) se realiza con discos moldeados por compresión de 30 mm de diámetro x 3,3 mm de grosor, conformados a 180°C y con una presión de moldeo 10 MPa durante 5 minutos y a continuación enfriados al aire. El instrumento usado es un TMA 7, marca disponible en Perkin-Elmer. En la prueba, se aplica una sonda con una punta de 1,5 mm de radio (P/N N519-0416) a la superficie del disco de la muestra con una fuerza de 1N. La temperatura se aumenta a 5°C/min desde 25°C. La distancia de penetración de la sonda se mide en función de la temperatura. El experimento acaba cuando la sonda ha penetrado 1 mm en la muestra.

## DMA

10 El análisis mecánico dinámico (DMA) se mide sobre discos moldeados por compresión conformados en una prensa en caliente a 180°C a una presión de 10 MPa durante 5 minutos y a continuación enfriados con agua en la prensa a 90°C/min. Las pruebas se realizan usando un reómetro con control de la deformación ARES (TA instruments) dotado de ranuras duales en resalte para las pruebas de torsión.

15 Se prensa una placa de 1,5 mm y se corta en una barra de dimensiones 32 x 12 mm. La muestra se sujeta con abrazaderas en ambos extremos entre las ranuras separadas por 10 mm (separación entre sujeciones,  $\Delta L$ ) y se somete a sucesivas etapas de temperatura de -100°C a 200°C (5°C por etapa). A cada temperatura se mide el módulo de torsión  $G'$  con una frecuencia angular de 10 rad/s, manteniéndose la amplitud de la deformación entre 0,1 por ciento y 4 por ciento para asegurar que el par es suficiente y que la medida permanece en régimen lineal.

20 Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo auto-tensión) para evitar holgura en la muestra cuando se produce la expansión térmica. En consecuencia, la separación entre las sujeciones  $\Delta L$  aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o de ablandamiento de la muestra de polímero. La prueba finaliza cuando se alcanza la temperatura máxima o cuando la distancia entre las ranuras alcanza 65 mm.

## Índice de Fusión

El índice de fusión  $I_2$ , se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/2,16 kg. El índice de fusión, o  $I_{10}$ , también se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/10 kg.

## 25 ATREF

El análisis por fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura (ATREF) se realiza de acuerdo con el método descrito en el documento USP 4.798.081. La composición que va a ser analizada se disuelve en triclorobenceno y se deja que cristalice en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable)

30 reduciendo lentamente la temperatura hasta 20°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna está dotada de un detector de infrarrojos. A continuación se genera una curva del cromatograma de ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizado de la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) de 20 a 120°C con una velocidad de 1,5°C/min.

## TREF

35 El fraccionamiento por TREF a gran escala se realiza disolviendo 15-20 g de polímero en 2 litros de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) agitando durante 4 horas a 160°C. Se fuerza la disolución de polímero mediante una corriente de nitrógeno a 15 psig (100 kPa) en una columna de acero de 3 pulgadas por 4 pies (7,6 cm x 12 cm) empaquetada con una mezcla 60:40 (v:v) de gránulos de vidrio de calidad técnica, esféricos de granulometría 30-40 (600-425  $\mu\text{m}$ ) (disponible en Potters Industries, HC 30 Box 20, Brownwood, TX, 76801) y granalla de alambre cortado de acero inoxidable de 0,028" (0,7 mm) de diámetro (disponible en Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120). La columna se sumerge en una camisa de aceite térmicamente controlada ajustada inicialmente a 160°C.

40 En primer lugar se enfría la columna súbitamente a 125°C, a continuación se enfría lentamente hasta 20°C a 0,04°C por minuto y se mantiene durante una hora. Se introduce TCB fresco a aproximadamente 65 mL/min mientras que se aumenta la temperatura a 0,167°C por minuto.

45 Se recogen porciones de aproximadamente 2.000 mL de eluyente de la columna de TREF en un colector de fracciones calefactado con 16 emplazamientos. El polímero se concentra en cada fracción usando un evaporador rotatorio hasta que quedan aproximadamente 50 a 100 ml de la disolución de polímero. Se dejan reposar las disoluciones concentradas durante la noche antes de añadir exceso de metanol, filtrar y lavar (aproximadamente 300-500 mL de metanol, incluyendo el lavado final). La etapa de filtración se realiza en una unidad de filtrado de 3 posiciones asistida con vacío, usando papel de filtro revestido con politetrafluoroetileno de 5,0  $\mu\text{m}$  (disponible en Osmonics Inc., Cat# Z50WP04750). Las fracciones filtradas se secan durante la noche en un horno de vacío a 60°C y se pesan en una balanza analítica antes del ensayo adicional.

50

Análisis por NMR de  $^{13}\text{C}$

Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- $d^2$ /ortodichlorobenceno a una muestra de 0,4 g en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disuelven y se homogenizan calentando el tubo y su contenido hasta 150°C. Se recogen los datos usando un espectrómetro JEOL Eclipse™ de 400 MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus™ de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de  $^{13}\text{C}$  de 100,5 MHz. Los datos se recogen usando 4000 medidas por fichero de datos con un retraso de repetición pulsado de 6 segundos. Para obtener la mínima relación señal-ruido para el análisis cuantitativo se juntan varios ficheros de datos. La anchura espectral es 25.000 Hz con un tamaño mínimo de fichero de 32K puntos de datos. Las muestras se analizan a 130°C con una sonda de banda ancha de 10 mm. La incorporación del comonomero se determina usando el método de las triadas de Randall (Randall, J. C.; JMS-Rev. Macromol Chem. Phys., C29, 201-317 (1989).

#### FTIR

Se realiza espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) usando un espectrómetro PerkinElmer Spectrum dotado de un accesorio universal para muestreo por reflectancia total atenuada (ATR). Un espectro de fondo se obtiene antes del espectro de cada muestra, y el área de muestreo superficial del cristal se limpia después de cada análisis. Cada muestra sólida se presiona frente al cristal (elemento de reflectancia interna), y los datos se recogen usando los siguientes parámetros instrumentales: 32 barridos desde 650 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolución. Los datos se analizan usando el programa informático Spectrum v5,0.

#### TEM

Las muestras para microscopía electrónica de transmisión (TEM) se pulen con un cuchillo de diamante usando un crio-ultramicrotomo Leica UC6:FC6 a -100°C y después se tiñen con vapores de  $\text{RuO}_4$  durante 3 horas a temperatura ambiente. Se recogen a temperatura ambiente secciones delgadas de aproximadamente 90 nm de espesor y se examinan con un TEM JEOL JEM-1230 funcionando con un voltaje de aceleración de 120 kV. Las imágenes se graban digitalmente usando una cámara CCD Gatan Multiscan, modelo 749, y se procesan posteriormente con Adobe PhotoShop CS2.

#### 25 Microscopio de Fuerza Atómica

Se recogen las secciones del material de muestra usando un microtomo Leica UCT™ con una crio-cámara FC accionada a -80°C. Se usa un cuchillo de diamante para seccionar todo el material de muestra con un grosor de 120 nm. Las secciones se colocan sobre superficies de mica recién cortadas y se montan en discos AFM estándar de soporte metálico de probetas con una cinta adhesiva doble de carbón. Las secciones se examinan con un DI NanoScope IV™ Multi-Mode AFM, en modo de contacto intermitente con detección de fase. En todos los experimentos se usan puntas de nano-sensor.

**Procedimiento General.** En los ejemplos y experimentos comparativos siguientes, a menos que se indique lo contrario, los polímeros reactivos (es decir, de partida) se preparan como se ha descrito anteriormente.

#### Ejemplo 1

Una disolución que contiene 0,25 g de poli(butadieno) parcialmente hydrogenado (HPBD) y 0,25 g de caucho de nitrilo/butadieno parcialmente hydrogenado (HNBR) se calienta a 95°C y se agita a esa temperatura hasta que los polímeros se disuelven completamente. A esta disolución agitada se añaden 8 mg de catalizador Grubbs II de metátesis. Después de 1 hora precipita un producto de la disolución enfriada por adición de metanol y se recupera por filtración. La separación de los componentes volátiles de los sólidos aislados bajo presión reducida da 0,45 g de producto recuperado. El análisis SAXS del producto polimérico recuperado muestra separación de fases de segmentos poliméricos de HPBD y HNBR en microdominios que demuestran que el producto es un copolímero de metátesis cruzada de HPBD y HNBR. Un gráfico que muestra los resultados a tres temperaturas se presenta en la Figura 1. El pico observado a 300°C es evidencia de una morfología de microfase ordenada presente en la fase líquida del producto copolimérico de metátesis cruzada.

#### 45 Experimento Comparativo A

Se repite el Ejemplo 1 usando polímeros reactivos HPBD y HNBR, con la excepción de que no se usa catalizador de metátesis. El análisis del producto recuperado por SAXS muestra que éste es una mezcla aislada de los polímeros originales debido al hecho de que son evidentes las contribuciones de dispersión de laminillas cristallinas de HPBD a todas las temperaturas menores que la  $T_m$  del polímero cristalino dentro del intervalo de 20 a 300°C. Un gráfico de la curva SAXS a tres temperaturas dentro del intervalo de la prueba se muestra en la Figura 2. Si no se observa un pico a 300°C, esto indica que el producto del Experimento Comparativo A no muestra orden de microfase alguno en la fase líquida, y por tanto el producto del Experimento Comparativo A es consistente con una simple mezcla polimérica.

Los resultados de SAXS de las Figuras 1 y 2 indican que se han preparado copolímeros de bloques en la reacción de metátesis cruzada del Ejemplo 1, debido al hecho de que para el producto del Ejemplo 1 se observan picos de

dispersión para separaciones de microfases de los bloques poliméricos incompatibles, que comprenden segmentos poliméricos distinguibles de los polímeros insaturados originales, a temperaturas por encima de la  $T_m$  de la fase de polímero cristalino, en particular en el modelo de dispersión a  $300^\circ\text{C}$ . En el producto comparativo de la Figura 2, el modelo característico de rayos X de cristales del polímero cristalino inalterado (HPBD) es evidente por debajo de la  $T_m$ , y no se detectan picos de dispersión de separación de microfases, lo que demuestra que el producto es meramente una mezcla de los polímeros originales.

### Ejemplo 2

Una disolución de tetracloroetano que contiene 0,25 gramos de poliuretano insaturado y 0,25 g de poli(etileno-co-butadieno) que tiene 0,7 por ciento en peso de butadieno y una transición de fusión de  $126^\circ\text{C}$  se calienta a  $105^\circ\text{C}$  y se agita a esta temperatura hasta que los polímeros se disuelven. A la disolución agitada se añaden 9 miligramos de catalizador Grubbs II de metátesis. Después de 1 hora precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por adición de metanol y se recupera por filtración. La separación de componentes volátiles bajo presión reducida da 0,47 gramos de producto recuperado. Al producto recuperado se añaden 30 ml de tetrahidrofurano, y la mezcla resultante se coloca en un agitador durante la noche para extraer poliuretano insaturado no metatesizado. El polímero restante tras la extracción se filtra, se seca y analiza por espectroscopía FTIR con los resultados mostrados en la Figura 3. Bandas intensas en los intervalos de  $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  son indicativas de una reacción de intercambio de segmentos que ha ocurrido para formar un copolímero de bloques de metátesis cruzada. Las bandas IR de la Figura 3 son consistentes con la presencia de funcionalidad tanto de poliuretano como de poli(etileno) en el copolímero de bloques de metátesis cruzada.

### Experimento Comparativo B

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, con la excepción de que no se usa catalizador de metátesis. Tras extracción similar para separar poliuretano insaturado no metatesizado, se recupera una composición polimérica que tiene el espectro FTIR mostrado en la Figura 4. Son visibles dos bandas agudas a aproximadamente  $720\text{ cm}^{-1}$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$  indicativas del polímero PE de partida; sin embargo, no se observan bandas IR indicativas de funcionalidad de poliuretano. Cuando se compara la Figura 3 con la Figura 4, se advierte que ocurre una reacción de intercambio de segmentos en la reacción de metátesis del Ejemplo 2 dando por resultado un copolímero de bloques de metátesis cruzada con bandas características de uretano y poli(etileno). Como las bandas de uretano están ausentes en la muestra comparativa B, se concluye que la muestra comparativa no sufre una reacción de intercambio por metátesis.

### Ejemplo 3

Una disolución de tolueno que contiene 1,05 gramos de policarbonato modificado con fumarilo y 0,45 gramos de poli(etileno-co-butadieno) se calienta a  $105^\circ\text{C}$  y se agita a esta temperatura hasta que los polímeros se disuelven completamente. A esta disolución agitada se añaden 9 mg de catalizador Grubbs II de metátesis. Después de 1 hora precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por adición de metanol y se recupera por filtración. La separación de componentes volátiles del producto precipitado bajo presión reducida produce 1,37 gramos de polímero, cuyo análisis por TEM y datos de SAXS se muestran en la Figura 5 y Figura 6, respectivamente. El TEM de la Figura 5 muestra una morfología de microfase ordenada. Los datos de SAXS de la Figura 6 muestran un pico a tres temperaturas diferentes que varían de  $25^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$ . El pico a  $300^\circ\text{C}$  es indicativo de ordenación en la fase líquida, como se observa también en las fases no líquidas a  $25^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ . Los datos apoyan la formación de un copolímero de bloques de metátesis cruzada a través de intercambio de segmentos.

### Ejemplo 4

Una disolución de tolueno que contiene 0,25 gramos de policarbonato modificado con fumarilo y 0,25 gramos de poli(etileno-co-butadieno) se calienta a  $105^\circ\text{C}$  y se agita a esta temperatura hasta que los polímeros se disuelven completamente. A esta disolución agitada se añaden 9 mg de catalizador Grubbs II de metátesis. Después de 1 hora precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por adición de metanol y se recupera por filtración. La separación de componentes volátiles bajo presión reducida produce 0,47 gramos de producto polimérico, cuyo análisis por TEM y datos de SAXS se muestran en la Figura 7 y Figura 8, respectivamente. La Figura 7 muestra una morfología de microfase ordenada. La Figura 8 muestra los datos de SAXS a tres temperaturas diferentes. El pico a  $300^\circ\text{C}$  demuestra orden en la fase líquida de este material, como se observa también en las fases no líquidas a  $25^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ . Los datos son consistentes con la formación de un copolímero de bloques de metatesizado a través de intercambio de segmentos.

### Experimento Comparativo C

Se repite el procedimiento del Ejemplo 4, con la excepción de que no se usa catalizador de metátesis. El análisis por TEM del producto polimérico resultante, como se muestra en la Figura 9, esencialmente no muestra morfología de microfase, sino más bien grandes dominios indicativos de una simple mezcla de los polímeros reaccionantes. Cuando las Figuras 5 y 7 se comparan con la Figura 9, se observa una morfología sustancialmente diferente en los

productos copoliméricos metatesizados de los Ejemplos 3 y 4, en comparación con el control no metatesizado del Experimento Comparativo C. En los Ejemplos 3 y 4 se observan separaciones de microfases a nano-escala indicativas de reacciones de intercambio de segmentos. En cambio, el Experimento Comparativo C presenta una morfología comparable a una simple mezcla de polímeros reaccionantes no metatesizados.

#### 5 **Ejemplo 5**

Una disolución de tolueno que contiene 0,25 gramos de poli(óxido de etileno) insaturado y 0,25 gramos de poli(etileno-co-butadieno) se calienta a 105°C y se agita a esta temperatura hasta que los polímeros se disuelven. A esta disolución agitada se añaden 9 mg de catalizador Grubbs II de metátesis. Después de 1 hora precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por adición de metanol y se recupera por filtración. La separación de componentes volátiles de los sólidos aislados bajo presión reducida produce 0,47 gramos de producto polimérico recuperado. Se añade tetrahidrofurano (30 ml) al producto recuperado, que se coloca sobre un agitador durante la noche para extraer poli(óxido de etileno) insaturado no metatesizado. El polímero restante tras la extracción se filtra, se seca y analiza por espectroscopía NMR de <sup>1</sup>H como se muestra en la Figura 10 (espectro inferior).

#### **Experimento Comparativo D**

Se repite el Ejemplo 5 con la excepción de que no se usa catalizador de metátesis, con los resultados mostrados en la Figura 10 (espectro superior). Una comparación de los espectros superior e inferior de la Figura 10 indica que están presentes restos de poli(óxido de etileno) en el producto polimérico del Ejemplo 5, pero están ausentes en el producto del Experimento Comparativo D. Estos resultados proporcionan evidencia de la formación de un copolímero de bloques en el Ejemplo 5 a través de una reacción de intercambio de segmentos por metátesis, pero no ocurre lo mismo en el Experimento Comparativo D.

#### **Ejemplo 6**

Una disolución de tolueno que contiene 0,25 gramos de policarbonato modificado con fumarilo y 0,25 gramos de poli(etileno-co-octeno-co-butadieno) se calienta a 105°C y se agita a esta temperatura hasta que los polímeros se disuelven completamente. A esta disolución agitada se añaden 9 mg de catalizador Grubbs II de metátesis. Después de 1 hora precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por adición de metanol y el producto se recupera por filtración. La separación de componentes volátiles bajo presión reducida produce 0,47 gramos de producto polimérico. El análisis por TEM, como se muestra en la Figura 11, indica una morfología del material de microfase ordenada. La Figura 12 muestra datos de SAXS a tres temperaturas diferentes. Un pico a 300°C demuestra orden de microfase en la fase líquida de este material, como se encuentra también en las fases no líquidas a 25°C y 100°C. Los datos indican formación de un copolímero de bloques mediante reacciones de intercambios de segmentos por metátesis.

#### **Ejemplo 7**

Una disolución de tolueno que contiene 0,10 gramos de poli(etileno-co-butadieno) y 0,40 gramos de poli(etileno-co-octeno-co-butadieno) se calienta a 105°C y se agita a esta temperatura hasta que los polímeros se disuelven completamente. A esta disolución agitada se añaden 8.000 ppm de catalizador de hexacloruro de wolframio y 13.000 ppm de cocatalizador de tri-*n*-butilmetilestano. Después de 1 hora precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por adición de metanol y se recupera por filtración. La separación de componentes volátiles del producto filtrado bajo presión reducida produce 0,47 gramos de producto polimérico recuperado, que se analiza por fraccionamiento analítico de polímeros cristalizables (CRYSTAF) como se observa en la Figura 13.

#### 40 **Experimento Comparativo E**

Se repite el Ejemplo 7, con la excepción de que no se añade catalizador de metátesis. El producto recuperado se analiza por CRYSTAF como se observa en la Figura 14. En la Figura 14 se observa de modo significativo un pico a 80°C, que no se observa en el gráfico de CRYSTAF de la Figura 13. El pico a 80°C se atribuye a la presencia de polímero poli(etileno-co-butadieno). La ausencia de un pico a 80°C para el producto del Ejemplo 7 (Fig. 13) indica que la solubilidad de este producto polimérico se eleva como resultado de intercambio de segmentos por metátesis, proporcionando así evidencia de la formación de un copolímero de bloques. En cambio, la presencia de un pico a 80°C para el producto comparativo del Experimento Comparativo E (Fig. 14) indica que este producto es una simple mezcla de polímero cristalino no metatesizado y poli(etileno-co-octeno-co-butadieno).

#### **Ejemplo 8**

Una disolución de tolueno que contiene 0,25 gramos de poliéster insaturado y 0,25 gramos de poli(etileno-co-butadieno) se calienta a 105°C y se agita a esta temperatura hasta que los polímeros se disuelven. A esta disolución agitada se añaden 9 miligramos de catalizador Grubbs II. Después de 1 hora precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por adición de metanol y se recupera por filtración. La separación de componentes volátiles bajo presión reducida produce 0,47 gramos de producto polimérico recuperado. Al producto recuperado se añaden 30 ml de tetrahidrofurano y la mezcla se agita durante la noche para extraer poli(etileno-co-butadieno) insaturado no

metatesizado. El polímero restante tras la extracción se filtra, se seca y analiza por SAXS a tres temperaturas diferentes como se muestra en la Figura 15. Un pico a 280°C demuestra orden de microfase en la fase líquida del producto copolimérico recuperado, como se encuentra también en las dos fases no líquidas a 24°C y 100°C.

#### Experimento Comparativo F

5 Se repite el Ejemplo 8, con la excepción de que no se usa catalizador de metátesis. El producto recuperado se analiza por SAXS a tres temperaturas diferentes como se muestra en la Figura 16. La ausencia de un pico a 280°C indica que el producto del Experimento Comparativo F no muestra orden de microfase en la fase líquida, lo que es consistente con el producto del Experimento Comparativo F que es una simple mezcla de los polímeros originales. Cuando la Figura 15 se compara con la Figura 16, se observa que se forma un copolímero de bloques metatesizado en el Ejemplo 8 mediante reacciones de intercambio de segmentos, debido al hecho de que se observan picos de dispersión para separaciones de microbases de bloques poliméricos incompatibles a temperaturas por encima de la  $T_m$  de la fase polimérica cristalina. Por comparación en el experimento comparativo, el modelo de rayos X característico del polímero cristalino inalterado (PE) es evidente por debajo de la  $T_m$ , y no son detectables picos de dispersión de separación de microbases, demostrando así que el producto comparativo es una mezcla de los polímeros originales.

#### Ejemplo 9

Una disolución de tolueno que contiene 0,25 gramos de SBS y 0,25 gramos de poli(etileno-co-butadieno) se calienta a 105°C y se agita a esta temperatura hasta que los polímeros se disuelven completamente. A esta disolución agitada se añade catalizador de hexacloruro de wolframio (8.000 ppm) y cocatalizador de tri-*n*-butilmetilestaño (13.000 ppm). Después de 1 hora precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por adición de metanol y se recupera por filtración. La separación de componentes volátiles de los sólidos filtrados bajo presión reducida produce 0,47 gramos de producto recuperado. La Figura 17 muestra un análisis TEM del producto del Ejemplo 9, que demuestra una morfología de microfase ordenada consistente con un copolímero de bloques metatesizado. El TEM de la Figura 17 indica en nanoescala separación de microfases característica de reacciones de intercambio de segmentos por la vía de metátesis. Se observa un cambio sustancial en la morfología en comparación con la de los polímeros reaccionantes.

#### Ejemplo 10

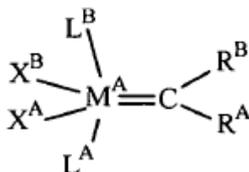
Una disolución de tolueno que contiene 0,25 gramos de policarbonato modificado con fumarilo, 0,25 gramos de poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) (SBS), y 0,25 gramos de poli(etileno-co-butadieno) se calienta a 105°C y se agita hasta que los polímeros se disuelven. A esta disolución agitada se añaden 9 mg de catalizador Grubbs II. Después de 1 hora precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por adición de metanol y se recupera por filtración. La separación de componentes volátiles bajo presión reducida da 0,71 g de producto polimérico recuperado, al que se añaden 50 ml de tetrahidrofurano; y después la mezcla se agita durante la noche para extraer policarbonato insaturado no metatesizado y SBS. El polímero restante tras la extracción se filtra, se seca y analiza por espectroscopía NMR de  $^1\text{H}$ , como se observa en la Figura 18 (espectro superior). Como se observa en la Figura 19, un análisis por TEM del producto indica una morfología de microfase ordenada en nanoescala consistente con un copolímero de meta-bloques que se forma mediante reacciones de intercambio de segmentos por metátesis. El análisis de SAXS a tres temperaturas diferentes apoya la formación de un copolímero de meta-bloques a través de reacciones de intercambio de segmentos por metátesis.

#### Experimento Comparativo G

Se repite el Ejemplo 10, con la excepción de que no se usa catalizador de metátesis. En la Figura 18 (espectro inferior) se muestra NMR de  $^1\text{H}$  del producto resultante. Una comparación de los espectros superior e inferior de la Figura 18 indica que están presentes restos tanto de policarbonato como de SBS en el producto polimérico del Ejemplo 10, pero están ausentes en el producto del Experimento Comparativo G. Estos resultados proporcionan evidencia de la formación de un copolímero de meta-bloques en el Ejemplo 10, presumiblemente un terpolímero mediante reacciones de intercambio de segmentos por metátesis, pero lo mismo no ocurre en el Experimento Comparativo G.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar una mezcla de productos de metátesis cruzada, que comprende poner en contacto un catalizador de metátesis bajo condiciones de metátesis con una composición que comprende dos o más polímeros etilénicamente insaturados distinguibles químicamente, comprendiendo el primero de dichos polímeros etilénicamente insaturados insaturación interna y teniendo el segundo de dichos polímeros etilénicamente insaturados de 0,001 a 50 por ciento en moles de insaturación y teniendo el segundo de dichos polímeros etilénicamente insaturados de 0,001 por ciento en moles a menos de 10 por ciento en moles de contenido etilénico y que comprende insaturación interna y segmentos duros y que tiene un peso molecular mayor de 1.000 y un valor esperado de Tg o medido de Tm mayor que 100°C, para formar de este modo el producto de reacción de metátesis cruzada, donde el producto de reacción de metátesis cruzada comprende una distribución aleatoria de bloques poliméricos y longitudes de bloques y posee segmentos duros.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el primer reactivo polimérico insaturado comprende de 10 a 50 por ciento en moles de insaturación etilénica.
- 15 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, donde el primer polímero insaturado es un homopolímero diénico o un copolímero de una o más olefinas con un dieno, o un derivado suyo parcialmente hidrogenado.
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el segundo polímero insaturado es un copolímero de etileno o propileno con un dieno o alquino, y opcionalmente una o más olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> adicionales, o sus derivados parcialmente hidrogenados.
- 25 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el primer polímero insaturado es un homopolímero de un dieno conjugado o un derivado suyo parcialmente hidrogenado y el segundo polímero es un copolímero de etileno, opcionalmente una o más olefinas alifáticas o aromáticas y un dieno conjugado o un derivado suyo parcialmente hidrogenado.
- 30 6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el primer polímero insaturado es poli(butadieno), poli(isopreno), poli(2-cloro-1,3-butadieno), o poli(2-fluoro-1,3-butadieno), y el segundo polímero insaturado es un copolímero de butadieno con etileno o propileno, y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas adicionales C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.
- 35 7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 4, donde el primer polímero insaturado está funcionalizado con un grupo polar y el segundo polímero insaturado es un copolímero de etileno o propileno con un dieno o alquino, y opcionalmente, una o más olefinas adicionales C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, o sus derivados parcialmente hidrogenados.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde la metátesis se realiza en presencia de un catalizador que comprende (A) al menos un compuesto organometálico donde el metal se selecciona de los Grupos 1, 2, 12 ó 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, (B) al menos un derivado metálico donde el metal se selecciona del grupo consistente en metales de los Grupos 5, 6, ó 7, preferiblemente molibdeno o wolframio, y, opcionalmente, (C) al menos un material quelante o de base de Lewis.
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde la metátesis se realiza en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de la fórmula general:



40 donde:

M<sup>A</sup> es rutenio u osmio;

X<sup>A</sup> y X<sup>B</sup> son los mismos o diferentes ligandos aniónicos;

L<sup>A</sup> es un ligando neutro donante de electrones;

L<sup>B</sup> es un ligando neutro donante de electrones o un carbeno heterocíclico que contiene nitrógeno; y

- $R^A$  y  $R^B$  son, independientemente en cada caso, hidrógeno o un grupo alquilo, alqueno, alquino, arilo, carboxilato, alcoxi, alquenoiloxi, alquinoiloxi, ariloxi, alcocarbonilo, alquiltio, alquilsulfonilo, alquilsulfinilo, o sililo, de hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, un derivado de ellos alquil-, alcoxi-, aril-, aralquil-, haloalquil-, haloalcoxi-, haloaril-, o haloalcaril-sustituido; o un derivado funcionalizado de cualquiera de los anteriores donde el grupo funcional es hidroxilo, tiol, alcohol, ácido sulfónico, fosfina, tioéter, cetona, aldehído, éster, éter, amina, imina, amida, imida, imido, nitro, ácido carboxílico, disulfuro, carbonato, isocianato, carbodiimida, carboalcoxi, carbamato, acetal, cetal, boronato, ciano, cianohidrina, hidrazina, oxima, hidrazida, enamina, sulfota, sulfuro, sulfenilo, o halógeno.
- 5 10, Un producto de reacción de metátesis cruzada preparable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
- 10 11. El producto de reacción de metátesis cruzada de acuerdo con la reivindicación 10, donde la esperada  $T_g$  o real  $T_m$  del segundo polímero es al menos 105°C.
12. El producto de reacción de metátesis cruzada de acuerdo con la reivindicación 10 ó 11, donde un polímero comprende un policarbonato insaturado y otro polímero comprende un poli(etileno-co-butadieno) o un poli(etileno-co-octeno-co-butadieno).
- 15 13. El producto de reacción de metátesis cruzada de acuerdo con la reivindicación 10 ó 11, donde un polímero comprende un poli(etileno-co-butadieno) y otro polímero comprende un poli(etileno-co-octeno-co-butadieno).
14. El producto de reacción de metátesis cruzada de acuerdo con la reivindicación 10 ó 11, donde un polímero comprende un compuesto poliaromático insaturado y otro polímero comprende poli(etileno-co-butadieno).
- 20 15. Un derivado parcialmente hidrogenado del producto de reacción de metátesis cruzada de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14.

FIG. 1

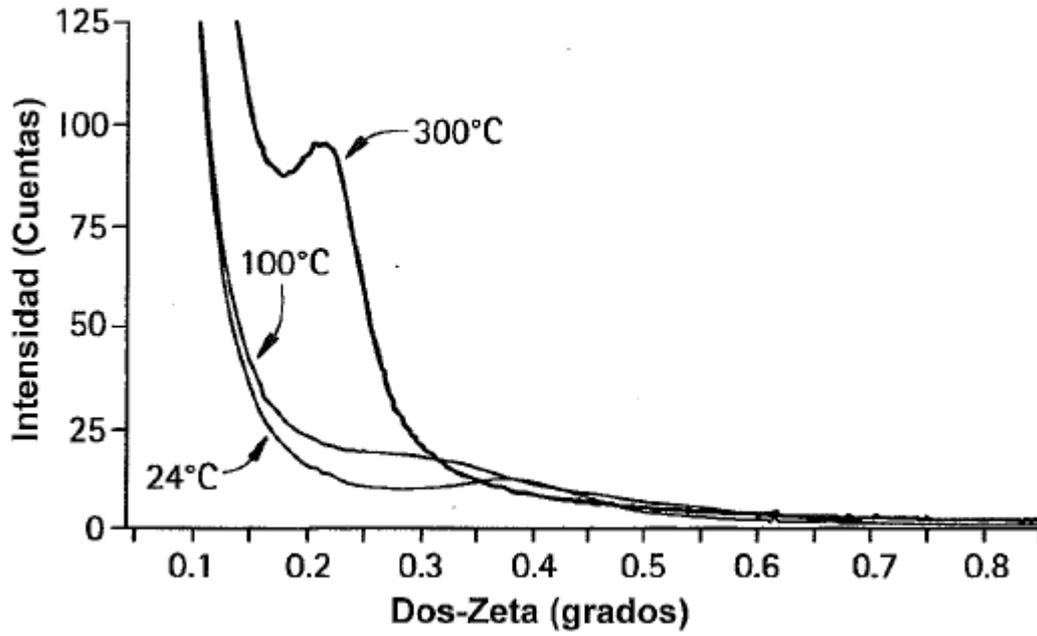


FIG. 2

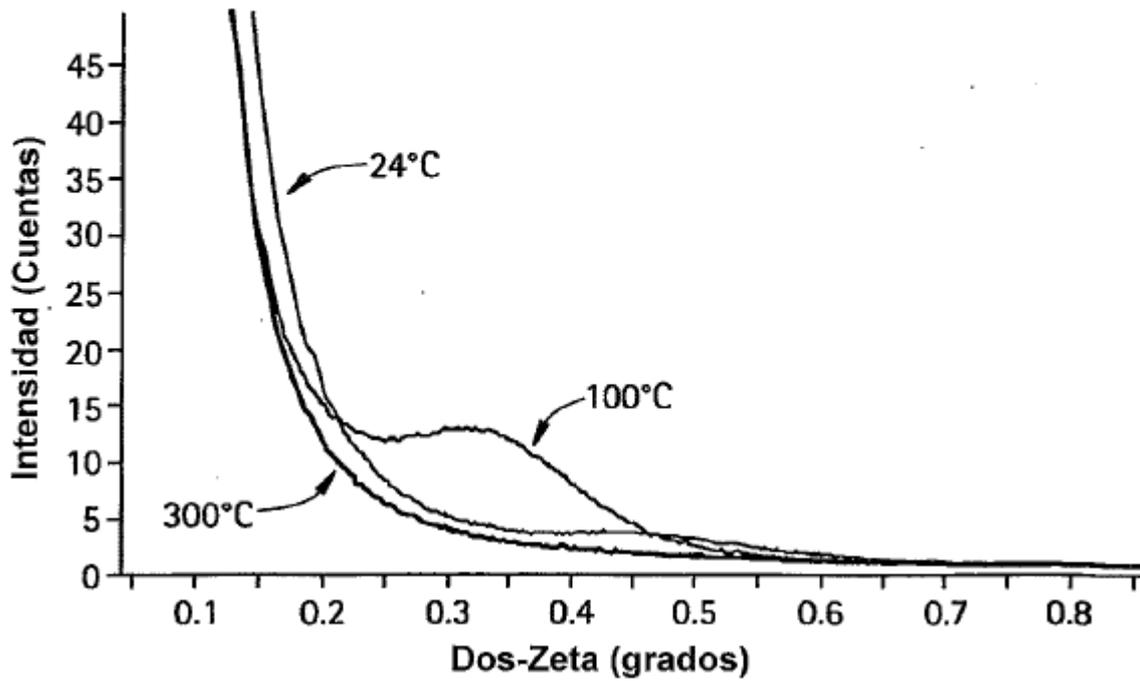


FIG. 3

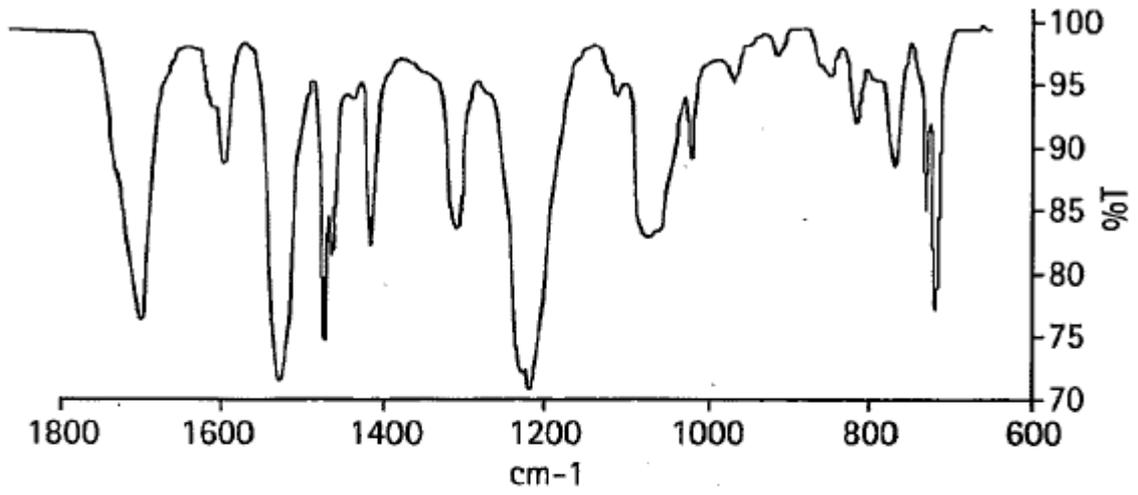


FIG. 4

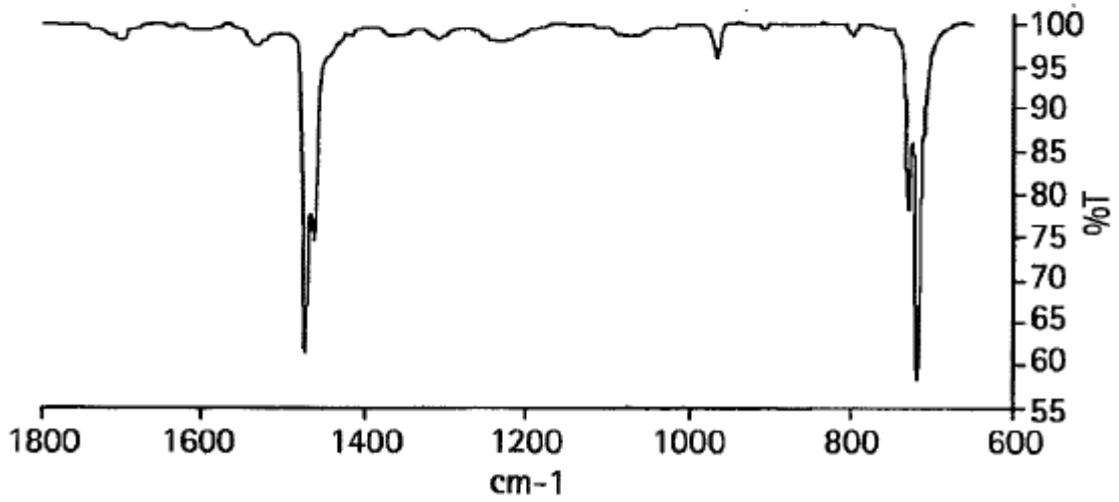


FIG. 5

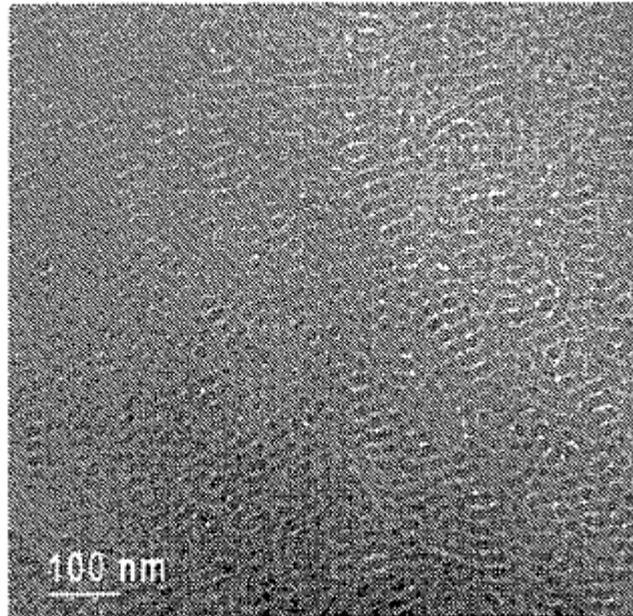


FIG. 6

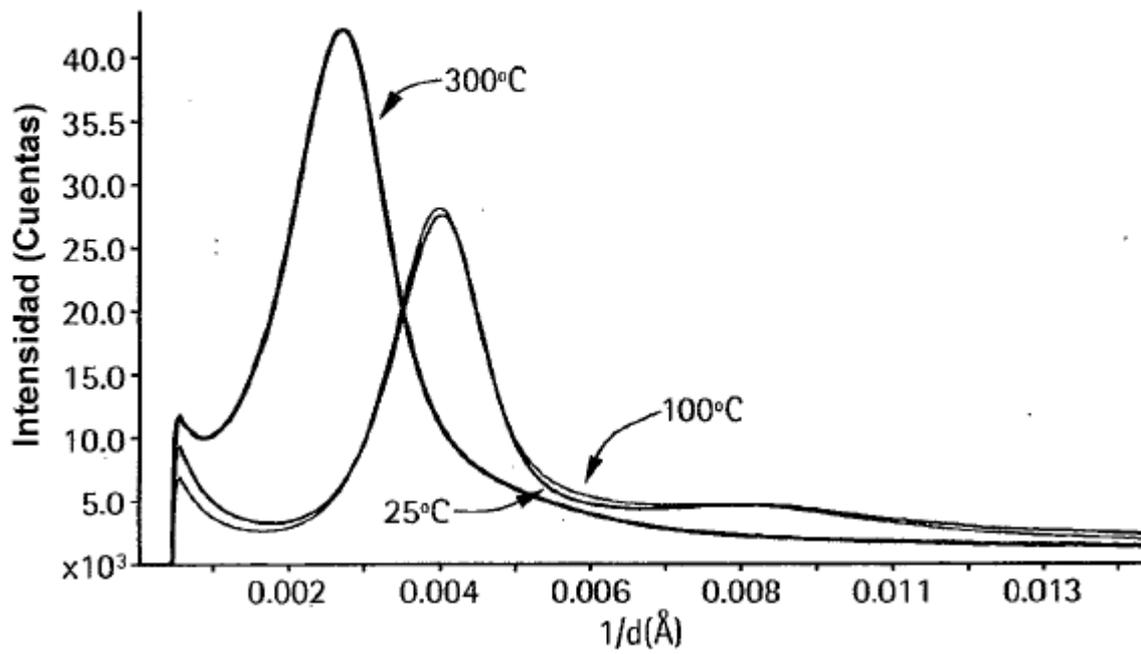


FIG. 7

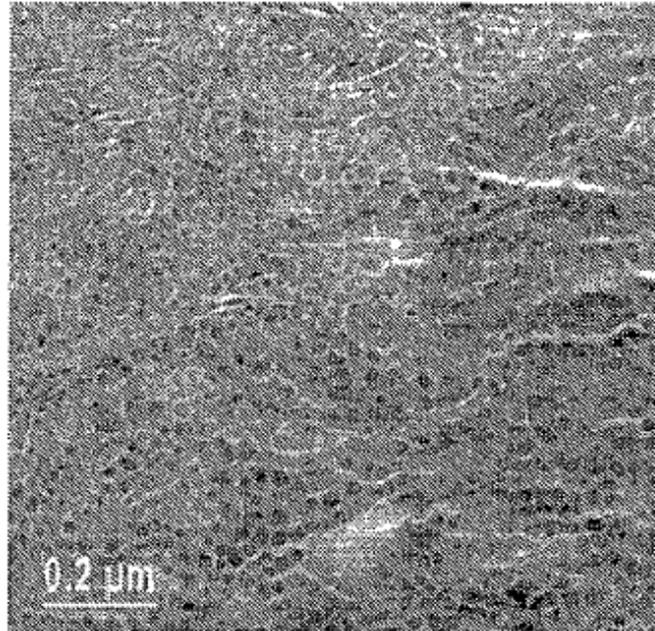


FIG. 8

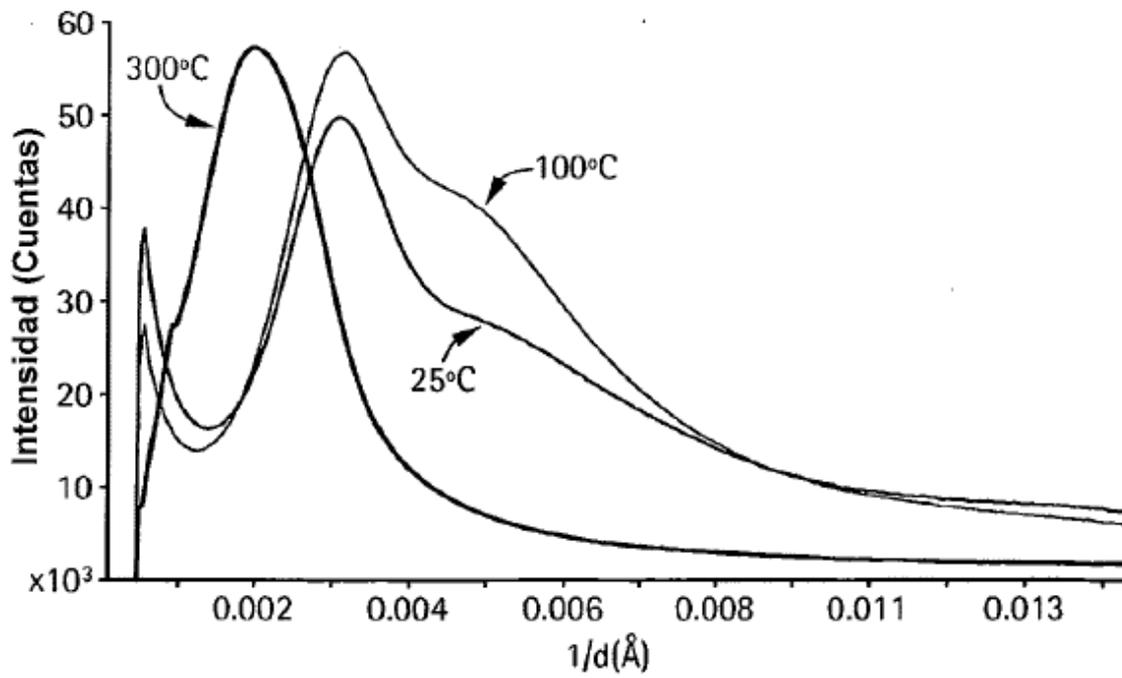


FIG. 9

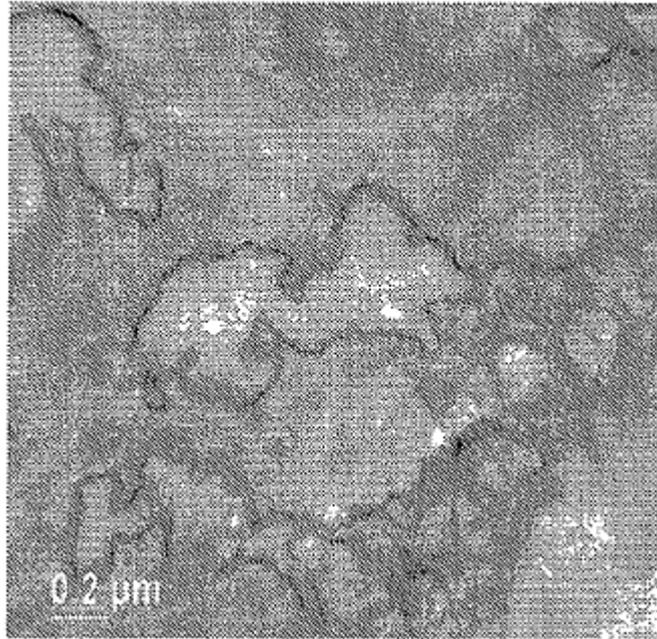


FIG. 10

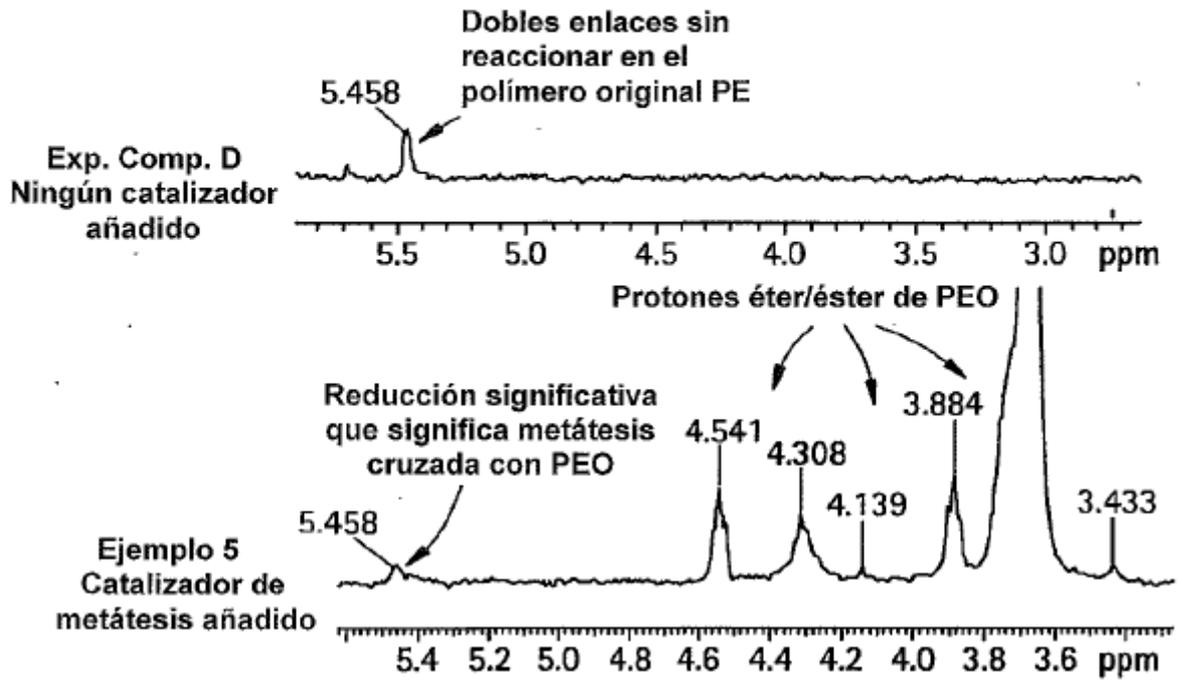


FIG. 11

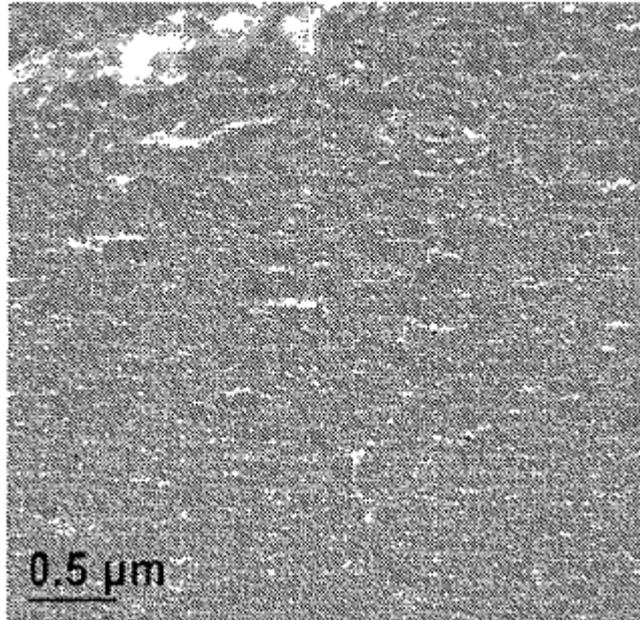


FIG. 12

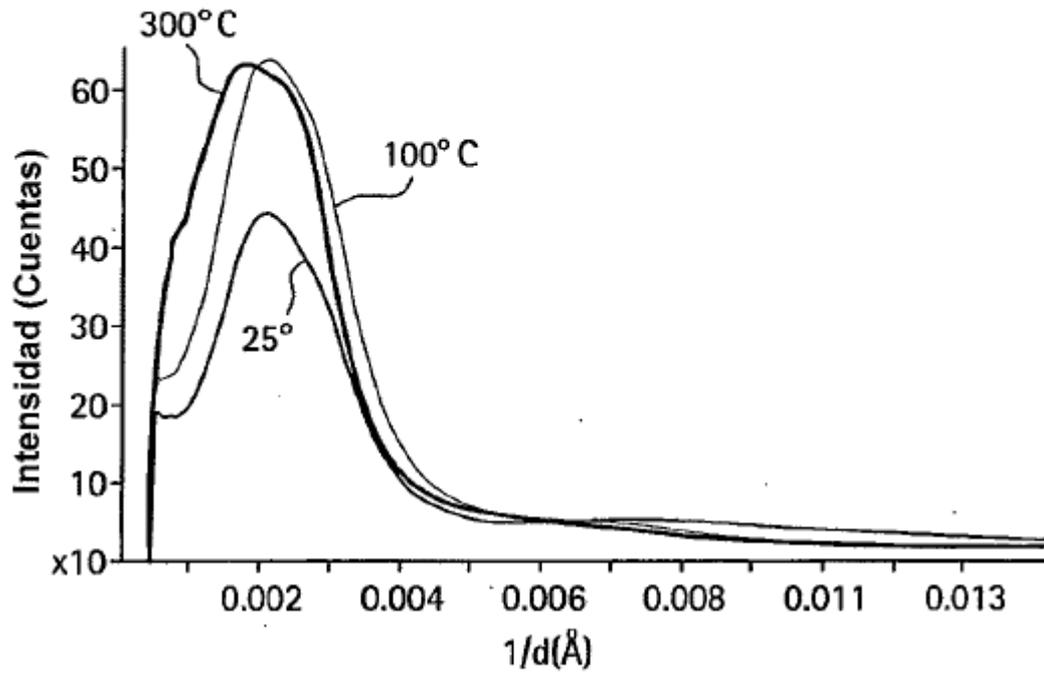


FIG. 13

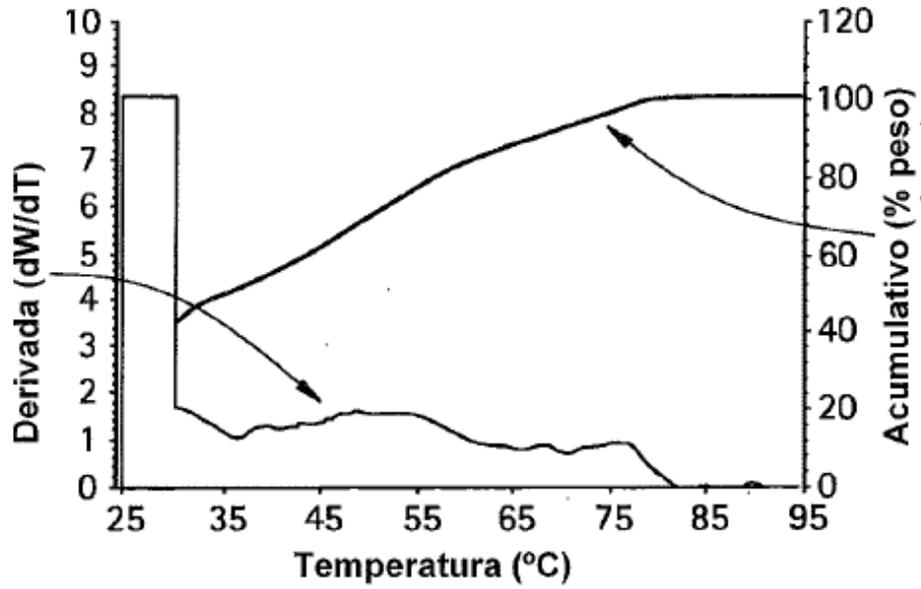


FIG. 14

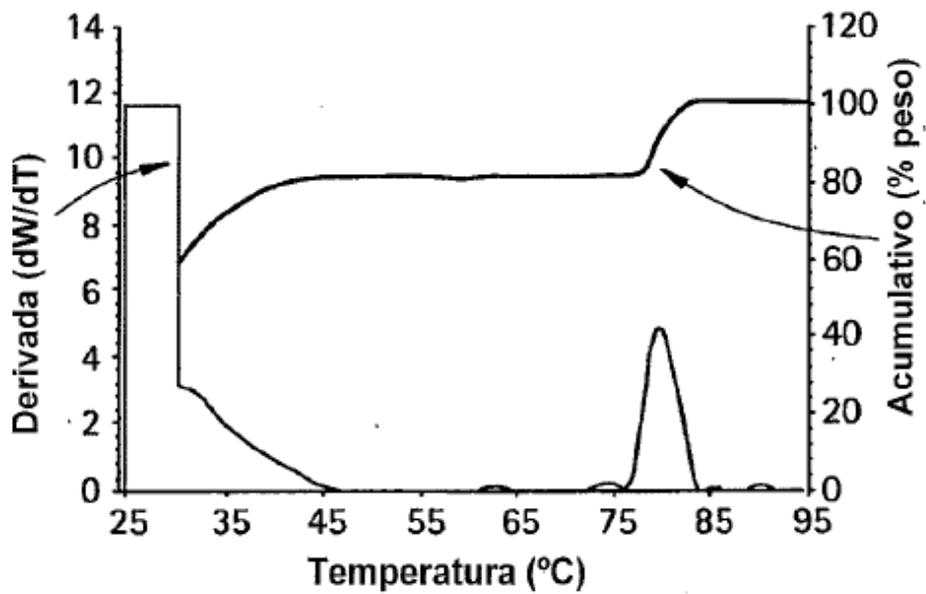


FIG. 15

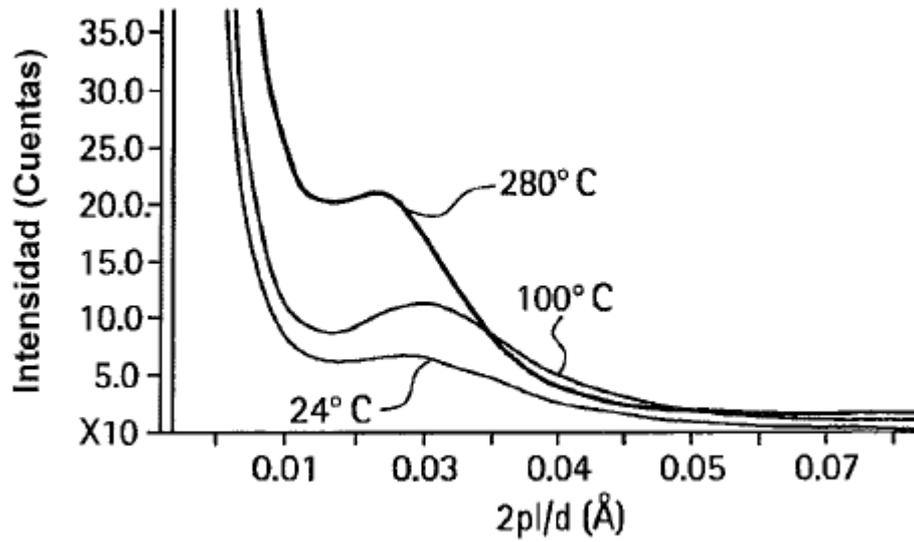


FIG. 16

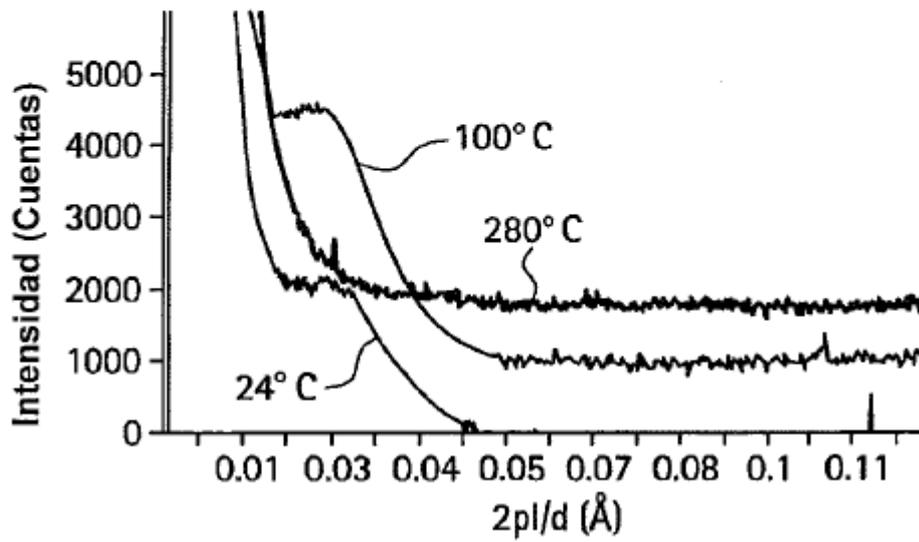


FIG. 17

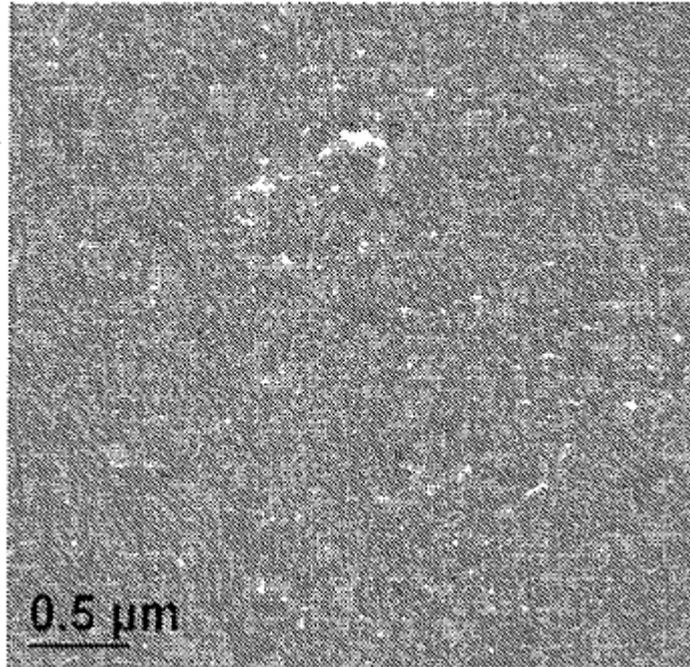


FIG. 18

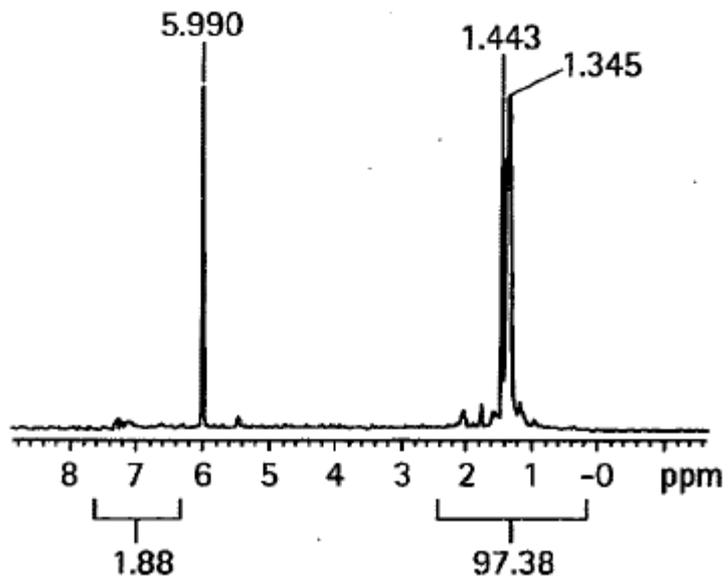
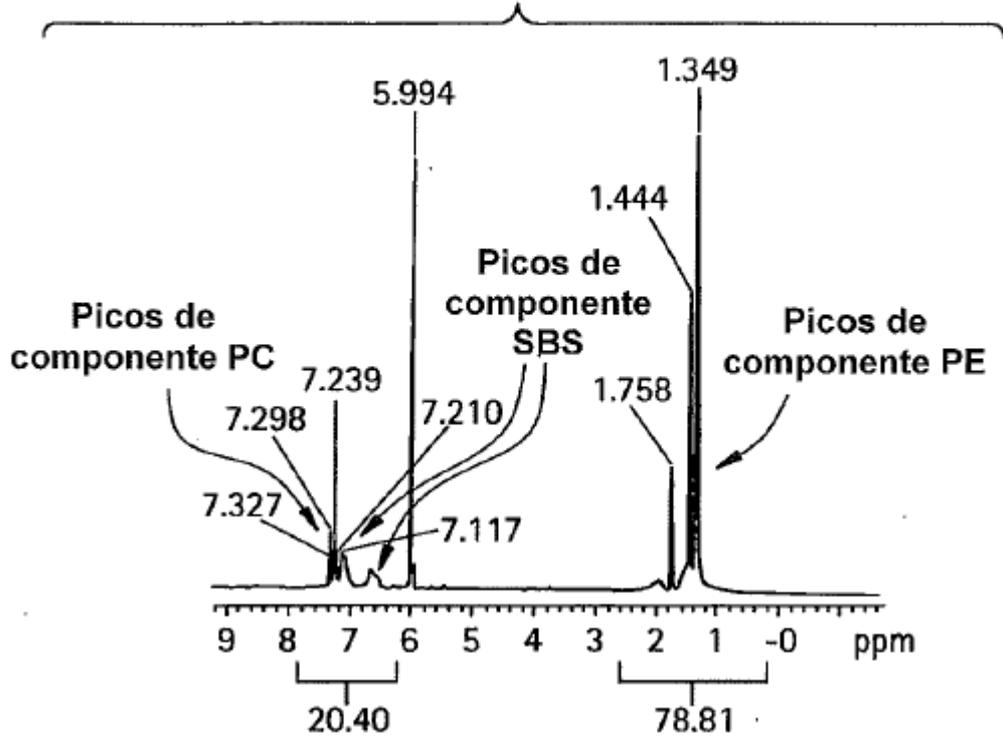


FIG. 19

