

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 917**

51 Int. Cl.:

C08G 61/04 (2006.01)

C08F 299/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2007 E 07837249 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2061827**

54 Título: **Producción de copolímeros de bloque por intercambio de segmentos poliméricos amorfos vía metátesis**

30 Prioridad:

25.08.2006 US 840325 P

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

05.05.2016

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**ARRIOLA, DANIEL J.;
JAZDAZEWSKI, 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

ES 2 568 917 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de copolímeros de bloque por intercambio de segmentos poliméricos amorfos vía metátesis

Referencia a la solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. Nº de serie 60/840.325, presentada el 25 de Agosto de 2006.

Antecedentes de la invención

En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para preparar copolímeros de bloque por metátesis de dos o más polímeros que contienen insaturación etilénica. En otro aspecto, esta invención se refiere a copolímeros de bloque preparados mediante el proceso de metátesis de esta invención. Previamente se conocen en la técnica numerosos procedimientos de metátesis de olefinas. En general, la metátesis de olefinas implica escisión catalítica de una o más olefinas en un punto de insaturación y recombinación de los productos resultantes de la escisión para formar diferentes productos de reacción que contienen olefinas. A menudo, se emplean olefinas cíclicas y olefinas de bajo peso molecular como agentes reactivos en las mezclas de reacción anteriores para proporcionar mezclas de reacción de baja viscosidad, productos de reacción bien definidos, peso molecular del producto polimérico disminuido, y/o mezclas adecuadas para composiciones de reacción de moldeo por inyección (RIM). Ejemplos de los procedimientos anteriores se describen en las patentes de EE.UU. nos 5.731.383, 4.994.535, 4.049.616, 3.891.816, 3.692.872, y en otras publicaciones.

También se conoce la metátesis en la que intervienen olefinas poliméricas. En Macromol., 33, 1494-1496 (2000), polímeros sólidos son despolimerizados por contacto superficial con un catalizador de metátesis. Los productos de reacción de la metátesis polimérica pueden incluir copolímeros de bloque o aleatorios, polímeros funcionalizados obtenidos mediante funcionalización de la insaturación terminal resultante, productos de metátesis de apertura del anillo e incluso sólidos reticulados. La metátesis de dos o más olefinas se denomina "metátesis cruzada". Ejemplos de tales procedimientos se describen en las patentes de EE.UU. nos 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 procesos anteriores incluyen copolímeros y homopolímeros de dieno o derivados de los mismos parcialmente hidrogenados. El uso de olefinas cíclicas puede dar como resultado la formación de polímeros que tienen distribuciones de peso molecular estrechas. Por ejemplo, las preparaciones de copolímeros de dibloque de poli(etilideno-norborneno)/policiclopenteno y polietileno lineal por metátesis con apertura de anillo de policiclopenteno o polimerización secuencial de mezclas de etilideno-norborneno y policiclopenteno se describieron en Macromol., 33(25), 9215-9221 (2000).

En las patentes de EE.UU. nos 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 polibutadieno o poliisopreno. Monómeros tales como cicloocteno o dímeros tales como el dímero ciclooctadieno-ciclopentadieno podrían incluirse también en la polimerización. En los documentos DE 2.131.355 y DE 2.242.794 se describieron procesos similares que implican la metátesis cruzada de polibutadieno con policicloocteno o policiclododeceno así como el injerto de polímeros de EPDM mediante metátesis. El en proceso anterior, "se impartieron propiedades termoplásticas al elastómero". Un sumario del trabajo apareció en J. Mol. Catal., 15, 3-19 (1982).

De forma similar, en los documentos de patente de EE.UU. 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). Los monómeros y dímeros tales como cicloocteno o el dímero ciclooctadieno-ciclopentadieno podrían incluirse también en la polimerización. Pares poliméricos ejemplificados incluían cementos parcialmente polimerizados de policicloocteno y policiclooctadieno (Ej. I), EPDM/ polibutadieno (Ej. II y V), y dos copolímeros de EPDM/ ciclooctadieno que tienen diferentes contenidos de ciclooctadieno (Ej. III).

En Macromol., 36, 9675-96777 (2003) se describió la etenólisis de copolímeros de polipropileno/1,3-butadieno para preparar polímeros que tienen temperatura de fusión ligeramente aumentada para los segmentos poliméricos isotácticos debido al apilamiento mejorado de los segmentos de cadena más cortos. En las patentes de la República Democrática Alemana DD 146.052 y DD 146.053, 1,4-cis-polibutadieno y copolímeros tales como caucho ABS o caucho SB se sometieron a despolimerización metatésica opcionalmente en presencia de un agente funcionalizante, especialmente un éster de ácido carboxílico insaturado. según el documento USP 7.022.789, los productos eran cauchos polidispersos indicativos de la presencia de reticulación debido a cantidades indeseables de grupos vinilo en el producto.

Desventajosamente, los productos de metátesis de olefina polimérica anteriores conocidos carecen de propiedades físicas deseables debido al hecho de que en el equilibrio, los bloques individuales no difieren significativamente uno de otros en propiedades químicas. Por ejemplo, las propiedades del segmento de policicloocteno y policiclododeceno o de polibutadieno y poliisopreno, son casi químicamente equivalentes. Los copolímeros que comprenden tales segmentos poliméricos no poseen propiedades ventajosas. Los copolímeros de bloque convencionales, tales como los preparados mediante técnicas de polimerización aniónica incorporan rápidamente segmentos distintos, inmiscibles, en la misma cadena polimérica. Debido a que los segmentos poseen propiedades físicas diferentes, tales como temperatura de transición vítrea (Tg), punto de fusión cristalino (Tm), constante

dieléctrica o parámetro de solubilidad, los polímeros resultantes poseen propiedades mejoradas. Por ejemplo, la presencia de segmentos poliméricos cristalinos que tienen un punto de fusión relativamente alto y segmentos poliméricos elastoméricos dentro de la misma cadena polimérica proporciona materiales termoplásticos que tienen propiedades mecánicas y elastoméricas mejoradas, tales como resistencia a la tracción, histéresis y propiedades de desgarro.

Macromolecules, 2004, Vol. 37, pp. 3328-3336 describe un proceso de metátesis de dieno acíclico (ADMET) para formar copolímeros segmentados. Uno de los reactivos de metátesis se selecciona de uno cualquiera de cuatro comonómeros carbonato dieno mostrados en la Figura 1 de la referencia. Estos compuestos son dienomonómeros α,ω -terminales que contienen carbonato de peso molecular bajo (menor que 1.000). No son polímeros.

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1997, Vol. 35, pp. 3441-3449 se refiere a la copolimerización por metátesis de dienos acíclicos (ADMET). La Figura 1(a) de D2, muestra la homopolimerización homo-metátesis de un dieno, α,β -(politetrahydrofurano), terminalmente insaturado. La homo-metátesis no implica la metátesis de dos compuestos químicamente distinguibles.

Macromolecules 1993, 26, pp. 2837-2841 describe la polimerización por metátesis de dienos acíclicos (ADMET). Como las dos referencias que se acaban de discutir, esta referencia se refiere a la polimerización simultánea u homo-metátesis o metátesis cruzada de tioéteres α,ω -insaturados (terminalmente insaturados) de peso molecular menor que 1.000, como se ve en las figuras 1 y 2 de la referencia.

El documento US 3.860.675 describe un proceso de metátesis cruzada para producir copolímeros de bloque a partir de al menos dos polímeros diferentes que contienen enlaces dobles C=C. Los polímeros de partida adecuados se describen para incluir copolímeros de polibutadieno y polibutadieno con estireno, acrilonitrilo, polipentenámeros y terpolímeros de propileno etileno. Los polímeros reactantes no son necesariamente "distinguibles químicamente" mediante métodos analíticos estándar. El proceso descrito incluye preferiblemente una olefina cíclica, tal como ciclopenteno, con el propósito de incluir la polimerización con apertura del anillo en adición a la preparación de los copolímeros de bloque. Todos los ejemplos de trabajo ilustran la reacción de un polipentenámero (ciclopenteno polimerizado) con polibutadieno. De forma inherente, el grado de insaturación en cada uno de los polímeros reactantes descritos excede 5 por ciento en mol.

El documento US 3.821.328 describe la metátesis cruzada de dos polímeros que tienen insaturación carbono-carbono en la estructura principal de sus cadenas. Uno de los polímeros comprende, por ejemplo, un homopolímero de butadieno o copolímero de butadieno con estireno u otra diolefina. El segundo polímero comprende un polioctenámero o polidodecenámero obtenido a partir de la polimerización de cicloocteno o ciclododeceno, respectivamente. De forma inherente, el grado de insaturación en ambos polímeros reactantes descritos excede 5 mol por ciento.

Sería deseable que se proporcionase un proceso para la metátesis de polímeros insaturados que estuviese específicamente adaptado para la formación de productos copoliméricos comercialmente valiosos diferenciados, que tuvieran muchas de las propiedades de los copolímeros de bloque no aleatorios convencionales. Además sería deseable que los productos poliméricos resultantes fueran adecuados para uso como resinas de moldeo, adhesivos, sellantes y modificadores del impacto. Finalmente, sería deseable proporcionar un proceso para convertir polímeros insaturados, baratos, fácilmente disponibles en copolímeros que tengan propiedades diferenciadas, comercialmente valiosas.

Compendio de la invención

Según la presente invención, ahora se proporciona un proceso para preparar una mezcla de producto que se ha sometido a metátesis cruzada que comprende poner en contacto un catalizador de metátesis en condiciones de metátesis con una composición que comprende dos o más polímeros etilénicamente insaturados químicamente distinguibles, al menos uno de dichos polímeros etilénicamente insaturados (primer polímero) comprendiendo insaturación interna y teniendo un peso molecular mayor que 1.000, y teniendo de 0,001 a 50 por ciento en mol de insaturación y al menos otro de dichos polímeros etilénicamente insaturados (segundo polímero) siendo un polímero amorfo que tiene insaturación interna y un peso molecular mayor que 1.000 y teniendo un Tg esperado menor que 0 °C y teniendo de 0,001 a 5 por ciento en mol de insaturación, para formar de ese modo el producto de reacción que se ha sometido a metátesis cruzada.

En otra realización de la invención, se proporciona el producto de reacción que se ha sometido a metátesis cruzada preparable mediante la puesta en contacto de un catalizador de metátesis en condiciones de metátesis con una composición que comprende dos o más polímeros etilénicamente insaturados, al menos uno de dichos polímeros etilénicamente insaturados (primer polímero) comprendiendo insaturación interna y teniendo un peso molecular mayor que 1.000, y teniendo de 0,001 a 50 por ciento en mol de insaturación y al menos otro de dichos polímeros etilénicamente insaturados (segundo polímero) siendo un polímero amorfo que comprende insaturación interna y que tiene un peso molecular mayor que 1.000, y teniendo una Tg menor que 0 °C y teniendo de 0,001 a 5 por ciento en mol de insaturación.

Los polímeros insaturados adecuados empleados en la presente metátesis son polímeros preparados por polimerización de adición, polimerización de condensación, cicloadición por apertura del anillo u otros procesos o combinación de procesos capaces de formar polímeros que contienen insaturación etilénica. Al menos algunas de las insaturaciones etilénicas en los polímeros reactivos, preferiblemente la mayor parte o sustancialmente todas las insaturaciones, se localizan en la cadena principal o estructura principal (insaturación interna). Tal insaturación etilénica interna da como resultado deseablemente la formación de segmentos en al menos uno de los agentes reactivos poliméricos insaturados que tienen suficiente longitud como para poseer una Tg esperado o Tm medida de menos de 0 °C (alternativamente referidos a continuación en la presente memoria como "segmentos blandos"). Tanto el agente reactivo polimérico como el producto que se ha sometido a metátesis cruzada poseen dichos segmentos blandos.

Deseablemente, el contenido etilénico del segundo agente reactivo polimérico insaturado es de 0,001 a menor que 3 por ciento en mol, más preferiblemente de 0,01 a 2 por ciento en mole, incluso más preferiblemente de 0,1 a 1,0 por ciento en mol. A la inversa, el contenido etilénico del primer agente reactivo polimérico insaturado es deseablemente al menos 10 por ciento en mol, más preferiblemente al menos 15 por ciento en mol, e incluso más preferiblemente al menos 20 por ciento en mol. En algunas realizaciones deseables, el contenido de carbono etilénico de los agentes de reacción poliméricos insaturados es menor que o igual a 40 por ciento en peso, preferiblemente menor que o igual a 35 por ciento en peso. La cantidad de insaturación etilénica en los agentes reactivos poliméricos puede ajustarse antes de la metátesis mediante hidrogenación parcial, para alcanzar las longitudes de segmento polimérico deseadas. Además deseablemente, el segundo polímero reactivo se forma mediante copolimerización de etileno o propileno con pequeñas cantidades de un monómero de dieno o un alquino, especialmente un dieno conjugado, y uno o más comonómeros copolimerizables, especialmente uno o más comonómeros de α -olefina. Además, la distribución de monómero de dieno en este polímero reactivo es sustancialmente aleatoria. Más preferiblemente, al menos 99 por ciento de las insaturaciones múltiples que quedan en el polímero, especialmente al menos 99,9 por ciento de las mismas, están separadas por al menos 4 unidades metilénicas o unidades metilénicas sustituidas, los más preferiblemente al menos 6 tales unidades. Altamente preferiblemente, el segundo agente reactivo polimérico insaturado se forma mediante un proceso de polimerización de adición, especialmente un proceso de polimerización de coordinación.

Preferiblemente, el segundo agente reactivo polimérico insaturado contiene segmentos que tienen longitudes de más de 10 átomos, más preferiblemente al menos 20, y lo más preferiblemente al menos 40 átomos de carbono. Se apreciará que el experto en la material que el uso de agentes reactivos poliméricos insaturados con contenido de insaturación más elevado da como resultado bloques poliméricos más cortos en producto polimérico resultante. Deseablemente, el polímero que contiene segmentos blandos tiene una Tg menor que -25 °C, incluso más preferiblemente menor que -40 °C.

Ejemplos de polímeros que contienen segmentos blandos insaturados para uso como agentes reactivos o componentes de la mezcla de reacción en la presente memoria incluyen copolímeros aleatorios de etileno con uno o más monómeros de olefina de C₃₋₂₀ y una o más diolefinas; copolímeros aleatorios de etileno con uno o más monómeros de olefina de C₃₋₂₀ y uno o más alquinos; copolímeros aleatorios de etileno con uno o más monómeros de olefina de C₃₋₂₀, una o más diolefinas, y uno o más alquinos; polímeros de condensación formados por condensación de dos o más monómeros condensados al menos uno de los cuales comprendiendo insaturación etilénica; copolímeros y homopolímeros polimerizados por radicales libres de al menos un dieno conjugado y un comonómero copolimerizable, derivados parcialmente hidrogenados de los anteriores, y homopolímeros de dieno conjugado parcialmente hidrogenados, en tanto en cuanto el polímero posee el contenido de insaturación previamente identificado y el valor de la Tg.

Los segundos agentes reactivos poliméricos más preferidos son copolímeros sustancialmente aleatorios de etileno con propileno, 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno y uno o más dienos conjugados, que contienen hasta 5 por ciento, preferiblemente hasta 3 por ciento en mol, más preferiblemente hasta 1 por ciento en mol de dieno polimerizado, y derivados de los mismos parcialmente hidrogenados. Los dienos conjugados preferidos son especialmente butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, y 2-fluoro-1,3-butadieno. Ejemplos incluyen copolímeros de etileno, propileno, y uno o más de butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, o 2-fluoro-1,3-butadieno, copolímeros de etileno, 1-hexeno y uno o más de butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, o 2-fluoro-1,3-butadieno; o copolímeros de etileno, 1-octeno, and uno o más de butadieno, isopreno, 2-cloro-1,3-butadieno, o 2-fluoro-1,3-butadieno. Debido a que las técnicas de hidrogenación de polímeros son relativamente caras e inconvenientes debido al hecho de que el polímero normalmente necesita ser disuelto o licuado, los polímeros reactivos son preferiblemente los que poseen cantidades limitadas de dieno polimerizado y ningún derivado hidrogenado de homopolímeros o copolímeros de dieno. Tales copolímeros únicamente y deseablemente poseen inherentemente contenidos bajos de vinilo, conduciendo a productos de reacción que se han sometido a metátesis cruzada altamente lineales.

Cualquier agente reactivo polimérico insaturado(s) restante (además del primer y segundo polímero) empleado en la metátesis cruzada puede ser de los tipos anteriores, o un polímero etilénicamente insaturado que tiene un valor de Tg esperado o Tm medido mayor que 100°C (polímero que contiene un segmento duro) o un homopolímero o polímero 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 polibutadieno, poliisopreno, 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 agentes reactivos poliméricos insaturados es incompatible con al menos otro agente reactivo polimérico insaturado y el producto que se ha sometido a metátesis cruzada resultante es compatibilizado debido a la formación de una cantidad del producto presente que se ha sometido a metátesis cruzada. Ejemplos de polímeros insaturados que son comúnmente incompatibles entre sí incluyen polímeros que contienen grupos polares y polímeros no polares. Evidencia de la compatibilidad mejorada de las composiciones según la invención incluye tamaño disminuido de cristalitas, transparencia mejorada, resistencia al impacto aumentada, ductilidad mejorada, y/o propiedades de tracción mejoradas del producto polimérico sometido a metátesis cruzada resultante en comparación con la mezcla polimérica inicial antes de sufrir la metátesis.

La preparación, especialmente en el fundido, de una mezcla de producto compatibilizado según la realización anterior de la invención a menudo es acelerada por la adición a los polímeros inicialmente incompatibles de una pequeña cantidad de copolímero preformado que se ha sometido a metátesis cruzada, preparado mediante técnicas de disolución, mediante copolimerización de monómeros representativos, u obtenido mediante una operación previa 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 que se ha sometido a metátesis cruzada. Adicionalmente, una olefina, especialmente etileno, se puede emplear para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción, especialmente en las etapas iniciales del proceso. Se puede retirar en etapas posteriores de la reacción mediante calentamiento de la mezcla de reacción en ausencia de olefina añadida en presencia del catalizador de metátesis, opcionalmente a presión reducida. También se pueden usar cantidades estequiométricas de olefina añadida, tales como una olefina cíclica o etileno, para ajustar el peso molecular de la mezcla de producto que se ha sometido a metátesis cruzada resultante.

Realizaciones deseables adicionales de la presente invención incluyen procesos de metátesis cruzada en donde al menos uno de los agentes reactivos poliméricos es amorfo que tiene de 0,001 a 5 por ciento en mol de insaturación y otro(s) agente(s) reactivo(s) polimérico(s) es (son) cristalizables(s), teniendo también de 0,001 a 5 por ciento en mol de insaturación. Preferiblemente la diferencia entre la Tg esperada para el polímero amorfo y la Tm media para el polímero cristizable es 40 °C, más preferiblemente al menos 80 °C, y lo más preferiblemente al menos 100 °C. Altamente deseable, Tm para el polímero cristalizables es mayor que la Tg esperada para el polímero amorfo. Incluso más preferiblemente, el polímero cristizable y/o los segmentos de los mismos tienen un punto de fusión cristalino (Tm) de al menos 100 °C, altamente preferiblemente al menos 105 °C, y lo más preferiblemente al menos 120 °C. Además deseablemente, el calor de fusión asociado con el punto de fusión del polímero cristalino o segmentos de los mismos es al menos 20 J/g, preferiblemente al menos 40 J/g, más preferiblemente al menos 50 J/g, determinado mediante el análisis DSC. Incluidos están polímeros en los que se induce o potencia la cristalinidad mediante el uso de agentes de nucleación, recocido térmico y/o deformación.

Con respecto a los polímeros o composiciones poliméricas anteriores que constituyen realizaciones de la invención, también están incluidos dentro de la presente invención los procesos para formar los mismos y los métodos de uso de los mismos como resinas de moldeo, adhesivos y componentes de composiciones mezcladas.

En las realizaciones de la invención en donde el segundo polímero que contiene segmentos blandos se forma mediante polimerización de etileno, una o más α -olefinas de C_{3-20} , y un alquino o dieno conjugado, tal polímero tiene un contenido inherentemente bajo de grupos funcionales vinilo colgantes, obviando por lo tanto la necesidad de hidrogenación para reducir el nivel de insaturación. Los productos de metátesis resultantes poseen inherentemente elevada insaturación α,ω y son altamente lineales. A través de la selección de los catalizadores de coordinación apropiados, la funcionalidad de vinilo colgante en tales copolímeros amorfos se puede reducir hasta tan bajo con 5 por ciento o menos, incluso 2 por ciento o menos, e incluso 1 por ciento o menos de los grupos etilénicos totales y con hidrogenación, incluso menor. Los productos de metátesis resultantes y derivados funcionalizados de los mismos tienen según ello una proclividad significativamente reducida a formar reticulaciones o ramificaciones colgantes. Idealmente son alcanzables funcionalidades de 1,9 a 2,5, preferiblemente de 2,0 a 2,2.

Además, debido a que el dieno remanente en el segmento blando que contiene coagentes reactivos poliméricos no se emplea necesariamente con el fin de impartir propiedades elastoméricas al producto resultante, y deseablemente no se emplea así, se pueden introducir en los productos resultantes una amplia variedad de propiedades y combinaciones de propiedades poliméricas. Especialmente los productos de metátesis cruzada preferidos se forman mediante metátesis de polibutadieno o poli(2-cloro-1,3-butadieno) con copolímeros de etileno/1-octeno/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 mol de butadieno, isopreno, o 2-cloro-1,3-butadieno.

Los productos se emplean de forma útil en la fabricación de adhesivos, como resinas de moldeo y películas adhesivas para laminaciones multi-capa tales como bolsas, sobres y materia prima laminada, y como compatibilizadores usando en la formación de mezclas de polietileno u otros polímeros de olefina.

Dibujos

La Figura 1 ilustra representaciones SAXS a tres temperaturas de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 1.

La Figura 2 ilustra representaciones SAXS a tres temperaturas de una composición de control preparada como se describe en el Experimento Comparativo A.

La Figura 3 (gráfico inferior) ilustra un espectro ^1H NMR de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 2.

5 La Figura 3 (gráfico superior) ilustra un espectro ^1H NMR de una composición de control preparada como se describe en el Experimento Comparativo B.

La Figura 4 ilustra un análisis TEM de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 3.

10 La Figura 5 ilustra representaciones SAXS a tres temperaturas de una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 3.

La Figura 6 ilustra un gráfico CRYSTAF para una composición de esta invención preparada como se describe en el Ejemplo 4.

La Figura 7 ilustra un gráfico CRYSTAF para una composición de control preparada como se describe en el Experimento Comparativo C.

15 Descripción detallada de la invención

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en esta memoria serán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También todas las referencias a un Grupo o Grupos serán al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numerar grupos descrito en Nomenclature of Inorganic Chemistry: Recommendations 1990, G. J. Leigh, Editor, Blackwell Scientific Publications (1990). A no ser que se indique lo contrario, o resulte implícito a partir del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

20 El término "que comprende" y sus derivados no pretende excluir la presencia de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, tanto si se han descrito en la presente memoria como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en esta memoria mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, tanto si es polimérico como si tiene otra forma, a menos que se afirme lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier relación de hechos posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente. El término "o", a menos que se afirme lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente además de en cualquier combinación.

25 Como se usa en esta memoria con respecto a un compuesto químico, a menos que se indique específicamente otra cosa, el singular incluye todas las formas isoméricas y viceversa (por ejemplo, "hexano" incluye todos los isómeros del hexano individual o colectivamente). Los términos "compuesto" y "complejo" se usan indistintamente en esta memoria para referirse a compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. El término "átomo" se refiere al constituyente más pequeño de un elemento con independencia del estado iónico, es decir, independientemente de si el mismo lleva o no una 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.

35 El término "hidrocarbilo" se refiere a sustituyentes univalentes que contienen únicamente átomos de hidrógeno y de carbono, incluyendo especies ramificadas y no ramificadas, saturadas y no saturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Ejemplos de dichos sustituyentes son los 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 hidrocarbilos. El término "heterocarbilo" se refiere a grupos que contienen uno o más átomos de carbono y uno o más heteroátomos y átomos distintos 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 dador. Ejemplos incluyen grupos triclorometil-, perfluorofenil-, ciano- e isocianato-. Las expresiones "heteroátomo que contiene hidrocarbilo" o el término "heterohidrocarbilo" se refieren a grupos univalentes en los cuales al menos un átomo diferente de hidrógeno o carbono está presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno. Por lo tanto, un grupo alquilo sustituido con un halo-, heterocicloalquil-, heterocicloalquil- sustituido con aril-, heteroaril-, heteroaril- sustituido con alquil-, alcoxi-, ariloxi-, dihidrocarbiliboril-, dihidrocarbilsilil-, dihidrocarbilsilil- o hidrocarbilsilil- está dentro del alcance del término heterohidrocarbilo. Ejemplos de grupos heteroalquilo adecuados incluyen grupos clorometil-, 2-cianoetil-, hidroximetil-, benzoilmetil-, (2-piridil)metil-, clorobencil-, y trifluorometil-.

55 Como se usa en esta memoria, el término "aromático" se refiere a un sistema anular poliatómico, cíclico, conjugado, que contiene $(4\delta+2)$ electrones π , en donde δ es un número entero superior o igual a 1. El término "condensado",

como se usa en esta memoria con respecto a un sistema anular que contiene dos o más anillos cíclicos poliatómicos, significa que con respecto a al menos dos anillos del mismo, al menos un par de átomos adyacentes están incluidos en ambos anillos. El término "arilo" se refiere a un sustituyente aromático monovalente que puede ser un anillo aromático sencillo o anillos aromáticos múltiples que están condensados entre sí, enlazados de forma covalente, o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. Los ejemplos de anillo(s) aromáticos(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 unidos a cualquier carbono son reemplazados por uno o más grupos funcionales tales como alquilo, alqueno, alquilo sustituido, alqueno sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, halógeno, haloalquilo (p.ej., CF_3), hidroxilo, amino, fosforo, alcoxi, amino, tio, nitro, y grupos hidrocarbilo tanto saturados como insaturados, que incluyen los que están fusionados con anillo(s) aromático(s), enlazados covalentemente o enlazados a un grupo común tal como un resto metileno o etileno. El grupo enlazante común puede ser también carbonilo, como en grupos de benzofenona, oxígeno como en grupos difeniléter, o nitrógeno como en grupos de difenilamina.

"Insaturación etilénica" o "grupo etilénico" se refiere a átomos de carbono alifáticos adyacentes conjuntamente enlazados por dobles enlaces (hibridación electrónica sp^2 no aromática), preferiblemente de la fórmula: $-CR^*=CR^*$, o $-CR^*=CR^*_2$, donde R^* independientemente de cada caso es hidrógeno, halógeno, nitrilo, hidrocarbilo, o hidrocarbilo sustituido que contiene hasta 20 átomos sin contar hidrógenos. Cuando se usa en la presente memoria, el porcentaje de insaturación etilénica se calcula basado en el contenido total de enlaces carbono-carbono del polímero. El término "contenido de carbono etilénico" se refiere al porcentaje total de peso polimérico total debido a tales átomos de carbono con doble enlace. Por motivos de claridad, los contenidos de carbono etilénicos de los polímeros de polibutadieno, poliisopreno y poli(2-cloro-1,3-butadieno) perfectamente insaturado 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 del polímero. El término "terminal" se refiere a grupos o sustituyentes unidos a un carbono primario del polímero.

El término "polímero" como se usa en la presente memoria se refiere a un compuesto macromolecular que comprende múltiples unidades de repetición y un peso molecular de al menos 1000. Preferiblemente, se produce al menos una unidad de repetición, consecutivamente o no consecutivamente, 6 o más veces, más preferiblemente 10 o más veces y lo más preferiblemente 20 o más veces como promedio. En la presente memoria se denominan oligómeros las moléculas que contienen menos de 6 de tales unidades repetitivas en promedio. El término incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. En la presente memoria el término "interpolímero" se usa indistintamente con el término copolímero para referirse a polímeros que incorporan en forma polimerizada al menos dos unidades repetitivas diferenciadas, obtenidas normalmente a partir de monómeros copolimerizables separados. El monómero menos predominante del copolímero o interpolímero resultante se denomina generalmente con el término "comonómero".

El término "segmento(s)" se refiere a porciones de un polímero insaturado que tienen una composición uniforme y una longitud de cadena de carbonos de al menos 12 átomos de carbono, preferiblemente al menos 20 átomos de carbono, más preferiblemente al menos 30 átomos de carbono, separados por insaturaciones etilénicas o, en el caso de un polímero que comprende una insaturación terminal sencilla, terminados por la insaturación etilénica. La insaturación que se presenta dentro de un resto cíclico tal como un grupo alicíclico o aromático no da por resultado la formación de segmentos. Deseablemente, los segmentos en los copolímeros presentes están sustancialmente libre de anillos internos o restos cíclicos. Cuando se usa en la presente memoria, la expresión "composición uniforme" se refiere a segmentos que se derivan de la(s) misma(s) corriente(s) de (co)monómero(s), estando gobernada la secuencia y estereo-regularidad de cada segmento por la reactividad relativa de cada (co)monómero. Por consiguiente, la secuencia y estereo-regularidad monoméricas en dos o más segmentos cualesquiera pueden variar de ser prácticamente idénticas a ser sustancialmente diferentes unas de otras y en cualquier grado de variación entre estos extremos.

El término "copolímero en bloque" se refiere a un polímero que tiene dos o más secciones poliméricas (bloques) distinguibles, no colgantes. Deseablemente, los copolímeros de bloque presentan las propiedades de elastómeros termoplásticos (TPE) caracterizados por la presencia de bloques elastoméricos o "blandos" que conectan bloques "duros" o bien cristalizables o vítreos en el mismo polímero. A temperaturas hasta la temperatura de fusión o temperatura de transición al cristal de los segmentos duros, los polímeros demuestran carácter elastomérico. A temperaturas mayores que el punto de fusión cristalino de los segmentos duros, los polímeros se vuelven fluidificables, 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 (más adelante denominados colectivamente entidades poliméricas) que carece de un 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 específicamente, cuando se usa en la presente memoria, semicristalino se refiere a entidades poliméricas que poseen cristalinidad que es inferior al 90 por ciento de la máxima cristalinidad alcanzable para esa entidad polimérica. Para evitar dudas, el término cristalino incluye entidades poliméricas semicristalinas.

5 La expresión "cadena principal" se refiere a la cadena polimérica continua más larga de un polímero. Todas las otras cadenas poliméricas se denominan cadenas laterales, ramificaciones o cadenas poliméricas injertadas. Las cadenas cortas o ramificaciones de cadenas cortas se refieren a ramificaciones de la cadena principal resultantes de la polimerización de monómeros que contienen tres o más átomos de carbono. La polimerización de tales monómeros que contienen dos o más insaturaciones etilénicas puede dar como resultado la formación de ramificaciones insaturadas (insaturación colgante) en el polímero resultante. La metátesis de polímeros que contienen tales ramificaciones insaturadas puede dar como resultado en la formación de copolímeros de bloque de tipo "peine", esto es polímeros que tienen múltiples cadenas poliméricas que cuelgan de una cadena de estructura central. Alternativamente, el producto polimérico resultante puede estar reticulado.

15 Como se usa en la presente memoria, el término "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. Específicamente excluidas están las entidades poliméricas que difieren entre sí solo por el peso molecular o la distribución de peso molecular tales como productos que se pueden formar tras la metátesis de un único polímero insaturado. Ejemplos de entidades poliméricas químicamente distinguibles incluyen aquellas que difieren en la composición, tacticidad, densidad, cristalinidad, tamaño de cristalitos, punto de fusión cristalino, temperatura de transición vítrea, constante dieléctrica, parámetro de solubilidad, parámetro de interacción (χ). Los valores anteriores pueden ser o bien esperados o realmente medidos. La presencia de entidades poliméricas químicamente distinguibles se determina fácilmente mediante técnicas analíticas estándar, tales como punto de fusión identificable, mediante técnicas NMR, análisis IR para polímeros que contienen grupos polares, CRYSTAF, ATREF, TREF, o mediante otros métodos. Preferido, los bloques poliméricos químicamente distinguibles en los meta-copolímeros de bloque presentes son aquellos caracterizados por una diferencia en el punto de fusión cristalino, polaridad (χ), tacticidad (tríada rrr o mmm), temperatura de transición vítrea esperada (T_g), parámetro de interacción (χ), o parámetro de solubilidad esperado.

25 Las propiedades químicas de un segmento polimérico en la presente memoria se puede determinar mediante etenolisis del polímero insaturado según procedimientos conocidos, y análisis de las propiedades del segmento residual mediante técnicas analíticas estándar. Antes del análisis puede ser necesaria la separación de segmentos mediante elutriación, cromatografía u otra técnica de fraccionamiento.

30 La identificación de monómero y comonómero, cantidad de comonómero, niveles de insaturación, ramificación y tacticidad en entidades poliméricas en los presentes agentes reactivos poliméricos y productos puede estas acompañada de técnicas NMR tales como las escritas en NMR and Macromolecules; sequence, dynamic and domain structure, James C. Randall, ed.; ACS Symposium Series, 247; American Chemical Society, Washington, D.C. (1984) (en lo sucesivo en la presente memoria, Randall).

35 Las propiedades poliméricas en la presente memoria pueden caracterizarse por los valores actuales, esto es, valores medidos o calculados basados en muestras o propiedades esperadas. El término "esperado" cuando se usa en referencia a las propiedades de entidades poliméricas son aquellas propiedades predichas por el método de cálculo polimérico del peso molecular infinito, a temperatura ambiente (25 °C), atáctico, descrito en Jozef Bicerano, Prediction of polymer Properties, 2^a ed., Marcel Dekker, Inc., Nueva York (en lo sucesivo en la presente memoria, Bicerano). La técnica también está incorporada en programas informáticos, que incluyen SYNTHIA™, disponible de Molecular Simulations Inc., un subsidiario de Pharmacoepia, Inc. Las propiedades esperadas de algunos polímeros representativas calculadas según la técnica de Bicerano se muestran en la Tabla 1.

45 Tabla 1 Propiedades poliméricas Esperadas Calculadas

| Polímero | Fórmula Unitaria de Repetición | Índice de Refracción (n) | Constante Dieléctrica (ϵ) | Transición Vítrea, T_g (°C) | Parámetro de Solubilidad δ_2 ((J/cc) ^{1/2}) |
|----------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--|
| polietileno | CH ₂ | 1,4648 | 2,33 | -86 | 16,8 |
| polipropileno | C ₃ H ₆ | 1,4713 | 2,26 | -38 | 16,1 |
| poli(1-buteno) | C ₄ H ₈ | | 2,28 | -57 | 16,3 |
| poli(1-hexeno) | C ₆ H ₁₂ | 1.466 | 2,30 | -77 | 16,5 |

ES 2 568 917 T3

| Polímero | Fórmula Unitaria de Repetición | Índice de Refracción (n) | Constante Dieléctrica (ϵ) | Transición Vítrea, Tg (°C) | Parámetro de Solubilidad δ_2 ((J/cc) ^{1/2}) |
|--|--|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------|--|
| poli(1-octeno) | C ₈ H ₁₆ | 1,466 | 2,31 | -86 | 7.530 (16,6) |
| poliisobutileno | C ₄ H ₈ | 1,4795 | 2,22 | -83 | 15,4 |
| poliestireno | C ₈ H ₈ | 1,6037 | 2,57 | 106 | 0,312 (19,5) |
| policloropreno | C ₄ H ₅ Cl | 1,5673 | | -36 | 0,312 (19,5) |
| poli(1,2-butadieno) | C ₄ H ₆ | 1,5055 | | 13 | 16,8 |
| poli(1,4-butadieno) | C ₄ H ₆ | 1,5188 | 2,32 | -99 | 17,7 |
| poliisopreno | C ₅ H ₈ | 1,5159 | 2,28 | -72 | 17,2 |
| policicloocteno (ROMP)* | C ₈ H ₁₄ | 1,4918 | 2,32 | -90 | 17,3 |
| policiclododeceno (ROMP)* | C ₁₀ H ₁₈ | 1,4864 | 2,32 | -88 | 17,2 |
| policiclododeceno (ROMP)* | C ₁₂ H ₂₂ | 1,4828 | 2,32 | -87 | 17,1 |
| poli(metacrilato de metilo) | C ₅ H ₇ O ₂ | 1,4846 | 3,07 | 84 | 17,7 |
| poli(acrilonitrilo) | C ₃ H ₃ N | 1,5425 | 3,99 | 91 | 0,394 (24,6) |
| poli(cloruro de vinilo) | C ₂ H ₃ Cl | 1,5560 | 2,93 | 20 | 19,4 |
| poli(cloruro de vinilideno) | C ₂ H ₂ Cl ₂ | 1,6080 | 2,86 | | 21,0 |
| policarbonato de bisfenol-A | C ₁₀ H ₁₄ O ₃ | 1,5870 | 2,90 | 146 | 19,3 |
| poli(tereftalato de etileno) | C ₁₀ H ₈ O ₄ | 1,5558 | 3,28 | 100 | 19,8 |
| poli(ϵ -caprolactama) | C ₆ H ₁₁ ON | 1,5130 | 3,47 | 57 | 25,1 |
| poli(ϵ -caprolactona) | C ₆ H ₁₀ O ₂ | 1,475 | 2,91 | -44 | 17,8 |
| polioxietileno | C ₂ H ₄ O | 1,4648 | 2,77 | -68 | 19,1 |
| polioximetileno | CH ₂ O | 1,465 | 3,11 | -60 | 20,6 |
| * ROMP significa polimerización por metátesis con apertura de anillo | | | | | |

El término "elastomérico" se refiere a entidades poliméricas que tienen Tg menor que 25 °C, preferiblemente menor que 0 °C, y una recuperación elástica de al menos 90 por ciento cuando se ensaya según la norma ASTM D-1708 a

21 °C. El punto de fusión cristalino (T_m) se refiere al punto de fusión en el pico determinado por DSC según el método de prueba ASTM D-3418.

Los agentes reactivos poliméricos amorfos insaturados se preparan deseablemente mediante polimerización de adición de etileno, uno o más comonómeros de α -olefina C₃₋₈ y un dieno, empleando adecuadamente un catalizador de Ziegler/Natta, de metaloceno, post-metaloceno, u otro catalizador de polimerización de coordinación, los procesos adecuados para su preparación se describen con más detalle más adelante en la presente memoria. La expresión "catalizador de polimerización de Ziegler/Natta" significa una composición catalizadora adecuada para polimerización de olefinas que comprende un compuesto organometálico, en el que el metal es de los grupos 2, 12 ó 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 ó 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

Debido al contenido de insaturación relativamente bajo de los coagentes reactivos poliméricos que contienen los presentes segmentos blandos, los segmentos que participan en la presente metátesis cruzada tienen deseablemente un segmento largo o SL, expresado como el número medio de unidades monoméricas que se repiten, de 20 a 1000, preferiblemente de 40 a 100, que corresponde a copolímeros que contienen de aproximadamente 0,1 a 5 por ciento en mol de dieno polimerizado, preferiblemente de 1 a 2,5 por ciento en mol de dieno. Además deseablemente, los segmentos blandos en el producto de metátesis resultante son amorfos.

En una realización preferida, un reactivo polimérico insaturado es un copolímero de butadieno, etileno y 1-octeno, que contiene de 2 a 10 por ciento en mol de 1-octeno o un copolímero de butadieno, propileno y etileno, que contiene de 2 a 65 por ciento en mol de etileno, formando de esa manera segmentos poliméricos alifáticos que son amorfos. El otro reactivo polimérico deseablemente es polibutadieno, poliisopreno, poli(2-cloro-1,3-butadieno), o poli(2-fluoro-1,3-butadieno). El producto polimérico resultante que se ha sometido a metátesis cruzada comprende combinaciones aleatorias de segmentos blandos de ambos agentes reactivos poliméricos en el mismo polímero, produciendo de ese modo una mezcla compatibilizada de los dos polímeros. Para los fines de esta invención, el término "aleatorio" se refiere a un propiedad o resultado que sigue y/o surge de patrones determinísticos no describibles. Los procedimientos de metátesis son procedimientos aleatorios porque no es predecible y no sigue unas reglas predeterminadas el saber dónde se escinden los enlaces etilénicos de un polímero insaturado y cómo se recombinan los fragmentos moleculares resultantes para formar nuevos enlaces etilénicos. Se señala que tales procesos conducen a composiciones que tienen una distribución aleatoria de segmentos poliméricos y, consecuentemente, una distribución aleatoria de bloques poliméricos.

La cantidad de insaturación etilénica en los polímeros reactivos se puede determinar por cualquier técnica adecuada tal como valoración con monoclورو de yodo (ICl), análisis por NMR u otra técnica. Cuando sea apropiado se puede usar una combinación de estas técnicas. La valoración con ICl es una técnica muy conocida para determinar el nivel de insaturación carbono-carbono en una amplia variedad de polímeros en los que se usa monoclورو 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 usarlo 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 polimérico incluyen especialmente las de Randall.

Las combinaciones preferidas de agentes reactivos poliméricos insaturados para uso en la presente memoria son las que contienen uno o más segmentos amorfos, especialmente segmentos que son altamente ramificados de copolímeros de etileno/ 1-octeno, y al menos otro polímero insaturado seleccionado de polibutadieno o poli(2-cloro-1,3-butadieno). Altamente deseable, solo se emplean dos polímeros insaturados.

Los polímeros insaturados adecuados para uso en la presente memoria contienen preferiblemente insaturaciones etilénicas no terminales en la estructura principal del polímero o en una o más ramificaciones de las mismas. La insaturación vinílica o terminal puede estar también presente, sin salirse del alcance de la presente invención, en tanto en cuanto algo de insaturación no terminal esté presente en al menos uno de los agentes reactivos poliméricos insaturados. La insaturación etilénica es proporcionada por el dieno, especialmente butadieno, presente en una cantidad para proporcionar, después de la polimerización, el nivel deseado de insaturación(ones) etilénica(s) no terminal(es) por molécula.

Los polímeros adicionales adecuados incluyen los que contienen funcionalidades, que incluyen funcionalidades hidroxilo, ácido, especialmente ácido carboxílico, éster, especialmente éster de ácido carboxílico, amina, haluro, nitrilo, anhídrido 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 inafectados. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores homogéneos de rutenio que incluyen catalizadores de Grubbs de primera generación, ejemplificados por dicloruro de bis(triciclohexilfosfin)-benciliden rutenio, y catalizadores de Grubbs de segunda generación, ejemplificados por dicloruro de triciclohexilfosfin[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-iliden]benciliden]rutenio. "Catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación", llamados así por su primer inventor Robert H. Grubbs, se describen en los documentos WO 96/04289, WO 02/083742 y en otras publicaciones.

Los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación tienden a ser relativamente tolerantes con relación al aire, humedad, y un amplio abanico de grupos funcionales polares, tales como funcionalidades ácido y éster.

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

A. Polimerización por radicales libres

La polimerización de comonómeros por radicales libres es susceptible de usarse con un amplio número de comonómeros para producir una amplia variedad de polímeros insaturados que contienen bloques blandos o amorfos. La polimerización por radicales libres es también compatible con monómeros polares y no polares, y los polímeros resultantes pueden someterse a injerto con segmentos poliméricos funcionalizados adicionales. 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 compuesto etinilo, tal como un derivado de acetileno, y opcionalmente injerto,
15 para formar polímeros lineales o ramificados con insaturaciones en la cadena principal y/o colgantes así como polimerización en condiciones de polimerización por radicales libres de uno o más monómeros y opcionalmente injerto, opcionalmente además implicando el tratamiento a elevadas temperaturas, deshidrogenación, deshalohidrogenación u otro procedimiento para aumentar la insaturación.

Los monómeros adecuados para uso en la polimerización por radicales libres incluyen prácticamente cualquier monómero etilénicamente insaturado. Ejemplos de monómeros adecuados y detalles con relación a tales procesos se encuentran en "Polymer Handbook", 4^a Ed, Brandrup, Immergut, y Grulke, Eds., Wiley, 1999; y "Copolymerization", G. E. Ham, Ed., High polymers, Vol. XVIII, Interscience, 1964.
25

Los monómeros preferidos polimerizados adecuadamente mediante técnicas de polimerización por radicales libres incluyen α -olefinas alifáticas y aromáticas y olefinas sustituidas, dienos conjugados y no conjugados, y poliolefinas y olefinas cíclicas. Los ejemplos incluyen: etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, acrilonitrilo, metilmetacrilato, butilacrilato, 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-buti-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, etilideno norborneno y mezclas de los mismos.
30
35

B. Polimerización de Adición

Los procedimientos de polimerización por adición, tales como las polimerizaciones catalizadas por metales de transición descritas más adelante con más detalle, son compatibles con un gran número de monómeros, excluyendo normalmente monómeros que contienen grupos polares no protegidos. Algunos monómeros pueden proporcionar polímeros cristalinos con puntos de fusión elevados o polímeros con temperaturas de transición vítrea muy bajas. Los 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 alquino, especialmente un derivado de acetileno, forman polímeros ramificados o lineales con insaturación(es) colgantes y/o en la cadena principal. Además, se origina insaturación terminal de las cadenas debido a beta-eliminación de hidruro y/o se puede originar una pequeña cantidad de insaturación(es) en la cadena principal a partir de una deshidrogenación espontánea al azar durante el procedimiento de polimerización. Los polímeros insaturados parentales obtenidos mediante procesos de polimerización de adición se pueden hidrogenar parcialmente para limitar la cantidad de insaturación etilénica al intervalo preferido anteriormente mencionado y/o controlar el tipo de insaturación, por ejemplo, mediante la hidrogenación preferencial de insaturación colgante y/o terminal.
40
45
50

Una lista parcial de monómeros polimerizados adecuadamente mediante técnicas de polimerización por adición incluye α -olefinas alifáticas y aromáticas y olefinas sustituidas, dienos conjugados y no conjugados, y poliolefinas y olefinas cíclicas. Los ejemplos incluyen: etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, acrilonitrilo, metilmetacrilato, butilacrilato, 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-buti-1,3-octadieno, 3,4-dimetil-1,3-hexadieno, 3-n-propil-1,3-pentadieno, 4,5-dietil-1,3-
55

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, etilideno norborneno y mezclas de los mismos.

5 C. Polimerización aniónica

La polimerización aniónica a menudo es útil en la obtención de copolímeros de bloque que contienen insaturación etilénica, tales como esquemas de adición de monómeros consecutivos o procesos de acoplamiento. Se usan dienos conjugados o monómeros multifuncionales para introducir insaturación colgante y/o en la estructura principal en los polímeros. Los polímeros, especialmente los que contienen butadieno o isopreno, pueden estar parcialmente hidrogenados para controlar la cantidad y tipo de insaturación. Los monómeros adecuados para la polimerización en condiciones de polimerización aniónicas incluyen:

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

15 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,

metilmetacrilato, cianoacrilato y butilacrilato,

20 acrilonitrilo.

D. Polimerización por apertura del anillo

Las polimerizaciones por apertura del anillo pueden dar como resultado polímeros y copolímeros con insaturación colgante o en la estructura principal si se emplean comonómeros funcionales. Las insaturaciones también se pueden incorporar en el polímero a través de la elección del grupo iniciador, tal como alcoholes insaturados. Una lista parcial de compuestos adecuados sometidos a polimerización por apertura del anillo incluye:

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

lactamas, tales como caprolactama,

tioéteres cíclicos,

epiclorohidrina y derivados de la misma,

30 oxepanos y oxetanos,

lactonas,

lactidas,

anhídridos cíclicos, y

aminas cíclicas

35 E. Polimerización por metátesis

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

45 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, dicitopentadieno, etiliden norborneno, norborneno, norbornadieno y ciclooctadieno.

F. Condensación o polimerización de crecimiento por etapas

- 5 Se pueden producir polímeros y copolímeros de condensación usando co-monómeros que tienen insaturación colgante o en la estructura principal y preparando de ese modo polímeros insaturados adecuados para uso como uno o todos los agentes reactivos poliméricos insaturados del proceso de metátesis presente. Además, los polímeros que contienen funcionalidad éster se pueden exponer a transesterificación con moléculas que contienen insaturación colgante o en la estructura principal para producir polímeros insaturados adecuados para uso en el presente proceso. Ejemplos de compuestos adecuados para uso en tales procesos de transesterificación (y la presente invención) incluyen: poliésteres, polianhídridos, poliacetales, poliacrilamida, poliamidas, poliuretanos, poliureas, fibroína de seda, celulosa, fenol-formaldehído resinas, resinas de urea-formaldehído, polisulfuros, polisiloxanos, policarbonatos, poliéteres, poliimidias, poliiminas, polisacáridos y proteínas. La condensación preferida o los polímeros de crecimiento por etapas para uso en la presente invención incluyen poliamidas, policarbonatos, poliuretanos y poliéres etilénicamente insaturados.
- 10
- 15 Debe entenderse que todos los procesos anteriores para preparar polímeros insaturados son adecuados para uso en el presente proceso con la condición de que se observen los requerimientos anteriormente descritos con relación al contenido de insaturación etilénica y Tg entre pares poliméricos. Los polímeros que contienen segmentos blandos insaturados más preferidos para uso en la presente invención son hidrocarburos poliolefínicos de composición relativamente uniforme, que tienen polidispersidad de aproximadamente 1,8 a 5,0, preparados por polimerización de adición, especialmente polimerización de coordinación, de etileno, una o más olefinas de C₃₋₂₀ alifáticas y un dieno conjugado, especialmente butadieno, isopreno o 2-cloro-1,3-butadieno.
- 20

Descripción del Proceso de Metátesis

- 25 Las condiciones de metátesis adecuadas para uso en la presente memoria incluyen la puesta en contacto secuencial o simultánea de uno o más catalizadores de metátesis con los agentes reactivos poliméricos insaturados respectivos. La metátesis puede tener lugar en la fase líquida, tal como mediante el uso de disolventes o en fundidos de uno o más polímeros, o en un proceso en estado sólido, y no requiere que los polímeros sean completamente miscibles o solubles en todo momento durante el proceso. Los reactivos poliméricos insaturados se pueden sintetizar en paralelo o en serie con la presente metátesis en uno o más reactores voluminosos, en disolución, lechada, suspensión, fase gaseosa, u otros reactores de polimerización, o como una operación unitaria del procedimiento presente o separadamente. En una realización, los polímeros parentales para la presente metátesis se producen conjuntamente antes de la metátesis y se someten al presente proceso antes de su recuperación o aislamiento, evitado de ese modo la necesidad de volver a fundir, de disolución y/o mezcla de los agentes reactivos poliméricos insaturados. Altamente deseablemente, se elige la temperatura y medio de reacción de forma que al menos un componente de la mezcla de reacción esté fundida o suficientemente solubilizada para proporcionar un medio de reacción fluido.
- 30
- 35

El peso molecular del producto polimérico resultante puede variar desde tan bajo como 250 g/mol hasta tan alto como 1×10^7 g/mol. La polidispersidad (Mw/Mn) es dependiente de la polidispersidad y funcionalidad de los polímeros parentales. Intervalos adecuados de Mw/Mn para los productos poliméricos resultantes son próximos a 1,0 a 100, y preferiblemente son de 1,8 a 10.

- 40 Debido a que el producto del presente proceso es una distribución aleatoria de segmentos poliméricos, el producto puede comprender una porción de segmentos poliméricos sin unir. La fracción de segmentos sin unir se puede caracterizar mediante cualquier técnica analítica adecuada, tal como TREF o ATREF. En general, la cantidad de segmentos sin unir varía de 2 a 98 por ciento, preferiblemente de 2 a 5 por ciento. La fracción de secuencias sin unir puede variar dependiendo de la naturaleza de los agentes reactivos poliméricos insaturados y el uso pretendido del producto polimérico resultante.
- 45

Productos de Metátesis

- 50 Los productos copoliméricos de la invención comprenden una distribución aleatoria de bloques y longitudes de bloques poliméricos. La longitud de la distribución de los bloques es dependiente de la distribución de longitud de los segmentos en los agentes reactivos poliméricos iniciales y la extensión de la metátesis realizada. Los polímeros de la invención se distinguen de los dibloques, tribloques puros u otros copolímeros debido a la presencia de una conectividad de bloques poliméricos aleatorios y una distribución estadística de longitudes de bloque. Si más de dos tipos de polímeros están presentes y/o si están presentes inicialmente insaturaciones colgantes de cadena o se generan durante el proceso de metátesis, estarán presentes en el producto resultante tipos poliméricos adicionales, tales como polímeros peine.

- 55 Los polímeros lineales resultan cuando los polímeros lineales insaturados que tienen una o más insaturaciones en la cadena principal se someten a metátesis. La ramificación en los productos poliméricos se produce cuando se someten a metátesis los polímeros insaturados que tienen una combinación de insaturación en la cadena principal e insaturación colgante, que incluyen ramificaciones de cadena larga insaturadas. Los polímeros peine se forman

cuando uno o más polímeros parentales insaturados tienen predominantemente insaturación colgante y al menos otro polímero parental insaturado tiene predominantemente insaturación en la cadena principal. Para el caso especial en que un polímero parental insaturado contiene predominantemente funcionalidad vinilo colgante, puede producirse una red reticulada, dando polímeros que incluyen productos ligeramente reticulados o completamente vulcanizados. La insaturación terminal, por otro lado, no tiene efecto en el presente proceso y simplemente genera un bloque terminal relativamente largo en el producto resultante. Preferiblemente la mayor parte o toda la insaturación etilénica en el polímero reactivo es insaturación no terminal.

Los productos poliméricos específicos obtenibles según la presente invención incluyen los resultantes de la metátesis de las combinaciones siguientes de polímeros reactivos insaturados. En todos los casos el valor de T_m o T_g puede ser real o esperado.

A. Polietileno Ramificado Insaturado + Caucho dieno Insaturado

1. El producto sometido a metátesis cruzada preferiblemente está comprendido de segmentos de polietileno amorfo (segmentos blandos) que tienen una T_{g1} asociada y segmentos de un polímero de dieno elastomérico (segmentos blandos) que tienen una T_{g2} asociada o segmentos no poliméricos e cadena corta, especialmente si se usan polímeros de dieno altamente insaturados (niveles de insaturación en el polímero de dieno de 10-50, preferiblemente 10-48, por ciento en mol). El uso de elastómeros de dieno que contienen grupos polares, especialmente 2-cloro-1,3-butadieno, 2-fluoro-1,3-butadieno, o copolímeros de acrilonitrilo/1,3-butadieno, proporciona productos elastoméricos que tienen compatibilidad mejorada con poliolefinas tales como polietileno.

2. La fracción en masa de los segmentos de polietileno ramificados en el producto polimérico, varía deseablemente de 4 a 96 por ciento. La fracción en masa del polietileno de baja densidad sin unir es deseablemente menor que 50 por ciento, preferiblemente menor que o igual a 25 por ciento.

En las realizaciones anteriores:

T_{g1} preferiblemente es mayor que T_{g2} , más preferiblemente al menos 25 °C mayor que T_{g2} , y lo más preferiblemente al menos 50 °C mayor que T_{g2} .

B. Copolímero de Polipropileno/Etileno Insaturado + Caucho de Dieno Insaturado

1. El producto sometido a metátesis cruzada preferiblemente está comprendido de segmentos de copolímeros de propileno/etileno que tienen una T_{g1} asociada y segmentos de un polímero de dieno elastomérico que tienen una T_{g2} asociada o segmentos no poliméricos e cadena corta, especialmente si se usan polímeros de dieno altamente insaturados (niveles de insaturación en el polímero de dieno de 10-50, preferiblemente 10-48, por ciento en mol). El uso de elastómeros de dieno que contienen grupos polares, especialmente 2-cloro-1,3-butadieno, 2-fluoro-1,3-butadieno, o copolímeros de acrilonitrilo/1,3-butadieno, proporciona productos elastoméricos que tienen compatibilidad mejorada con poliolefinas tales como polipropileno.

2. El polímero puede contener opcionalmente segmentos de polipropileno cristalino o semi-cristalino con punto de fusión cristalino o T_m asociados.

3. La fracción en masa de los segmentos elastoméricos de propileno/etileno deseablemente es de 4 a 96 por ciento. Adicionalmente deseablemente, la fracción en masa del polipropileno sin unir de baja densidad es menor que 50 por ciento, preferiblemente menor que o igual a 25 por ciento.

En las realizaciones anteriores:

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

T_{g1} preferiblemente es mayor que T_{g2} , más preferiblemente al menos 25 °C mayor que T_{g2} , y lo más preferiblemente al menos 50 °C mayor que T_{g2} .

C. Polímero Amorfo que contiene Grupo Polar Insaturado + Caucho de Dieno Insaturado

1. El producto sometido a metátesis cruzada preferiblemente está comprendido de polímero amorfo que contiene grupos polares que tienen una T_{g1} asociada y segmentos de un polímero de dieno elastomérico que tienen una T_{g2} asociada o segmentos no poliméricos e cadena corta, especialmente si se usan polímeros de dieno altamente insaturados (insaturación de 10-50, preferiblemente 10-48, por ciento en mol).

2. La fracción en masa del polímero amorfo que contiene grupos polares en el producto polimérico, varía deseablemente de 4 a 96 por ciento. La fracción en masa del polímero que contiene grupos polares es deseablemente menor que 50 por ciento, preferiblemente menor que o igual a 25 por ciento.

En las realizaciones anteriores:

T_{g1} preferiblemente es mayor que T_{g2} , más preferiblemente al menos 25 °C mayor que T_{g2} , y lo más preferiblemente al menos 50 °C mayor que T_{g2} .

D. Polímero Amorfo que contiene Grupo Polar Insaturado + Elastómero de dieno que contiene Grupo Polar

- 5 1. El producto sometido a metátesis cruzada preferiblemente está comprendido de segmentos de polietileno amorfo que contiene grupos polares que tienen una T_{g1} asociada y segmentos de un polímero de dieno elastomérico que contiene grupos polares que tienen una T_{g2} asociada o segmentos no poliméricos e cadena corta, especialmente si se usan polímeros de dieno altamente insaturados (insaturación de 10-50, preferiblemente 10-48, por ciento en mol). El uso de poli(2-cloro-1,3-butadieno), poli(2-fluoro-1,3-butadieno), o copolímeros de acrilonitrilo/1,3-butadieno, es preferido para formar polímeros de dieno sustituidos con grupos polares.
- 10 2. La fracción en masa de segmentos de polímero amorfo que contienen grupos polares en el producto copolimérico, varía deseablemente de 4 a 96 por ciento. La fracción en masa de los segmentos de polímero amorfo que contienen grupos polares es deseablemente menor que 50 por ciento, preferiblemente menor que o igual a 25 por ciento.

En las realizaciones anteriores:

- 15 T_{g1} preferiblemente es mayor que T_{g2} , más preferiblemente al menos 25 °C mayor que T_{g2} , y lo más preferiblemente al menos 50 °C mayor que T_{g2} .

La identificación de los segmentos poliméricos diversos es realizada mediante el uso de las técnicas CRYSTAF, TREF, ATREF, DSC, IR o NMR, o combinaciones de las mismas.

Síntesis de Polímero Reactivo Insaturado mediante Polimerización de Adición

- 20 Un procedimiento preferido para preparar polímeros reactivos de segmento duro insaturados para usar en la presente memoria es la polimerización por adición de etileno, una o más α -olefinas de C3-C20 y una diolefina. Los catalizadores adecuados para tal polimerización incluyen los muy conocidos catalizadores de coordinación basados en metales de transición, previamente descritos para usar en polimerizaciones de monómeros olefínicos. Los catalizadores especialmente preferidos comprenden un metal del Grupo 4, especialmente circonio o hafnio, y un ligando dador que contiene un heteroátomo. Los catalizadores deseables producen productora interpoliméricos que
- 25 tienen valores bajos de insaturación terminal. La presencia de insaturación en el polímero, especialmente insaturación terminal, puede reducirse adicionalmente mediante hidrogenación del interpolímero resultante antes de la puesta en contacto con el catalizador de metátesis. Deseablemente, la incidencia de insaturación olefínica en el polímero insaturado se ajusta a entre 0,01 y 0,1 por ciento, siendo la insaturación terminal no mayor que 0,001 por ciento, preferiblemente menor que 0,0001 por ciento. Al determinar tales valores, las unidades etilénicas y sustituyentes cualesquiera sobre cualquier carbono suyo se incluyen en los pesos teóricos de la unidad etilénica.
- 30

- Los ejemplos de complejos adecuados de metales 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 deslocalizados enlazados por electrones- π o ligandos bases de Lewis polivalentes. Los ejemplos incluyen metaloceno, semi-metaloceno, de geometría restringida, y complejos
- 35 polivalentes de base de piridilamina, poliéter u otros complejos de base poliquelante. Los complejos se representan genéricamente por la fórmula: $MK_kX_xZ_z$, o un dímero del mismo, en donde

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

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

- 45 X, independientemente en cada caso, es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X pueden enlazarse conjuntamente formando así un grupo aniónico divalente o polivalente, y, más opcionalmente, uno o más grupos X y uno o más grupos Z se pueden enlazar conjuntamente formando así un resto que está enlazado de forma covalente a M y coordinado a éste;

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

k es un número entero de 0 a 3;

- 50 x es un número entero de 1 a 4;

z es un número de 0 a 3; y

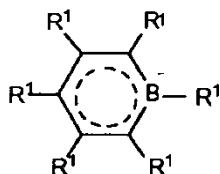
la suma, $k+x$, es igual al estado de oxidación formal de M.

Los complejos metálicos adecuados incluyen los que contienen de 1 a 3 grupos de ligando aniónico o neutro unidos por enlaces π , que pueden ser grupos de ligando aniónico deslocalizado, unidos por enlaces π , cíclico o no cíclico. Ejemplos de tales grupos unidos por enlaces π son los grupos dieno y dienilo conjugados o no conjugados, cíclicos o no cíclicos, grupos alilo, grupos boratabenceno y grupos fosfol y areno. La expresión "enlace π " significa que el grupo ligando está unido al metal de transición mediante una compartición de electrones a partir de un enlace π parcialmente deslocalizado.

Cada átomo en el grupo deslocalizado unidos por enlaces π puede estar sustituido independientemente con un radical elegido entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, heteroátomos sustituidos con hidrocarbilo en donde el heteroátomo se seleccione del Grupo 14-16 de la Tabla Periódica de los Elementos, y dichos radicales de heteroátomo sustituidos con hidrocarbilo pueden estar adicionalmente sustituidos con un resto que contiene un heteroátomo de los Grupos 15 o 16. Además, dos o más de dichos radicales pueden formar juntos un sistema anular condensado, que incluye sistemas anulares condensados parcial o completamente hidrogenados, o pueden formar un metalociclo con el metal. Incluidos dentro del término "hidrocarbilo" están los radicales alquilo C_{1-20} lineales, ramificados y cíclicos, radicales aromáticos C_{6-20} , radicales aromáticos sustituidos con alquilo C_{7-20} y radicales alquilo sustituidos con arilo C_{7-20} . Los radicales de heteroátomo sustituidos con hidrocarbilo adecuados incluyen radicales mono, di y trisustituidos de boro, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo u oxígeno en donde cada uno de los grupos hidrocarbilo contiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen grupos N,N-dimetilamino, pirrolidinilo, trimetilsililo, trietilsililo, t-butildimetilsililo, metildi(t-butil)sililo, trifenilgermilo y trimetilgermilo. Ejemplos de restos que contienen heteroátomos de los Grupos 15 o 16 incluyen restos amino, fosfino, alcoxi o alquiltio o derivados divalentes de los mismos, por ejemplo grupos amida, fosfito, alquilenoxi o alquiltio unidos al metal de transición o metal lantánido, y unidos al grupo hidrocarbilo, grupo unido por enlaces π o heteroátomo sustituido con hidrocarbilo.

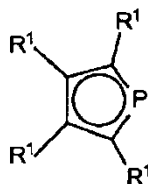
Ejemplos de grupos adecuados aniónicos deslocalizados, unidos por enlaces π , incluyen grupos ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, pentadienilo, ciclohexadienilo, dihidroantraceno, hexahidroantraceno, decahidroantraceno, grupos fosfol y boratabencilo, además de derivados inertemente sustituidos de los mismos, especialmente derivados sustituido con hidrocarbilo C_{1-10} o sustituido con tris-(hidrocarbilo C_{1-10})sililo de los mismos. Grupos aniónicos preferidos deslocalizados, unidos por enlaces π son ciclopentadienilo, pentametilciclopentadienilo, tetrametilciclopentadienilo, tetrametilsililciclopentadienilo, indenilo, 2,3-dimetilindenilo, fluorenilo, 2-metilindenilo, 2-metil-4-fenilindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, 1-indaceno, 3-pirrolidinoinden-1-ilo, 3,4-(ciclopenta(/)fenantren-1-ilo y tetrahidroindenilo.

Los ligandos de boratabenceno son ligandos aniónicos que son análogos que contienen boro a benceno. Son conocidos anteriormente en la técnica, habiéndose descrito por G. Herberich, et al., en *Organometallics*, 14,1, 471-480 (1995). Los ligandos de boratabenceno preferidos corresponden a la fórmula:



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 el hidrógeno, y opcionalmente pueden unirse conjuntamente dos grupos R^1 adyacentes. En complejos que implican derivados divalentes de dichos grupos unidos con enlaces π deslocalizados, uno de sus átomos está unido mediante un enlace covalente o un grupo divalente unido covalentemente a otro átomo del complejo formando así un sistema en puente.

Los fosfoles son ligandos aniónicos que son análogos que contiene fósforo a un grupo ciclopentadienilo. Se conocen anteriormente en la técnica, habiéndose descrito en el documento WO 98/50392, entre otras. Los ligandos de fosfol preferidos corresponden a la fórmula:



en donde R^1 es como se define anteriormente.

Los complejos preferidos de metal de transición para usar en la presente memoria corresponden a la fórmula: $MK_kX_xZ_z$, o un dímero de la misma, en donde:

M es un metal del Grupo 4;

K es un grupo que contiene electrones π deslocalizados mediante los cuales K está unido a M, conteniendo dicho grupo K hasta 50 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, opcionalmente dos grupos K pueden estar unidos entre sí formando una estructura en puente, y opcionalmente además un K puede estar unido a X o Z;

5 X en cada caso es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos distintos del hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X y uno o más grupos K están unidos entre sí para formar un ciclo metálico, y opcionalmente además, uno o más grupos X y uno o más grupos Z están enlazados entre sí formando así un resto que está enlazado covalentemente a M y coordinado a éste;

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

k es un número entero de 0 a 3;

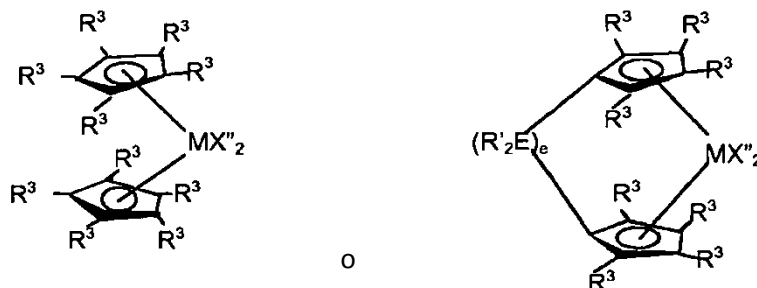
x es un número entero de 1 a 4;

z es un número de 0 a 3; y

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

Los complejos preferidos incluyen aquellos que contienen o uno o dos grupos K. Los últimos complejos incluyen aquellos que contienen un grupo en puente que une los dos grupos K. Los grupos puente preferidos son aquellos 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 elegido entre sililo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi y sus combinaciones, teniendo dicho R' hasta 30 átomos de carbono o de silicio, y e es 1 a 8. Preferiblemente, R' es, independientemente en cada caso, metilo, etilo, propilo, bencilo, terc-butilo, fenilo, metoxi, etoxi o fenoxi.

Ejemplos de los complejos que contienen dos grupos K son compuestos que corresponden a la fórmula:



en donde:

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

R³, independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R³ hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o grupos R³ adyacentes que forman juntos un derivado divalente (es decir, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo) formando así un sistema anular condensado, y

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

R', E y e son tal como se definen anteriormente.

35 Ejemplos de ligandos unidos mediante puente que contienen dos grupos unidos por enlace π son:

40 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(tetrahidrofluoren-1-il)silano, dimetilbis(2-metil-4-fenilinden-1-il)-silano, dimetilbis(2-metilinden-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(fluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(octahidrofluoren-1-il)silano, dimetil(ciclopentadienil)(tetrahidrofluoren-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.

Los grupos X" preferidos se seleccionan de los grupos hidruro, hidrocarbilo, sililo, germilo, halohidrocarbilo, halosililo, sililhidrocarbilo y aminohidrocarbilo, o dos grupos X" juntos forman un derivado divalente de un dieno conjugado, o también juntos forman un dieno conjugado unido con enlace π neutro. Los grupos X" más preferidos son grupos hidrocarbilo C₁₋₂₀.

5 Ejemplos de complejos metálicos de la fórmula anterior adecuados para usar en la presente invención incluyen:

bis(ciclopentadienil)zirconio dimetilo,

bis(ciclopentadienil)zirconio dibencilo,

bis(ciclopentadienil)zirconio metilbencilo,

bis(ciclopentadienil)zirconio metilfenilo,

10 bis(ciclopentadienil)zirconio difenilo,

bis(ciclopentadienil)titanio alilo,

bis(ciclopentadienil)zirconio metilmetóxido,

bis(ciclopentadienil)zirconio metilcloruro,

bis(pentametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,

15 bis(pentametilciclopentadienil)titanio dimetilo,

bis(indenil)zirconio dimetilo,

indenilfluorenilzirconio dimetilo,

bis(indenil)zirconio metil(2-(dimetilamino)bencilo),

bis(indenil)zirconio metiltrimetilsililo,

20 bis(tetrahidroindenil)zirconio metiltrimetilsililo,

bis(pentametilciclopentadienil)zirconio metilbencilo,

bis(pentametilciclopentadienil)zirconio dibencilo,

bis(pentametilciclopentadienil)zirconio metilmetóxido,

bis(pentametilciclopentadienil)zirconio metilcloruro,

25 bis(metiletilciclopentadienil)zirconio dimetilo,

bis(butilciclopentadienil)zirconio dibencilo,

bis(t-butilciclopentadienil)zirconio dimetilo,

bis(etiltetrametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,

bis(metilpropilciclopentadienil)zirconio dibencilo,

30 bis(trimetilsililciclopentadienil)zirconio dibencilo,

dicloruro de dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconio,

dimetilsililbis(ciclopentadienil)zirconio dimetilo,

dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titanio (III) alilo

dicloruro de dimetilsililbis(t-butilciclopentadienil)zirconio,

35 dicloruro de dimetilsililbis(n-butilciclopentadienil)zirconio,

(dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo,

(dimetilsilil-bis(n-butilciclopentadienil)titanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo,

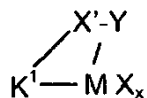
dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio,

- dimetilsililbis(indenil)zirconiodimetilo,
 dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio dimetilo,
 dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio dimetilo,
 dimetilsililbis(2-metilindenil)zirconio-1,4-difenil-1,3-butadieno,
 5 dimetilsililbis(2-metil-4-fenilindenil)zirconio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 dicloruro de dimetilsililbis(4,5,6,7-tetrahidroinden-1-il)zirconio,
 dimetilsililbis(4,5,6,7-tetrahidroinden-1-il)zirconiodimetilo,
 dimetilsililbis(tetrahidroindenil)zirconio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 dimetilsililbis(tetrametilciclopentadienil)zirconio dimetilo,
 10 dimetilsililbis(flourenil)zirconio dimetilo,
 dimetilsililbis(tetrahidrofluorenil)zirconio bis(trimetilsililo),
 dicloruro de etilenbis(indenil)zirconio,
 etilenbis(indenil)zirconiodimetilo,
 dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)zirconio,
 15 etilenbis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)zirconiodimetilo,
 (isopropilideno)(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio dibencilo, y
 dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(fluorenil)zirconio dimetilo.

Una clase adicional de complejos metálicos usados en la presente invención corresponde a la fórmula anterior:
 20 MK_zX_x , o un dímero de la misma, en donde M, K, X, x y z son como se definen anteriormente, y Z es un sustituyente de hasta 50 átomos distintos del hidrógeno que junto con K forma un metalociclo con M.

Los sustituyentes Z preferidos incluyen grupos que contienen hasta 30 átomos distintos del hidrógeno que comprenden 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 que consiste en nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, que está unido covalentemente a M.

25 Más específicamente esta clase de complejos de metal del Grupo 4 usados según la presente invención incluyen los "catalizadores de geometría restringida" que corresponden a la fórmula:

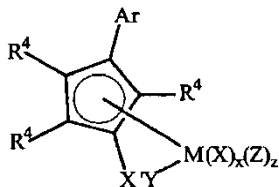


en donde:

- M es titanio o zirconio, preferiblemente titanio en el estado de oxidación formal +2, +3 o +4;
 30 K^1 es un grupo ligando deslocalizado unido por enlaces π opcionalmente sustituido con desde 1 hasta 5 grupos R^2 ,
 R^2 , independientemente en cada caso, se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, ciano, halo y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R^2 hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o grupos R^2 adyacentes forman juntos un derivado divalente (esto es, un grupo hidrocarbadiilo, siladiilo o germadiilo), formando así un sistema anular condensado,
 35 cada X es un grupo halo, hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o sililo, teniendo dicho grupo hasta 20 átomos distintos del hidrógeno, o dos grupos X juntos forman un dieno conjugado C_{5-30} neutro o un derivado divalente del mismo;
 x es 1 o 2;
 40 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, en donde

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

Ejemplos específicos de los anteriores complejos metálicos con geometría restringida incluyen compuestos correspondientes a la fórmula:



5

en donde,

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

10 R⁴, independientemente en cada caso, es hidrógeno, Ar, o un grupo distinto de Ar elegido entre el hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilmilgermilo, haluro, hidrocarbiloxi, trihidrocarbilsiloxi, bis(trihidrocarbilsililo)amino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbodiilamino, hidrocarbilmilino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbodiilfosfino, hidrocarbilsulfuro, hidrocarbilo halo-sustituido, 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 hidrocarbilsulfido-sustituido, teniendo dicho grupo R hasta 40 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R⁴ adyacentes se pueden unir entre sí formando un grupo policíclico de anillos condensados;

15

M es titanio;

X es SiR⁶₂, CR⁶₂, SiR⁶₂SiR⁶₂, CR⁶₂CR⁶₂, CR⁶=CR⁶, CR⁶₂SiR⁶₂, BR⁶, BR⁶L" o GeR⁶₂;

20

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 del hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R⁵ o R⁵ junto con Y o Z forman un sistema anular;

25

R⁶, independientemente en cada caso, es hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, -NR⁵₂ y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R⁶ hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R⁶ o R⁶ junto con Z forma un sistema anular;

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

30

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 así un grupo ligando divalente;

x es 1 o 2; y

z es 0, 1 o 2.

35 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.

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;

40

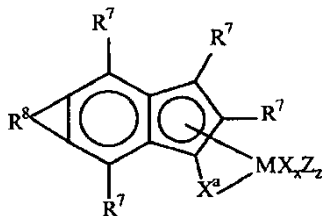
dicloruro de (3-(pirrol-1-il)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,

(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;
 5 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)silanotitanio (II) 1,3-pentadieno;
 dicloruro de (3-(3-N,N-dimetilamino)fenil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,
 (3-(3-N,N-dimetilamino)fenilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 10 (3-(3-N,N-dimetilamino)fenilciclopentadien-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,
 15 (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;
 20 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;
 dicloruro de ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio,
 ((2,3-difenil)-4-(N,N-dimetilamino)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 25 ((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,
 (2,3,4-trifenil-5-metilciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno;
 30 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,
 (2,3-difenil-4-(*n*-butil)ciclopentadien-1-il)dimetil(*t*-butilamido)silanotitanio dimetilo,
 35 (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.

Ejemplos adicionales de complejos metálicos adecuados para uso como catalizadores de polimerización de adición con complejos policíclicos que corresponden a la fórmula:



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

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

15 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 el hidrógeno;

X^a es un resto divalente o un resto que comprende un enlace σ y un par de 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;

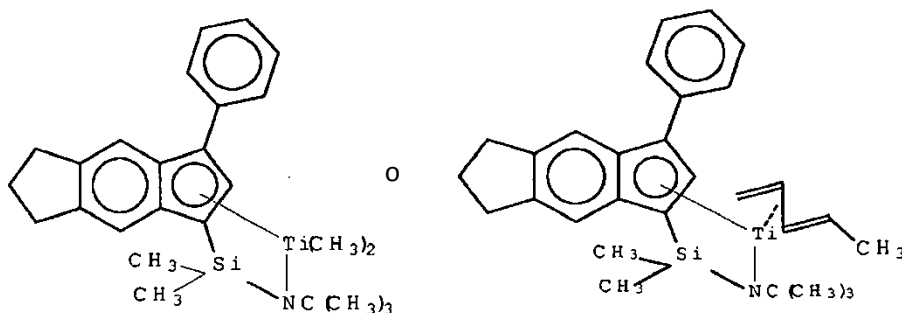
20 X es un grupo ligando aniónico monovalente que tiene hasta 60 átomos, con exclusión de la clase de ligandos que son grupos ligando cíclicos, deslocalizados, unidos mediante enlaces π y opcionalmente dos grupos X conjuntamente forman un grupo ligando divalente;

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

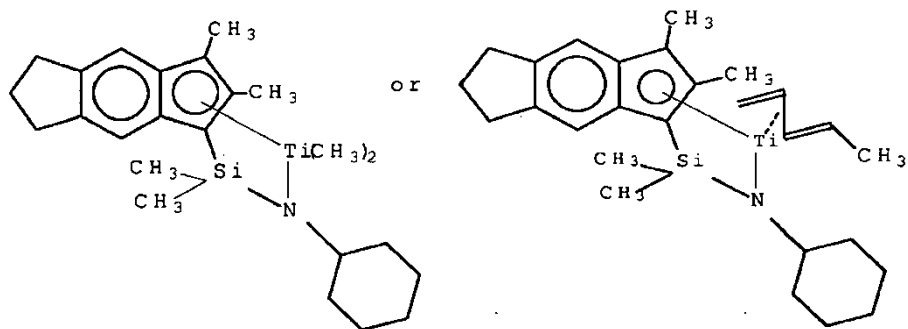
x es 0, 1 o 2; y

z es cero o 1.

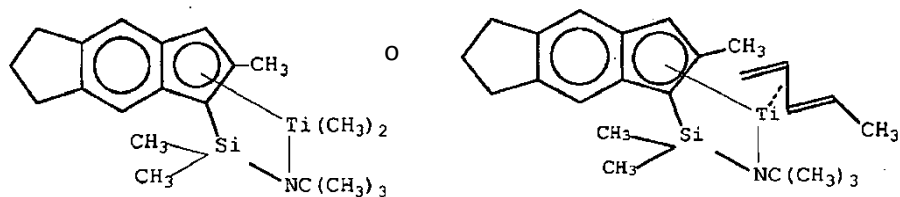
25 Ejemplos preferidos de dichos complejos son complejos de s-indecenilo 3-fenil-sustituidos correspondientes a la fórmula:



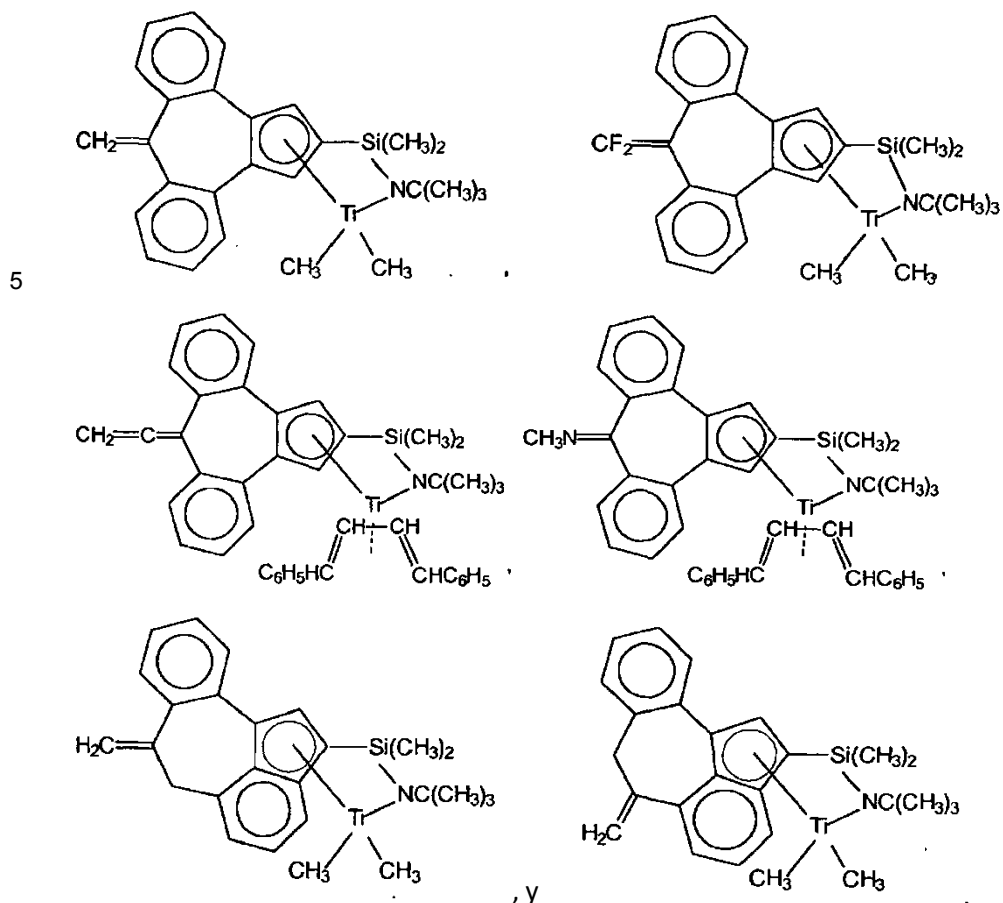
complejos de s-indecenilo 2,3-dimetil-sustituidos correspondientes a las fórmulas:



o complejos de s-indeceno 2-metil-sustituídos correspondientes a las fórmulas:



Los ejemplos adicionales de tales complejos metálicos incluyen los de fórmula:

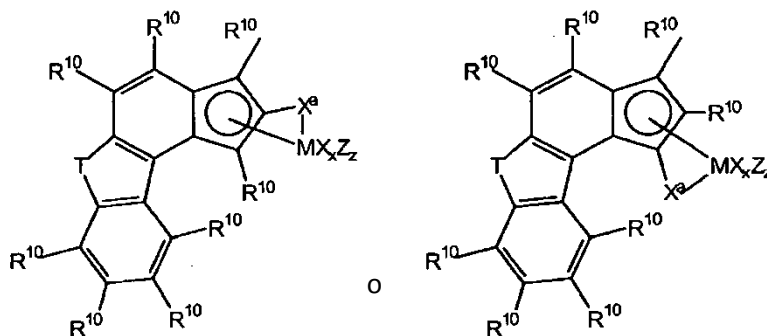


Complejos metálicos específicos incluyen:

- 10
- (8-metilen-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 - (8-metilen-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (II) 1,3-pentadieno,
 - (8-metilen-1,8-dihidrobenzo[e,h]azulen-1-il)-N-(1,1-dimetiletil)dimetilsilanamida titanio (III) 2-(N,N-dimetilamino)bencilo,

- 5
 10
 15
 20
 25
 30
- 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,
 (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,
 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,
 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,
 (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),
 (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.

35 Otros ejemplos ilustrativos de complejos metálicos para usar en procesos de polimerizaciones de adición corresponden a la fórmula:



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

T es $-\text{NR}^9$ - u $-\text{O}-$;

R^9 es hidrocarbilo, sililo, germilo, dihidrocarbiliborilo o halohidrocarbilo o hasta 10 átomos sin contar el hidrógeno;

5 R^{10} , independientemente en cada caso, es hidrógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, germilo, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilsililo, hidrocarbilsililamino, di(hidrocarbilo)amino, hidrocarbilenamino, di(hidrocarbilo)fosfino, hidrocarbilenfosfino, hidrocarbilsulfuro, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilo, hidrocarbilo hidrocarbilo, hidrocarbilo silil-sustituido, hidrocarbilo hidrocarbilsililo, hidrocarbilo hidrocarbilsililamino-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^{10} hasta 40 átomos sin contar los átomos de hidrógeno, y opcionalmente dos o más de los anteriores grupos R^{10} adyacentes pueden formar juntos un derivado divalente formando así un anillo condensado saturado o insaturado;

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

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

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

x es 0, 1, 2 o 3; y

z es 0 o 1.

25 Muy preferiblemente T es $=\text{N}(\text{CH}_3)$, X es halo o hidrocarbilo, x es 2, X' es dimetilsilano, z es 0, y R^{10} en cada caso es hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, dihidrocarbiliborilo, hidrocarbilenamino, hidrocarbilo dihidrocarbiliborilo-sustituido, o grupo hidrocarbilo hidrocarbilenamino-sustituido de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, y opcionalmente dos grupos R^{10} pueden estar unidos juntos.

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

30 (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)benzilo,

35 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),

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

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

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

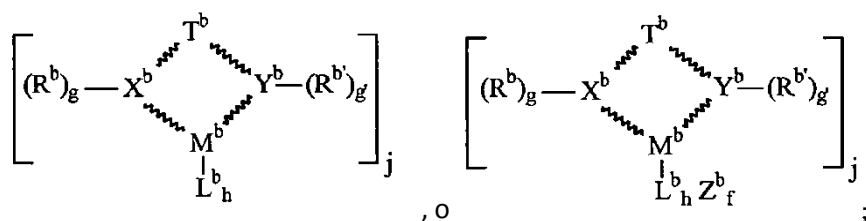
(ciclohexilamido)dimetil-[6,7]benzo-[4,5:2',3'](1-metilisoindol)-(3H)-inden-2-il)silanotitanio (IV) dibencilo,

- (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,
- 5 (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,
- 10 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,
- (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),
- 15 (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,
- 20 (ciclohexilamido)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 (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,
- 25 (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).
- 30 Los complejos metálicos del Grupo 4 ilustrativos que pueden emplearse en la práctica de la presente invención incluyen además:
- (terc-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
- (terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalenil)dimetilsilanotitaniodimetilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dibencilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
- 35 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodilititanio dimetilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -indenil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (III) 2-(dimetilamino)bencilo;
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (III) alilo,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (III) 2,4-dimetilpentadienilo,
- 40 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,

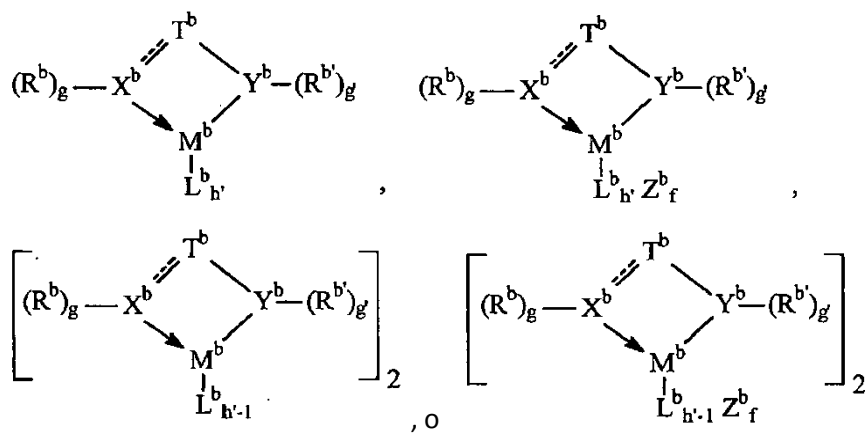
- (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 5 (terc-butilamido) (2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (V) isopreno
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dimetilo
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dibencilo
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 10 (terc-butilamido)(2,3-dimetilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dimetilo,
 (terc-butilamido)(2-metilindenil)dimetilsilanotitanio (IV) dibencilo,
 (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 15 (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2-metil-4-fenilindenil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetil-silanotitanio (IV) 1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (IV) 2,3-dimetil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (IV) isopreno,
 20 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 1,4-dibencil-1,3-butadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 2,4-hexadieno,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)dimetilsilanotitanio (II) 3-metil-1,3-pentadieno,
 (terc-butilamido)(2,4-dimetilpentadien-3-il)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(6,6-dimetilciclohexadienil)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 25 (terc-butilamido)(1,1-dimetil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitanio dimetilo,
 (terc-butilamido)(1,1,2,3-tetrametil-2,3,4,9,10- η -1,4,5,6,7,8-hexahidronaftalen-4-il)dimetilsilanotitanio dimetilo
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)metilfenilsilanotitanio (IV) dimetilo,
 (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)metilfenilsilanotitanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,
 1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etandiilititanio (IV) dimetilo, y
 30 1-(terc-butilamido)-2-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)etandiil- titanio (II) 1,4-difenil-1,3-butadieno,

Otros complejos deslocalizados, con enlace π , especialmente los que contienen otros metales del Grupo 4 por supuesto serán aparentes para los expertos en la materia, y se describen en entre otros lugares las publicaciones: WO 03/78480, WO 03/78483, WO 02/92610, WO 02/02577, US 2003/0004286 y las patentes de EE.UU. 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.

- 35 Otros ejemplos de complejos metálicos que se emplean de forma útil son complejos metálicos de bases de Lewis polivalentes, tales como los compuestos de las fórmulas:



preferiblemente



5 donde T^b es un grupo en puente, que contiene preferiblemente 2 o más átomos distintos del hidrógeno, X^b e Y^b se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en nitrógeno, azufre, oxígeno y fósforo; más preferiblemente, tanto X^b como Y^b son nitrógeno,

10 R^b y $\text{R}^{b'}$, independientemente en cada caso, son hidrógeno o grupos hidrocarbilo (C^{1-50}) que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos o sus derivados inertemente sustituidos. Ejemplos de grupos R^b y $\text{R}^{b'}$ adecuados incluyen grupos alquilo, alquenoilo, arilo, aralquilo, (poli)alquilarilo y cicloalquilo, así como derivados sustituidos con nitrógeno, fósforo, oxígeno y halógeno de los mismos. Ejemplos específicos de grupos R^b y $\text{R}^{b'}$ adecuados incluyen metilo, etilo, isopropilo, octilo, fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-di(isopropil)fenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, pentafluorofenilo, 3,5-trifluorometilfenilo y bencilo;

g es 0 o 1;

15 M^b es un elemento metálico seleccionado de los Grupos 3 a 15 o la serie lantánida de la Tabla Periódica de los Elementos. Preferiblemente, M^b es un metal de los Grupos 3-13, más preferiblemente M^b es un metal de los Grupos 4-10;

20 L^b es un ligando aniónico monovalente, divalente o trivalente que contiene de 1 a 50 átomos sin contar el hidrógeno. Ejemplos de grupos L^b adecuados incluyen haluro; hidruro; hidrocarbilo, hidrocarbiloxi; di(hidrocarbilo)amido, hidrocarbilenamido, di(hidrocarbilo)fosfuro; hidrocarbilsulfuro; hidrocarbiloxi, tri(hidrocarbilo)sililalquilo; y carboxilatos. Los grupos L^b más preferidos son alquilo C_{1-20} , aralquilo C_{7-20} y cloruro;

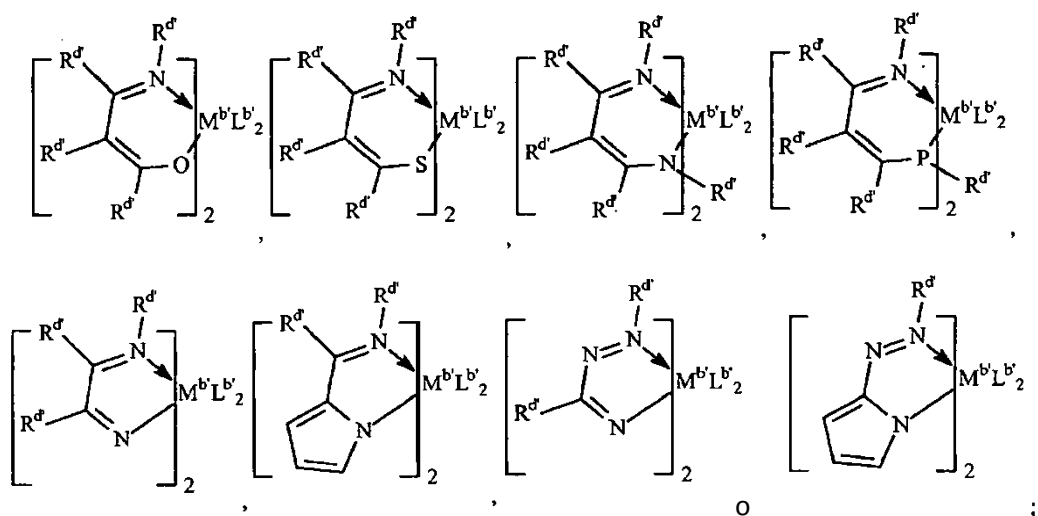
h es un número entero de 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, más preferiblemente de 1 a 3, y j es 1 o 2, con el valor h x j seleccionado para proporcionar equilibrio de carga;

25 Z^b es un grupo ligando neutro coordinado a M^b , y que contiene hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno. Los grupos Z^b preferidos incluyen aminas alifáticas y aromáticas, fosfinas y éteres, alquenos, alcadienos, y derivados sustituidos de forma inerte de los mismos. Los sustituyentes inertes adecuados incluyen grupos halógeno, alcoxí, ariloxi, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, di(hidrocarbilo)amina, tri(hidrocarbilo)sililo y nitrilo. Los grupos Z^b preferidos incluyen trifenilfosfina, tetrahidrofurano, piridina y 1,4-difenilbutadieno;

30 f es un número entero de 1 a 3;

dos o tres de T^b , R^b y $\text{R}^{b'}$ 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;



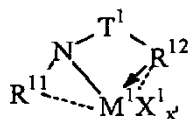
5 en donde R^d , en cada caso, se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupos hidrocarbilo C_{1-50} que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, o derivados sustituidos de forma inerte de los mismos, o incluso opcionalmente, dos grupos R^d adyacentes pueden formar juntos un grupo en 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 sin contar el hidrógeno, preferiblemente haluro o hidrocarbilo, o dos grupos L^b son juntos un grupo ligando divalente o neutro, preferiblemente un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo o dieno, C_{2-50} .

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



15 en donde:

R^{11} se selecciona de alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo y derivados sustituidos de forma inerte de los mismos que contienen de 1 a 30 átomos sin contar el hidrógeno o un derivado divalente de los mismos;

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

R^{12} es un grupo heteroarilo C_{5-20} que contiene funcionalidad de base de Lewis, especialmente un grupo piridin-2-ilo o piridin-2-ilo sustituido o un derivado divalente de los mismos;

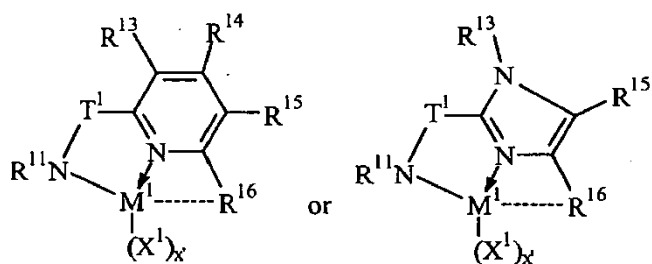
25 M^1 es un metal del Grupo 4, preferiblemente circonio o hafnio;

X^1 es un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico;

x' es un número de 0 a 5 que indica el número de dichos grupos X^1 ; y

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

30 Los complejos preferidos son aquellos en donde 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^{12} . Además, la donación de electrones desde la funcionalidad de base de Lewis, preferiblemente un par de electrones, proporciona estabilidad adicional al centro metálico. Complejos metálicos preferidos corresponden a la fórmula:



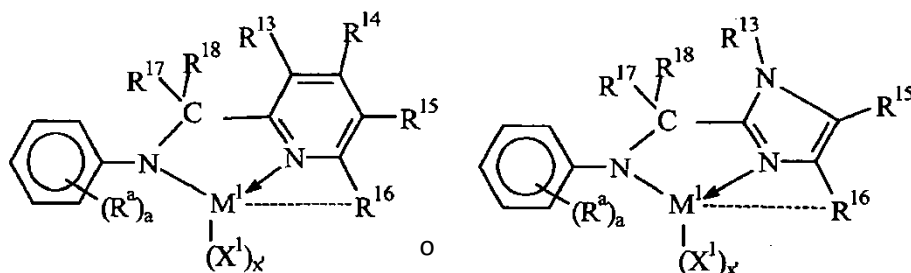
en donde:

M^1 , X^1 , x , R^{11} y T^1 son tales como se definen anteriormente,

5 R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son hidrógeno, halo o un grupo alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, heterocicloalquilo, arilo o sililo, de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o grupos R^{13} , R^{14} , R^{15} o R^{16} adyacentes pueden unirse juntos formando así derivados de anillos condensados, y

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:



10

en donde:

M^1 , X^1 y x son como se definen anteriormente,

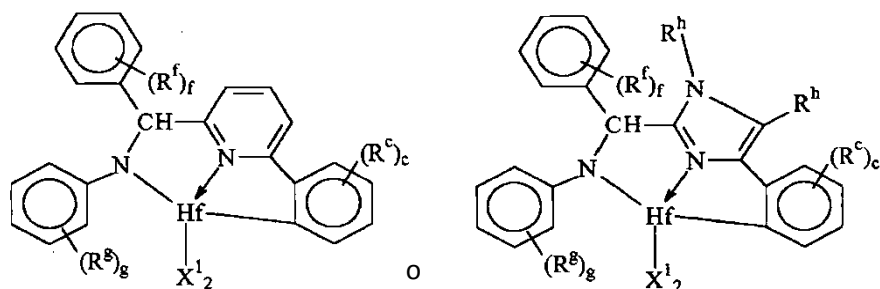
R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} son como se definen anteriormente, preferiblemente R^{13} , R^{14} y R^{15} son hidrógeno, o alquilo C_{1-4} , y R^{16} es arilo C_{6-20} , lo más preferiblemente naftalenilo;

15 R^a , independientemente en cada caso, es alquilo C_{1-4} , y a es 1-5, lo más preferiblemente R^a en dos posiciones orto respecto al nitrógeno es isopropilo o *t*-butilo;

R^{17} y R^{18} , independientemente en cada caso, son hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo C_{1-20} o arilo, lo más preferiblemente uno de R^{17} y R^{18} es hidrógeno y el otro es un grupo arilo C_{6-20} , especialmente 2-isopropilo, fenilo o un grupo arilo policíclico condensado, lo más preferiblemente un grupo antracenoilo, y

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

Otros complejos metálicos altamente preferidos corresponden a la fórmula:

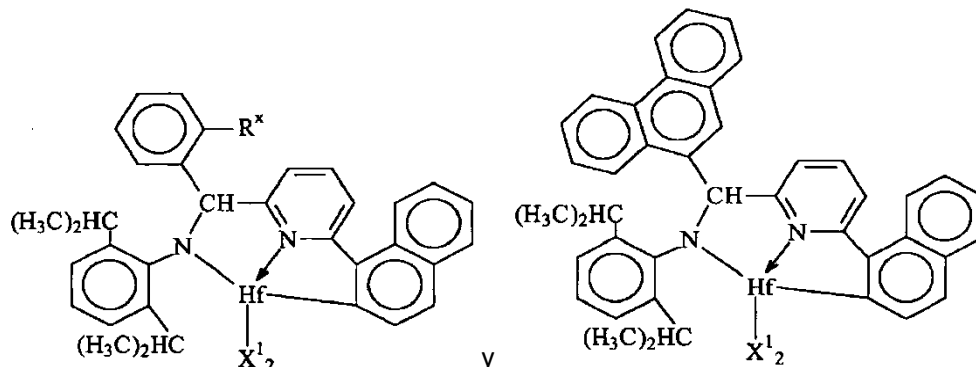


25 donde X^1 en cada caso es haluro, N,N-dimetilamido, o alquilo C_{1-4} , y preferiblemente en cada caso X^1 es metilo;

R^c, R^f y R^g independientemente en cada caso son halógeno, alquilo(C₁-C₂₀), o arilo(C₆-C₂₀), o dos grupos adyacentes R^c, R^f o R^g están unidos conjuntamente entre ellos formando así un anillo, c es un número entero de 1 a 4, y f y g, independientemente son números enteros de 1-5; y

R^h es, independientemente en cada caso, hidrógeno o alquilo(C₁-C₆);

5 Ejemplos adicionales de complejos metálicos son complejos de las fórmulas siguientes:



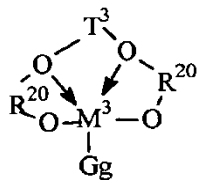
en donde R^x es alquilo C₁₋₄ o cicloalquilo, preferiblemente metilo, isopropilo, *t*-butilo o ciclohexilo; y X¹ en cada caso es haluro, N,N-dimetilamido, o alquilo C₁₋₄, preferiblemente metilo.

Ejemplos de tales complejos metálicos incluyen:

- 10 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(*o*-tolil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(*o*-tolil)(α -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)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio;
- 15 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(2-isopropilfenil)(α -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)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio;
- 20 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio dimetilo;
 [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio di(N,N-dimetilamido);
 dicloruro de [N-(2,6-di(1-metiletil)fenil)amido)(fenantren-5-il)(α -naftalen-2-diil(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio;
- 25 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalendiil- κ -C²)-2-piridinmetanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]]hafnio dimetilo,
 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalenil- κ -C²)-2-piridinmetanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]]hafnio di(*n*-butilo);
- 30 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalendiil- κ -C²)-2-piridinmetanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]]hafnio dimetilo,
 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalenil- κ -C²)-2-piridinmetanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]]hafnio di(*n*-butilo);
 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- κ -C⁴)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]]hafnio dimetilo,
 [N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- κ -C⁴)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]]hafnio di(*n*-butilo),
 [N-[2,4,6-tris(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-di(1-metiletil)fenil]-5-(2-etilbenzofuran-3-il- κ -C⁴)-2-(N'-metil)imidazol-2-il)metanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]]hafnio di(metilo), y

[N-[2,4,6-tris(1-metiletil)fenil]- α -[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-6-(1,2-naftalenil- κ -C²)-2-piridinmetanaminato (2-)- κ N¹, κ N²]hafnio di(*n*-butilo).

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



5

donde:

R²⁰ es un grupo aromático o aromático sustituido de forma inerte que contiene de 5 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o un derivado polivalente de los mismos;

10

T³ es un grupo hidrocarbilo o silano que tiene de 1 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, o un derivado sustituido de forma inerte de los mismos;

M³ es un metal del Grupo 4, preferiblemente zirconio o hafnio;

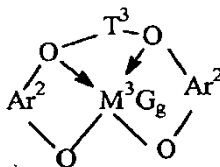
G es un grupo de ligando aniónico, neutro o dianiónico; preferiblemente un grupo haluro, hidrocarbilo o hidrocarbílamo que tiene hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno;

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

15

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

Preferentemente, tales complejos corresponden a la fórmula:



en donde:

20

T³ es un grupo en puente divalente de 2 a 20 átomos sin contar el hidrógeno, preferiblemente un grupo alqueno C₃₋₆ sustituido o no sustituido; y

Ar² independientemente en cada caso es un grupo arileno o un grupo arileno sustituido con alquilo o arilo de 6 a 20 átomos sin contar el hidrógeno;

M³ es un metal del Grupo 4, preferiblemente hafnio o zirconio;

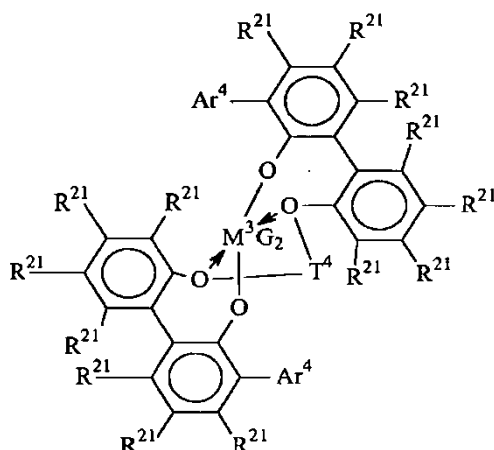
25

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

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

las interacciones dadoras de electrones están representadas por flechas.

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



donde M³ es Hf o Zr;

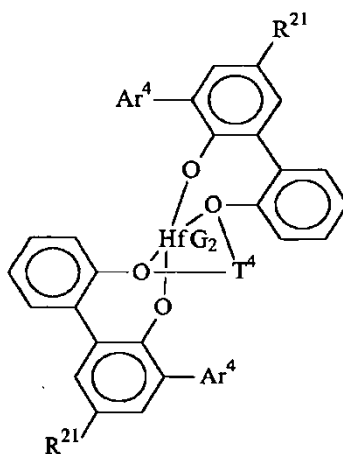
Ar⁴ es arilo C₆₋₂₀ o derivados sustituidos de forma inerte de los mismos, especialmente 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo, o antracén-5-ilo, y

5 T⁴, independientemente en cada caso, comprende un grupo alquileo C₃₋₆, un grupo cicloalquileo C₃₋₆, o uno de sus derivados inertemente sustituido;

R²¹, independientemente en cada caso, es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, o trihidrocarbilsililhidrocarbilo de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno; y

10 G, independientemente en cada caso, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos G juntos son un derivado divalente de los anteriores grupos hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo.

Se prefieren especialmente compuestos de la fórmula:



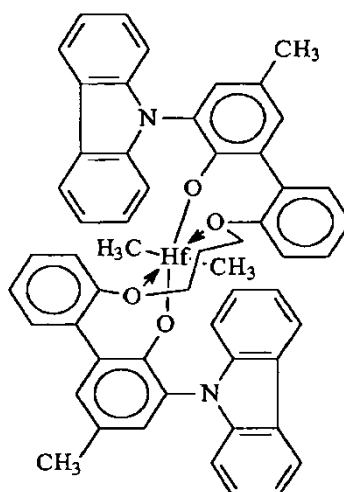
en donde Ar⁴ es 3,5-di(isopropil)fenilo, 3,5-di(isobutil)fenilo, dibenzo-1H-pirrol-1-ilo o antracén-5-ilo,

15 R²¹ es hidrógeno, halo o alquilo C₁₋₄, especialmente metilo,

T⁴ es propan-1,3-diilo o butan-1,4-diilo, y

G es cloro, metilo o bencilo.

Un complejo metálico muy preferido de la fórmula anterior es:



Los anteriores complejos de bases de Lewis polivalentes se preparan convenientemente por metalación estándar y procedimientos de intercambio de ligandos que implica 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 de amida e hidrocarbilación partiendo de la correspondiente tetraamida de metal del Grupo 4 y un agente hidrocarbilante, tal como trimetilaluminio. También pueden usarse otras técnicas. Estos complejos se conocen de las descripciones de, entre otras, las patentes de EE.UU. 6.320.005, 6.103.657, los documentos WO 02/38628, WO 03/40195 y US 04/0220050.

Cocatalizadores para la Síntesis de Reactivos Poliméricos con Segmentos Duros Insaturado

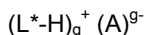
Generalmente, los anteriores complejos metálicos se hacen activos para polimerización olefínica por contacto con un cocatalizador de activación. Cocatalizadores adecuados incluyen los compuestos conocidos previamente en la técnica para usar con complejos para polimerización olefínica de metales del Grupo 4. Ejemplos de co-catalizadores de activación adecuados incluyen ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo (C_1-C_{30}), 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. Los cocatalizadores de activación y técnicas de activación anteriores se han mostrado previamente con respecto a diferentes complejos metálicos para polimerizaciones de olefina 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 trialquilaluminio 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 compuestos formadores de cationes adecuados 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^- no coordinante compatible. Como se usa en esta memoria, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que o bien no se coordina con el complejo precursor que contiene el metal del Grupo 4 y el derivado catalítico derivado de él; o bien que solo se coordina débilmente con dichos complejos, permaneciendo así 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.

5 Son aniones preferidos los que contienen un solo complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide portador de carga cuyo anión 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 olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, pero no se limitan a ellos, aluminio, oro y platino. Los metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan 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 son, por supuesto, bien conocidos, y muchos, particularmente los compuestos que contienen un solo átomo de boro en la parte aniónica, están disponibles comercialmente.

10 Preferiblemente, tales cocatalizadores se pueden representar por la siguiente fórmula general:



en donde:

L* es una base de Lewis neutra;

(L*-H)⁺ es un ácido de Bronsted conjugado de L*;

15 A^{g-} es un anión compatible no coordinante que tiene una carga g-, y

g es un número entero de 1 a 3.

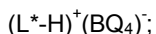
Más preferiblemente A^{g-} corresponde a la fórmula: [M'Q₄]⁻;

en donde:

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

20 Q, independientemente en cada caso, se selecciona entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, y radicales hidrocarbilo halo-sustituídos, hidrocarbiloxi halo-sustituídos y sililhidrocarbilo halo-sustituídos (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.

25 En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A⁻. Los cocatalizadores de activación que comprenden boro, que son particularmente útiles en polimerizaciones por adición, se pueden representar por la siguiente fórmula general:



30 en donde:

L* es como se define anteriormente;

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

35 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 es hidrocarbilo.

Sales de bases de Lewis preferidas son sales de amonio, más preferiblemente sales de trialkilamonio que contienen uno o más grupos alquilo C₁₂₋₄₀. Lo más preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo.

40 Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de compuestos de boro que pueden usarse como un cocatalizador de activación en polimerizaciones por adición son

Sales de amonio trisustituídas tales como:

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilamonio,

tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio,

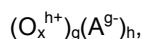
tetrakis(pentafluorofenil)borato de tripropilamonio,

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

- tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(sec-butil)amonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 n-butiltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;
 benciltris(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio,
 5 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;
 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,
 10 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dimetiloctadecilamonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecilamonio,
 sales de dialquilamonio tales como:
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(i-propil)amonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio,
 15 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiloctadecilamonio, y
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de dioctadecilamonio;
 sales de fosfonio trisustituido tales como:
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de metildioctadecilfosfonio, y
 20 tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)fosfonio;
 sales de oxonio disustituido tales como:
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de difeniloxonio,
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(o-tolil)oxonio; y
 tetrakis(pentafluorofenil)borato de di(octadecil)oxonio;
 25 sales de sulfonio disustituidas tales como:
 tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)sulfonio, y tetrakis(pentafluorofenil) borato de metilcotadecilsulfonio.

30 Cationes (L^{*}-H)⁺ preferidos son cationes de metildioctadecilamonio, cationes de dimetiloctadecilamonio y cationes de amonio derivados de mezclas de trialquilaminas que contienen uno o 2 grupos alquilo C₁₄₋₁₈. Un ejemplo particularmente preferido del último compuesto está basado en una amina de cadena larga disponible comercialmente y se denomina: tetrakis(pentafluorofenil)borato de bis-(alquilo sebáceo hidrogenado)metilamonio.

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:



35 en donde:

Ox^{h+} es un agente oxidante catiónico que tiene una carga de h+;

h es un número entero de 1 a 3; y

A^{g-} y g son como se definen anteriormente.

Los ejemplos de agentes oxidantes catiónicos incluyen: ferrocenio, ferrocenio sustituido con hidrocarbilo, Ag^+ o Pb^{+2} . Realizaciones preferidas de A^+ son aquellos aniones definidos anteriormente con respecto a los cocatalizadores activadores que contienen ácidos de Bronsted, especialmente tetrakis(pentafluorofenil)borato.

Otro cocatalizador activador, 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:

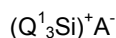


en donde:

$[C]^+$ es un ion carbenio C_{1-20} ; y

A^- es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de -1. Un ion carbenio preferido es el catión tritilo, que es trifenilmetilio.

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



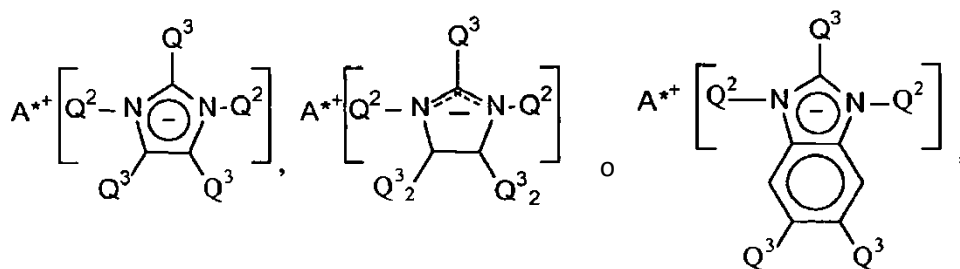
en donde:

Q^1 es hidrocarbilo C_{1-10} y A^- es tal como se define anteriormente.

Cocatalizadores activadores de sales de sililio preferidos son tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trietilsililio y aductos sustituidos con éter de los mismos. Las sales de sililio se han descrito anteriormente de forma genérica 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 sililio anteriores como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describe en el documento US-A-5.625.087.

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

Una clase de cocatalizadores que comprenden aniones no coordinantes referida genéricamente como aniones expandidos, descrita adicionalmente en la patente de EE.UU. 6.395.671, se puede emplear adecuadamente para las polimerizaciones de olefina. Generalmente, estos cocatalizadores (ilustrados por aquellos que tienen aniones imidazolida, imidazolida sustituida, imidazolinida, imidazolinida sustituida, bencimidazolida o bencimidazolida sustituida) pueden representarse como sigue:



en donde:

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

Q^3 , independientemente en cada caso, es hidrógeno o un grupo halógeno, hidrocarbilo, halocarbilo, halohidrocarbilo, sililhidrocarbilo, o sililo (incluyendo mono-, di- y tri-hidrocarbilo-sililo) de hasta 30 átomos sin contar hidrógenos, preferiblemente alquilo (C_1-C_{20}), y

Q^2 es tris(pentafluorofenil)borano o tris(pentafluorofenil)aluminio.

Entre los ejemplos de estos activadores catalíticos se incluyen sales de trihidrocarbiloamonio, especialmente sales metildi(alquil(grupo alquilo que tiene de 14 a 20 átomos de carbono))amónicas de:

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

Otros activadores incluyen los descritos en la publicación PCT WO 98/07515 tales como tris(2,2',2"-nonafluorobifenil)fluoroaluminato. La combinaciones de activadores también son adecuadas, por ejemplo alumoxanos y activadores ionizantes en combinaciones, véase por ejemplo, el documento EP-A-0 573120, las publicaciones PCT WO 94/07928 y WO 95/14044 y las patentes de EE.UU. 5.153.157 y 5.453.410. El documento WO 98/09996 describe compuestos activantes catalizadores con percloratos, periodatos y iodatos, que incluyen sus hidratos. El documento WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. El documento WO 03/10171 describe activadores catalizadores que son aductos de ácidos de Bronsted con ácidos de Lewis. Otros activadores o métodos para activar un compuesto catalítico se describen por ejemplo en las patentes estadounidenses US 5.849.852, 5.859, 653, 5.869.723, en el documento EP-A-615981 y en la publicación PCT 98/32775.

Como se ha mencionado previamente, los cocatalizadores activadores adecuados incluyen alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, 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 carbonos en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, y lo más especialmente alumoxanos modificados con tris(pentafluorofenil)borano. Tales cocatalizadores están previamente descritos en los documentos USP 6.214.760, 6.160.146, 6.140.521, y 6.696.379.

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. Cuando se usa alumoxano por sí solo como un cocatalizador de activación, se puede usar en cantidad inferior (<100:1) a la de la literatura catalítica predominante, que generalmente es al menos 100 veces la cantidad de complejo metálico sobre 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 activantes restantes se usan en general en una cantidad aproximadamente equimolar con el complejo metálico.

PREPARACIÓN DE ELASTÓMERO DE DIENO

5 Las condiciones de polimerización de adición anteriores se pueden emplear para la preparación de elastómeros basados en dieno adecuados usados en la presente metátesis cruzada, especialmente cuando se desean niveles reducidos de insaturación y/o niveles bajos de insaturación de vinilo (colgante) debida a la 1,2-adición en los elastómeros resultantes. Para tales polímeros, se prefiere la copolimerización del dieno con etileno u olefina similar en condiciones de polimerización de coordinación. Además, las condiciones de polimerización aniónica son aceptables para uso, especialmente cuando no se emplea comonómero de olefina copolimerizable. Para la polimerización de los monómeros de dieno que contienen grupos polares y para las homopolimerizaciones de dieno conjugado, también se pueden usar las condiciones de la polimerización por radicales libres.

15 El nivel de insaturación en el polímero de dieno (y por tanto la longitud del segmento polimérico producido en el producto de la metátesis) se puede controlar mediante hidrogenación u otra técnica adecuada bien conocida por el experto en la materia. Alternativamente, se puede emplear una olefina, tal como etileno, o una olefina cíclica tal como un cicloocteno durante la metátesis para disminuir o aumentar el peso molecular de los productos de la metátesis.

CONDICIONES DE METATESIS

20 Una vez preparados, los polímeros insaturados se ponen en contacto con el catalizador de metátesis bajo las condiciones que causan escisión olefínica y reestructuración de los productos de escisión. Las diversas composiciones catalíticas que se han encontrado eficaces para favorecer reacciones de metátesis olefínica o polimerizaciones de apertura de anillo de monómeros alicíclicos insaturados son también composiciones catalíticas eficaces para favorecer el procedimiento de la presente invención. Las composiciones catalíticas pueden ser heterogéneas u homogéneas, teniéndose con 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.

25 Los ejemplos de composiciones catalíticas adecuadas incluyen derivados orgánicos o 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 estado sólido, el catalizador o sus componentes individuales pueden estar soportados sobre la superficie de un vehículo o soporte inerte, tal como un óxido metálico, óxido metaloide, carburo metálico, boruro metálico, nitruro metálico, zeolita o arcilla, de gran superficie específica. Los compuestos preferidos incluyen compuestos o complejos de rutenio, molibdeno o wolframio, especialmente haluros, oxihaluros, wolframatos de tetraamonio orgánico, molibdatos de tetraamonio orgánico, sus derivados de bases de Lewis, y mezclas de los anteriores.

35 Los ejemplos de adecuadas composiciones catalíticas homogéneas usadas en la práctica de esta invención incluyen las descritas anteriormente en el documento USP 4.010.224, especialmente composiciones que comprenden: (A) al menos un compuesto organometálico en el que 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 en el que 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 base de Lewis. Los ejemplos de los últimos compuestos incluyen éteres, ésteres de ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos, carbonatos, nitrilos, alcoholes, tioles, agua, y sus mezclas.

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

45 Los ejemplos representativos de compuestos organometálicos útiles como componente catalítico (A) son compuestos organoaluminicos que tienen al menos un enlace aluminio-a-carbono. Representativos de tales compuestos son compuestos de tri-hidrocarbilo(C₁-C₁₀)aluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-*n*-propilaluminio, tri-*n*-butilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio, tritolilaluminio, tribencilaluminio, y trifenilaluminio; haluros de aluminio orgánico 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 toлилaluminio, dibromuro de bencilaluminio, diyoduro de fenilaluminio, diyoduro de toлилaluminio, diyoduro de bencilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de ditolilaluminio, y bromuro de dibencilaluminio; compuestos de hidruros organoaluminicos tales como hidruro de difenilaluminio y dihidruro de fenilaluminio; y mezclas de los anteriores.

Otros compuestos organometálicos adecuados son compuestos de metales alcalinos tales como etil-litio, *n*-butil-litio, *t*-butil-litio, amil-sodio, butil-potasio, fenilpotasio, fenil-sodium, fenil-litio, tetrabutil-litio-aluminio, tetraetil-litio-aluminio,

5 cloruro de trietil-litio-aluminio, y tetraetil-sodio-aluminio; compuestos de metales alcalinotérreos tales como difenilmagnesio, dietilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, cloruro de fenilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de butilcalcio, y dietilbario; 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 anteriores compuestos. Compuestos preferidos para usar como componente (A) son los trialquilaluminios, haluros de dialquilaluminio, dihaluros de alquilaluminio y sesquihaluros de aluminio, que contienen hasta 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo.

10 Derivados adecuados de molibdeno y wolframio 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. También se pueden usar mezclas de estos compuestos. Se prefieren especialmente los haluros de wolframio y molibdeno, representativos de los cuales son hexacloruro de wolframio y pentacloruro de molibdeno.

20 Los 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 del oxígeno y azufre y donde R es hidrógeno, o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene hasta 20 átomos de carbono en total, y donde el(los) sustituyente(s) en el grupo hidrocarbilo se selecciona(n) del grupo consistente en hidroxilo, tio, hidrocarbilo, hidrocarbilo, oxi- y sulfuro-. Los ejemplos incluyen agua, sulfuro de hidrógeno, alcanos (alcoholes alifáticos saturados), alcoholes aromáticos, mercaptanos, peróxidos de hidrocarbilo, polialcoholes, polimercaptanos, hidroximercaptanos, éteres alcanólicos (éteres alifáticos saturados), tioéteres alcanólicos (tioéteres alifáticos saturados), mercaptoéteres y mercaptotioéteres. Los 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 alílico, alcohol 1,1,-dimetilbencílico, fenol, *terc*-butil-catecol, cresol, alfa- y beta-naftol; mercaptanos tales como metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil-, amil- o alilmercaptano, tiofenol, 4-metiltiofenol, o 4-mercaptofenol; hidroperóxidos, tales como hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de *terc*-butilo; hidrosulfuros tales como hidrosulfuro de cumilo, e hidrosulfuro de *s*-butilo; polialcoholes, tales como etilenglicol, glicerol, poli(etilenglicol), catecol, resorcinol, hidroquinona, pirogalol; polimercaptanos, tales como 1,3-propanoditio, 1,4-ditiobenceno; e hidroximercaptanos, tales como 1-hidroxio-2-tioetano o 1-hidroxio-4-tiobenceno.

La cantidad de componente (C) usada en la composición catalítica anterior se ajusta para controlar la actividad de la composición catalítica. Generalmente la composición catalítica presenta mayor actividad cuando la cantidad de componente (C) usada es relativamente pequeña, incluso nada.

35 Generalmente las cantidades de los respectivos componentes catalíticos se ajustan para estar dentro de una relación molar de (B)/(C) variable 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 más preferidas de (B)/(C) son de 0,5/1 a 5/1 y (A)/(B) de 0,5/1 a 8/1. Relaciones aún más preferidas de (B)/(C) son de 1/1 a 2/1 y (A)/(B) son de 0,75/1 a 5/1.

40 Las composiciones catalíticas anteriores se pueden preparar mezclando los componentes por técnicas conocidas, ya sea antes de la combinación con el polímero que contiene olefina o "in situ". Mediante el método "preformado" los componentes catalíticos se mezclan conjuntamente antes de exponer cualquiera de los componentes catalíticos al polímero que contiene olefina a usar en el procedimiento de esta invención. En el método "in situ" los componentes catalíticos se añaden por separado a la mezcla de reacción que contiene el polímero insaturado a someter a metátesis. Los componentes catalíticos se pueden mezclar ya sea como compuestos puros o como suspensiones o disoluciones en líquidos que no afectan adversamente a la actividad catalítica de la reacción de metátesis olefínica. Representantes de tales líquidos son hidrocarburos saturados tales como hexano, pentano, benceno, tolueno o sus mezclas.

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

- 50 1. 1. adición simultánea de componentes (A), (B) y (C);
2. 2. adición secuencial de componentes (A), (B) y (C) en cualquier orden;
3. 3. poner en contacto dos componentes cualesquiera, opcionalmente con recuperación o purificación del producto de reacción, seguido por adición del producto binario al componente restante; o
- 55 4. 4. poner en contacto mezclas de dos componentes cualesquiera, con subsiguiente contacto de las mezclas binarias o productos de reacción resultantes, sean purificados o no.

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 toilaluminio, dibromuro de bencilaluminio, diyoduro de fenilaluminio, diyoduro de toilaluminio, diyoduro de bencilaluminio, cloruro de difenilaluminio, cloruro de ditolilaluminio, bromuro de dibencilaluminio, y mezclas de los anteriores.

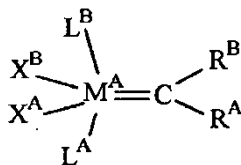
Los derivados de wolframio preferidos incluyen haluros, sulfatos, fosfatos, nitratos y carboxilatos de wolframio en el estado de oxidación de +4 ó +6, preferiblemente hexacloruro de wolframio, hexabromuro de wolframio, hexayoduro de wolframio, hexafluoruro de wolframio, difosfato de wolframio, hexanitrate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

La relación molar entre los dos componentes catalíticos de 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. Los componentes catalíticos se pueden hacer reaccionar conjuntamente como compuestos puros o en disoluciones o suspensiones en líquidos alifáticos o aromáticos inertes. Representativos de tales líquidos son pentano, hexano, benceno y tolueno.

Una tercera composición catalítica que es eficaz en favorecer 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 los 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 oxicluros de wolframio. Opcionalmente un compuesto organometálico puede estar presente en la composición catalítica como una ayuda en la inhibición de formación de gel y con el fin de aumentar las velocidades de polimerización a niveles catalíticos 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 dialquil- y diaril-cinc, teniendo dicho grupo alquilo, arilo o alcarilo hasta 10 átomos de carbono.

Otras clases de catalizadores que son eficaces en favorecer las polimerizaciones de esta invención son las descritas en el documento 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 tetraalquilestaño, trialquilaluminio y haluros de dialquilaluminio, que contienen hasta 10 átomos de carbono 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 uso 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 anteriores catalizadores de metátesis incluyen complejos carbénicos 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:



en donde:

M^A es rutenio u osmio;

X^A y X^B son ligandos aniónicos iguales o diferentes, preferiblemente cloruro;

L^A es un ligando dador de electrones neutro;

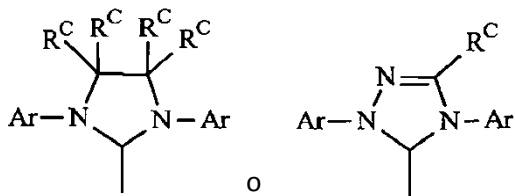
L^B es un ligando dador de electrones neutro o un carbeno heterocíclico que contiene nitrógeno; y

R^A y R^B son independientemente en cada caso hidrógeno, o un grupo alquilo, alqueno, alquinilo, arilo, carboxilato, alcoxi, alquenoiloxi, alquiniloxi, ariloxi, alcocarbonilo, alquiltio, alquilsulfonilo, alquilsulfino, o sililo, de hasta 20 átomos sin contar hidrógenos, un derivado suyo 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, cetar, boronato, ciano, cianohidrina, hidrazina, oxima, hidrazida, enamina, sulfona, sulfuro, sulfenilo, o halógeno.

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

5



donde Ar independientemente en cada caso es un grupo arilo, especialmente fenilo o 2,4,6-trimetilfenilo, y R^C independientemente en cada caso es hidrógeno o un grupo ligando aniónico o múltiples grupos R^C pueden formar colectivamente uno o más anillos que están fusionados (condensados) con el anillo imidazólico.

- 10 La inclusión de un ligando imidazolidinilo o triazolilo en los catalizadores de rutenio u osmio anteriormente descritos mejora las propiedades de los complejos en los procedimientos de metátesis olefínica. En particular, los catalizadores mantienen la tolerancia general de los grupos funcionales hacia las olefinas de los complejos de rutenio-fosfina aunque tienen actividad más intensa de metátesis comparable a composiciones ternarias de sales de wolframio y molibdeno. Tales catalizadores (denominados catalizadores de Grubbs II) se desean particularmente
15 para metátesis de polímeros que contienen grupos polares.

Las condiciones de operación que se usan en el procedimiento de esta invención pueden variar. Las reacciones se pueden realizar convenientemente en forma líquida, incluyendo en un fundido, p incluso en la fase sólida, tal como el sistema de despolimerización superficial previamente descrito. Así, cuando un material polimérico se emplea en cualquier reacción particular, es posible llevar a cabo la reacción en disolución, en un fundido o como un sólido
20 "hinchado", empleando disolvente para rellenar la matriz polimérica y/o disolver parcialmente el polímero o los productos de reacción despolimerizados de la metátesis. Los disolventes que se pueden usar cuando se usan condiciones de disolución incluyen cualquier líquido inerte que disuelve o hincha los polímeros usados. Disolventes convenientes son hidrocarburos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos que no inhiben o interfieren por sí mismos con la reacción de metátesis, tales como pentano, hexano, benceno, tolueno, y ciclohexano. Cuando uno o más
25 compuestos olefínicos reaccionantes es un líquido, la reacción se puede realizar en masa, es decir, en ausencia de un disolvente añadido por separado.

Una pequeña cantidad de etileno puede estar incluida en la mezcla de reacción, como se conoce en la técnica, para reducir el peso molecular de uno o más de los monómeros etilénicamente insaturados antes de la metátesis. Generalmente la cantidad de etileno usada es de 0,5 a 10 moles, preferiblemente de 0,5 a 2 moles, por mol de catalizador de metátesis.
30

La cantidad de catalizador de metátesis usado en las reacciones de esta invención se puede hacer variar sobre amplias concentraciones y no se ha encontrado que sea crítica. La cantidad óptima de composición de catalizador empleada depende de un número de factores tales como la temperatura, pureza de los reactivos y el tiempo de reacción deseados. El catalizador se usa idealmente en una cantidad (basada en el peso del componente de metal de transición) de 0,01 a 1 por ciento basado en el peso de polímero insaturado.
35

Las condiciones del procedimiento de metátesis pueden variar ampliamente sobre cualesquiera de las condiciones factibles adecuadas para preparar las composiciones poliméricas de esta invención. Es generalmente 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 polimérica pura, la temperatura del procedimiento puede variar ampliamente desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 350°C, dependiendo de las temperaturas de descomposición como se ha señalado más arriba. Generalmente se prefiere una temperatura de aproximadamente 20°C a 50°C por encima de la temperatura de transición de la masa fundida o vidrio poliméricos. Cuando la metátesis se realiza con los polímeros reaccionantes disueltos en un diluyente o disolvente líquido, la temperatura puede variar típicamente desde 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 proceso de aproximadamente 1 atmósfera es adecuada, pero se pueden emplear si se desea presiones mayores y menores. Los procesos de metátesis alcanzan un equilibrio, de ese modo la conversión de los polímeros reactivos es típicamente incompleta. Se pueden tomar muestras de la mezcla de reacción y analizarse mediante CRYSTAF o ATREF, por ejemplo, para determinar cuándo se alcanza el equilibrio de conversión. La reacción de metátesis se puede detener en cualquier momento antes de alcanzarse la conversión de equilibrio para obtener distribuciones diferentes de polímeros producto.
40
45
50

Una vez que la metátesis se ha producido hasta la extensión deseada, el catalizador se puede inactivar, y si se desea, el polímero resultante se puede hidrogenar para eliminar la instauración residual. Los métodos adecuados de inactivación del catalizador de metátesis incluyen reacción con agua; un alcohol; un ácido carboxílico, o una sal metálica o éster derivados del mismo; 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. Los 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.

Ejemplos

Se entiende que la presente invención es factible en ausencia de cualquier componente que no se ha descrito específicamente y se puede combinar con cualquier otra reacción o procedimiento adecuados en un diseño de sistemas multietapa. Los siguientes ejemplos se dan como ilustración adicional de la invención y no deben interpretarse como limitativos. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se expresan en una base ponderal.

En los ejemplos a continuación en la presente memoria, el término "Catalizador II de Grubbs" se refiere a un catalizador de metátesis que consiste en benciliden[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dichloro (triciclohexilfosfina)rutenio.

Todas las reacciones de metátesis se realizan en una atmósfera inerte de gas nitrógeno.

Polímeros Reactivos Insaturados

En las preparaciones siguientes, el nivel de insaturación del polímero reactivo se calcula a partir de datos espectrales NMR de ^1H .

Polibutadieno (PBD) (2 por ciento 1,2-vinilo, 98 por ciento cis 1,4-polimerización, Mw aproximado= 250.000 g/mol, disponible de Scientific Polymer Products). Contenido de carbono etilénico = 42 por ciento.

El Polibutadieno Hidrogenado (HPBD) PBD está parcialmente sustancialmente hidrogenado según el procedimiento descrito en J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1992, 30, 397-408. según esto, se prepara una disolución al 2 por ciento mediante la disolución de PBD en o-xileno y el calentamiento a 95 °C seguido de la adición de p-toluenosulfonil hidrazida (TSH) y tri(n-propil)amina TPA (1,1 moles por mol de insaturación para ambos TSH y TPA). Después de reflujo durante 4 horas, la disolución se enfría a temperatura ambiente y se hace precipitar por adición de metanol. El sólido filtrado seco se vuelve a precipitar disolviéndolo en tolueno templado y añadiendo metanol. El nivel de hidrogenación es de 90 por ciento determinado por análisis espectrográfico de NMR ^1H . El nivel de insaturación es 5,5 por ciento en mol. Tm = 109 °C.

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

Copolímero de Etileno/1-octeno/butadieno. Las copolimerizaciones de mezclas de etileno y 1-octeno con butadieno se realizan en un reactor Parr controlado por ordenador por lotes de 2 L, que se calienta por una manta de calefacción eléctrica y se enfría por un serpentín interno de refrigeración con agua fría. El fondo del reactor se ajusta con una válvula esférica de acero inoxidable que vacía los contenidos del reactor en un recipiente de acero inoxidable que contiene una disolución de tolueno de un estabilizador y antioxidante estándar. La mezcla polimérica se purga con nitrógeno durante 20 minutos tras descarga en el recipiente colector.

Todas las sustancias químicas y catalizadores se manipulan en un armario de secado relleno con nitrógeno. El 1-octeno, butadieno y disolvente de hexanos mixtos (Isopar™ E, disponible en ExxonMobil Chemicals, Inc.) se purifican mediante paso a través de alumina (8 x 14 A2 alumina, disponible en UOP Corporation) después un catalizador (compuesto reaccionante Q5™, disponible en Engelhard Corporation). Se pasa etileno a través de una primera 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 compuesto reaccionante Q5™. El nitrógeno usado para todas las transferencias se pasa a través de una columna sencilla que contiene alumina A204, tamices moleculares de 0,4 nm y compuesto reaccionante Q5™.

El reactor se carga desde un tanque de inyección que contiene una cantidad pre-pesada de alcanos mixtos (700 g) y 1-octeno (20 g). El tanque de inyección se llena al nivel deseado mediante el 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 del disolvente, butadieno y 1-octeno, el reactor se calienta a la temperatura de polimerización y se añade etileno para conseguir la presión deseada de 3,4 MPa.

El catalizador ((t-butilamido)dimetil(1H-ciclopenta[1]fenantren-2-il)silano titanio(IV) dimetilo, preparado según el documento US-A-6,150.297), secuestrador de trietilaluminio y activador (tetrakis(pentafluorofenil)borato de

metildi(octadecil)amonio) se combinan en el orden establecido en tolueno bajo atmósfera de nitrógeno. Esta mezcla se extrae en una jeringa y se transfiere a presión al tanque de inyección catalítico, seguido de tres enjuagues con 5 ml de tolueno. Tras cargar la disolución catalítica al reactor, se suministra etileno disponible a 3,4 MPa hasta que la reacción ha finalizado.

- 5 Las polimerizaciones se realizan durante 10 minutos y después se descargan los contenidos del reactor al recipiente colector. Después de 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. Se obtiene un rendimiento total de polímero de 42 g después de la evaporación de los componentes volátiles. El análisis GPC revela $M_w = 200.000$ y $M_n = 90.000$ Daltons. El análisis NMR revela que el 95 por ciento de los enlaces dobles están en la cadena principal de la cadena polimérica con un contenido de vinilo en la cadena lateral del 5 por ciento y un contenido de 1-octeno de 8,5 por ciento en mol.

De este modo se prepara un poli(etileno-co-butadieno) que tiene 2,1 por ciento en mol de insaturación y una transición de 126°C.

- 15 De este modo se prepara un poli(etileno-co-butadieno-co-octeno) que tiene 0,38 por ciento en mol de insaturación y una transición vítrea de -38°C.

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

Bisfenol-A policarbonato, Modificado con Cloruro de Fumarilo El policarbonato de Bisfenol-A modificado con cloruro de fumarilo, tal como una proporción monómero/terminador de 16/1, se prepara según el siguiente procedimiento.

- 25 A. Preparación de Disoluciones: Disolución de Bisfenol A alcalina Acuosa: El bisfenol-A (BisA) (6,5g, 27mmol) se pesa en una botella de vidrio de 100 ml. La botella se lava con nitrógeno. Después, se añaden 50ml de una disolución de hidróxido de sodio 1,5 mol/l (75 mmol NaOH). La botella se lava con nitrógeno de nuevo. El bisfenol se disuelve con agitación ligera mediante un agitador magnético.

- 30 Trietil Amina (Disolución de Catalizador de Acoplamiento): La trietilamina (2,0 g) se pesa en una botella de vidrio de 250 ml. Se añade diclorometano (150 ml) y la mezcla resultante se agita para formar una disolución homogénea. La botella se conecta a un dispensador automático Schott desde el que se rellena una bureta con la disolución.

Disolución de Terminador: Se pesa para butilfenol terciario (PTBP) (0,281g; 1,87mmol) en una botella de vidrio de 100 ml. Se añade diclorometano (50 ml). Después de que se ha disuelto el terminador mediante agitación suave, la botella se conecta a un dispensador automático de Schott desde el que se rellena una bureta con la disolución.

- 35 Disolución de Trifosgeno: Se pesa bis(triclorometil)carbonato (trifosgeno; 4,5g) en una botella de vidrio de 250 ml, se rellena con hasta 45 ml de diclorometano, y se disuelve completamente mediante agitación ligera de la botella. La botella de vidrio con la disolución de trifosgeno se conecta a un dispensador automático de Schott desde el que se rellena una bureta con la disolución.

- 40 B. Síntesis: Se controla la temperatura de un reactor con camisa mediante un baño de agua a la temperatura deseada de 35°C. El reactor se lava con nitrógeno. La disolución de bisfenol A se rellena en el reactor. El agitador se enciende y se mantiene a 300 rpm. Se enciende el agua de refrigeración del condensador. Se añade diclorometano (20 ml). El pH se ajusta a 13 (+/- 0,1) por adición de 32 por ciento en peso de HCl acuoso. Se añade la disolución de trifosgeno (27 ml) en 2 minutos. La mezcla resultante se hace reaccionar durante 30 minutos. El pH se ajusta a un valor de 9 por adición de 15 por ciento en peso de HCl acuoso. Se añade cloruro de fumarilo (0,23 g) con una jeringa. La mezcla resultante se hace reaccionar durante 10 minutos. El pH se aumenta a un valor de 12,5 por adición de 20 por ciento en peso de NaOH. Se añade disolución de terminador (10 ml) de una vez. Se añade la disolución de trifosgeno (11 ml) durante 2 minutos. La mezcla resultante se hace reaccionar durante 30 minutos. Se añade disolución de trietilamina (30 ml). Se añade disolución de NaOH (3ml 30 % en peso). La mezcla resultante se hace reaccionar durante otros 10 min durante los cuales el pH se mantiene a 12,5 por adición de 20 por ciento en peso de NaOH adicional.

- 55 C. Purificación Polimérica: Una emulsión de fases orgánicas y acuosas obtenidas de la síntesis anterior se vierte en un vaso de precipitados de 250 ml, y después el líquido se vierte en un embudo de separación de 250 ml. La fase acuosa más ligera se elimina por decantación. La fase orgánica más pesada que contiene la disolución polimérica se vierte de nuevo en el embudo de separación y se mezcla completamente con 100 ml de HCl acuoso 2 molar. A continuación, la fase polimérica se separa en un vaso de precipitados de 250ml. La fase acuosa se elimina. El polímero se vierte en un embudo de separación y se repite el lavado con HCl. Después, el polímero se lava cuatro veces con 100 ml de agua desionizada, cada vez de una manera similar a los lavados ácidos. La disolución

polimérica resultante se vierte en una cazuela de aluminio, que se calienta en una placa eléctrica de calentamiento para eliminar el diclorometano por evaporación. El polímero sólido resultante, un policarbonato insaturado, se seca a 100°C y 10 mbar durante 12 horas. El policarbonato modificado tiene las propiedades siguientes: Mw, 27,5 g/mol (vs patrones PS); PDI, 3,89; 10,5 por ciento en mol (4 por ciento en peso) de fumarilo incorporado. El nivel de insaturación es 1,5 por ciento en mol. Tg, 144°C.

Poli(óxido de etileno) Una mezcla agitada de 50,0 gramos de poli(etilenglicol) (Mn promedio 380-420 g/mol), 8,82 gramos de maleato de dimetilo y 10,3 gramos de ácido isoftálico se añaden a un matraz y se lava con nitrógeno. La mezcla se calienta a 165 °C y se añaden 1500 ppm de óxido de monobutilestaño. Después de 2 horas, el matraz de coloca a vacío durante 2 horas adicionales y se enfría para proporcionar un polímero de poli(óxido de etileno) insaturado. Tg = -54,3 °C. Mw = 7.570 g/mol, Mw/Mn = 4,33 (vs. patrones de poliestireno). El nivel de insaturación es 4,9 por ciento en mol.

Analítico

En la descripción de caracterización anterior y el ejemplo que siguen pueden emplearse las siguientes técnicas analíticas:

15 SAXS

Los experimentos de dispersión de rayos x de ángulo pequeño (SAXS) se realizaron en la Fuente Avanzada de Fotones, (APS, del inglés Advanced Photon Source), DND-CAT; beamline 5-ID-D . Se usó el patrón Undulator A de APS como la fuente de rayos x, con la energía de rayos x fijada a 15 keV ($\lambda=0,82656\text{\AA}$). Se recogieron dos diagramas de dispersión bidimensionales en una cámara CCD MARUSA, Inc. con un tiempo establecido de adquisición de colección de datos de 1 s. La calibración angular de los detectores se consiguió usando patrones de behenato de plata. La distancia de la muestra al receptor se fija a 531,9 cm. Los diagramas de dispersión bidimensionales se reducen a conjuntos de datos unidimensionales de intensidad de dispersión frente a ángulo de dispersión mediante integración radial de las imágenes 2-D, usando una visualización de datos y un paquete informático de análisis en la plataforma PV-WAVE. La reducción y el análisis de los diagramas unidimensionales se realiza con el programa informático de análisis JADE™. El análisis DSC se realiza en aproximadamente 20mg de la muestra cargada en cazuelas de aluminio DSC. Las cazuelas de muestras se sellan con una tapa de aluminio. Los experimentos DSC se realizan usando una célula de DSC Linkam™. Las muestras se calientan de 20 a 300 °C a 10 °C/minuto, después se enfrían a 20 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min. Los diagramas SAXS se recogen durante el ciclo térmico a intervalos de 2 °C.

30 CRYSTAF

Se determinan las distribuciones de ramificaciones por fraccionamiento analítico de polímeros cristalizables (CRYSTAF) usando una unidad CRYSTAF 200 disponible comercialmente en polimerChar, Valencia, España. Se disuelven las muestras en 1,2,4-triclorobenceno a 160°C (0,66 mg/mL) durante 1 hora y se estabilizan a 95°C durante 45 minutos. Las temperaturas de muestreo oscilan de 95 a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 0,2°C/min. Se usa un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de disolución de polímero. La concentración soluble acumulada se mide cuando el polímero cristaliza mientras se disminuye la temperatura. La derivada analítica del perfil acumulado refleja la distribución de ramificación de cadena corta del polímero.

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, polimerChar, Valencia, España). La rutina de búsqueda de picos de CRYSTAF identifica una temperatura del pico como un máximo en el 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 suavizado por encima del límite de temperatura de 0,1 y por debajo del límite de temperatura de 0,3.

Método Estándar DSC

Los resultados de calorimetría de barrido diferencial (DSC) se determinan usando un TAI modelo Q1000 DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un módulo de automuestreo. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se prensa en una película fina y se funde en la prensa a aproximadamente 175°C y después se enfría al aire a 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. Se calienta rápidamente la muestra a 180°C y se deja isoterma durante 3 minutos para eliminar cualquier historial térmico previo. Se enfría entonces la muestra a -40°C, a velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. Se calienta después la muestra a 150°C a 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 máximo en caudal de calor (W/g) con respecto a la línea 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 base lineal.

GPC

El sistema cromatográfico de permeación en gel consiste bien en un instrumento polimer Laboratories Modelo PL-210 o bien un polimer Laboratories Modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140°C. Se usan tres columnas de Mezcla B de 10 micras de polimer Laboratories. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Se preparan las muestras a 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.

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que oscilan de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de combinación con al menos un orden de magnitud de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se obtienen de polimer Laboratories (Shropshire, RU). 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 de distribución estrecha de pesos moleculares se pasan primero y en orden decreciente de peso molecular, desde la que lo tiene más alto, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares del pico patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431(M_{\text{poliestireno}})$.

Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se realizan usando el programa informático Viscotek TriSEC Versión 3.0.

Deformación permanente por compresión

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 espesores de 3,2 mm, 2,0 mm y 0,25 mm hasta que se alcanza un espesor total de 12,7 mm. Los discos se cortan de placas de 12,7 cm x 12,7 cm moldeadas por compresión moldeadas con una prensa caliente bajo las condiciones siguientes: presión cero durante 3 min a 190°C, seguido por 86 MPa durante 2 min a 190°C, seguido por enfriamiento dentro de la prensa con agua corriente fría a 86 MPa.

Densidad

Las muestras para la medida de la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las medidas se hacen dentro de una hora de prensado de la 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. Los módulos flexural y secante al 2 por ciento se miden según la norma ASTM D-790. El módulo de almacenamiento se mide según la norma ASTM D 5026-01 o una técnica equivalente.

Propiedades ópticas

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

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 brillómetro BYK Gardner Microgloss 45° como se especifica en la norma ASTM D-2457

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 los arañazos superficiales.

Propiedades mecánicas - Tensión, histéresis y desgarro

El comportamiento de tensión-deformación por tensión uniaxial se mide usando probetas para medidas de microtensión según la norma ASTM D 1708. Las muestras se estiraron con un instrumento Instron a 500% min^{-1} a 21°C. La resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura se presentan a partir de la media de 5 especímenes.

La histéresis al 100% y al 300% se determina cargando de forma cíclica con deformaciones de 100% y 300% usando probetas para medidas de microtensión según la norma ASTM D 1708 con un instrumento Instron™. La muestra se carga y se descarga a 267% $\cdot \text{min}^{-1}$ durante 3 ciclos a 21°C. Los experimentos cíclicos a 300% y 80°C se llevan a cabo usando una cámara ambiental. En el experimento a 80°C se deja que la muestra se equilibre durante

45 minutos a la temperatura del ensayo antes de realizar el ensayo. En el experimento cíclico a 21°C, con deformación de 300%, se registra la tensión de retracción a 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 base. El porcentaje de recuperación se define como:

$$\% \text{Recovery} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

5 donde ε_f es la deformación sufrida para la carga cíclica y ε_s es la deformación en la que la carga vuelve a la línea de base durante el primer ciclo de descarga.

10 La relajación de la tensión se mide al 50 por ciento de deformación y a 37°C durante 12 horas usando un instrumento Instron™ equipado con una cámara ambiental. La geometría del calibrador fue de 76 mm x 25 mm x 0,4 mm. Después de equilibrar a 37°C durante 45 min en la cámara ambiental, la muestra se estiró al 50% de deformación a 333%·min⁻¹. La tensión se registró como una función del tiempo durante 12 horas. El porcentaje de relajación de tensión después de 12 horas se calculó usando la fórmula:

$$\% \text{Stress Relaxation} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

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

20 Los experimentos de desgarro por tensión en probeta entallada se realizan con muestras que tienen una densidad de 0,88 g/cc o menos usando un instrumento Instron™. 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 del espécimen. La muestra se estira a 508 mm·min⁻¹ a 21°C hasta que se rompe. La energía de desgarro se calcula como el área bajo la curva de tensión-alargamiento hasta la deformación para la carga máxima. Se presenta una media de al menos 3 especímenes.

TMA

25 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 enfriado al aire. El instrumento usado es un TMA 7, marca disponible en Perkin-Elmer. En el ensayo, 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 eleva a 5°C/min desde 25°C. La distancia de penetración de la sonda se mide como una función de la temperatura. El experimento acaba cuando la sonda ha penetrado 1 mm en la muestra.

DMA

30 El análisis mecánico dinámico (DMA) se mide en discos moldeados por compresión formados en una prensa caliente a 180°C a una presión de 10 MPa durante 5 minutos y después enfriados con agua en la prensa a 90°C/min. El ensayo se realiza usando un reómetro de deformación controlada ARES™ (TA instruments) equipado con ranuras duales en resalte para el ensayo de torsión.

35 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 a ambos extremos entre las ranuras separadas por 10 mm (separación entre sujeciones, ΔL) 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' a 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.

40 Se mantiene una fuerza estática inicial de 10 g (modo auto-tensión) para evitar holgura en la muestra cuando se produce la expansión térmica. Como consecuencia, la separación entre las sujeciones ΔL aumenta con la temperatura, particularmente por encima del punto de fusión o de ablandamiento de la muestra de polímero. El ensayo finaliza a la temperatura máxima o cuando la distancia entre las ranuras alcanza 65 mm.

Índice de fusión

45 El índice de fluidez, o I_2 , se mide según la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/2,16 kg. El índice de fluidez I_{10} , también se mide según la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/10 kg.

ATREF

50 El análisis por fraccionamiento analítico por elución con aumento de temperatura (ATREF) se realiza según el método descrito en el documento USP 4.798.081. La composición a analizar se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura a 20°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna se equipa con un detector de

infrarrojos. Se genera entonces 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 a una velocidad de 1,5°C/min.

TREF

- 5 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 µm) (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. En primer lugar se enfría la columna súbitamente a 125°C, a continuación se enfría lentamente a 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.
- 10
- 15 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 30 a 100 ml de la disolución de polímero. Se dejan reposar las disoluciones concentradas durante la noche antes de añadir un 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
- 20 posiciones asistida con vacío, usando papel de filtro revestido con politetrafluoroetileno de 5,0 µm (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.

Análisis por RMN de ¹³C

- 25 Las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d²/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™ 400MHz o un espectrómetro Varian Unity Plus™ 400MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de ¹³C 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
- 30 varios ficheros de datos. La anchura espectral es 25.000 Hz con un tamaño mínimo de fichero de 32K 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, James C.; *JMS-Rev. Macromol Chem. Phys.*, C29,201-317 (1989)).

Análisis NMR de ¹H

- 35 Las muestras para la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (¹H NMR) se prepararon adicionando aproximadamente 3g de *d*-1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) a 0,4 g de muestra en un tubo de NMR de 10 mm. Las muestras se disuelven y se homogenizan calentando el tubo y su contenido hasta 120°C. La disolución completa requiere aproximadamente 15 minutos. Ocasionalmente, se requiere el calentamiento de las muestras con un lanzallamas para una homogenización completa. Los tubos de muestra se inspeccionan visualmente para asegurarse de la completa disolución del polímero. Los datos se recogen usando un espectrómetro Varian INOVA de 300 MHz. Se recogieron treinta y dos barridos a 120 °C. Los desplazamientos químicos de protón se referenciaron frente a una señal residual de protón del disolvente TCE a 7,26 ppm.
- 40

FTIR

- 45 La espectroscopía de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se realizó usando un espectrómetro PerkinElmer Spectrum One equipado con un Accesorio de Muestreo de Reflectancia Total Atenuada Universal (ATR). Se obtuvo un espectro de referencia antes de cada espectro de la muestra y el área de muestreo superficial del cristal se limpió después de cada análisis. Cada muestra sólida se presionó contra el cristal (elemento de reflectancia interna) y se recogieron los datos usando los parámetros instrumentales siguientes: 32 barridos de 650 a 4000 cm⁻¹ a una resolución de 4 cm⁻¹. Los datos se analizaron usando un programa informático Spectrum v5.0.
- 50

TEM

- 55 Las muestras para Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) se pulieron con una cuchilla de diamante usando un crio-ultramicrotomo Leica UC6:FC6 a -100°C y después se tiñeron con vapores de RuO₄ durante 3 horas a temperatura ambiente. Se recogieron secciones finas de aproximadamente 90nm de espesor a temperatura ambiente y se examinaron con un JEOL JEM-1230 TEM operando a un voltaje de aceleración de 120 kV. Las imágenes se registraron digitalmente usando una cámara Gatan Multiscan CCD, Modelo 749, y se procesaron posteriormente con Adobe Photoshop CS2.

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Se recogen las secciones del material de muestra usando un microtomo Leica UCT™ con una crio-cámara controlada por ordenador a -80°C. Se usa una cuchilla de diamante para seccionar todo el material de muestra con un grosor de 120 nm. Las secciones se colocan sobre superficies de mica preparadas recientemente y se montan en discos de soporte de probetas metálicas AFM patrones con una cinta adhesiva doble de carbón. Las secciones se examinan con un DI NanoScope IV™ Multi-Modo AFM, en modo de toma con detección de fase. En todos los experimentos se usan puntas de nano-sensor.

Procedimiento General: En los ejemplos y experimentos comparativos que siguen, a menos que se señale otra cosa, el reactivo (es decir, los polímeros de partida) se prepararon como se describe en la presente memoria anteriormente.

Ejemplo 1

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

Experimento comparativo A

El ejemplo 1 se repite usando reactivos poliméricos HPBD y HNBR, con la excepción de que no se usa catalizador de metátesis. El análisis del producto recuperado por SAXS muestra que es una mezcla aislada de los polímeros originales debido al hecho de que las contribuciones de las dispersiones de las láminas cristalinas de HPBD son evidentes a cualquier temperatura menor que la T_m del polímero cristalino dentro del intervalo de 20 a 300 °C. En la Figura 2 se muestra un gráfico de la curva SAXS a tres temperaturas dentro del intervalo del ensayo. La no observación de un pico a 300 °C indica que el producto del Experimento Comparativo A no muestra orden de microfase en la fase líquida, y por tanto el producto del Ejemplo comparativo A es consistente con una simple mezcla polimérica.

Los resultados de SAXS de las Figuras 1 y 2 indican que los copolímeros de bloque se preparan en la reacción de metátesis cruzada del ejemplo 1, debido al hecho de que para el producto del Ejemplo 1 los picos de dispersión para las separaciones de microfase de los bloques poliméricos incompatibles, que comprenden segmentos poliméricos químicamente distinguibles de los polímeros insaturados originales, se observan a temperaturas por encima de la T_m de la fase polimérica cristalina, especialmente en el diagrama de dispersión a 300°C. En el producto comparativo de la Figura 2, el diagrama de rayos x cristalino característico del polímero cristalino inalterado (HPBD) se manifiesta por debajo de la T_m, y no son detectables picos de dispersión de separación de microfase, demostrando que el producto es puramente una mezcla de los polímeros originales.

Ejemplo 2

Una disolución de tolueno que contiene 0,25 gramos de cada uno de poli(óxido de etileno) insaturado y 0,25 gramos de poli(etileno-co-butadieno) se calienta a 105 °C y se agita a esa temperatura hasta que los polímeros se disuelven. A esta disolución agitada se añaden 9 miligramos de catalizador II de Grubbs. Después de 1 hora se precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por la adición de metanol y se recupera por filtración. La eliminación de los componentes volátiles del material aislado a presión reducida proporciona 0,47 gramos del producto polimérico recuperado. Se añade tetrahidrofurano (30 ml) al producto recuperado, que se coloca en un agitador toda la noche para extraer poli(etileno oxide) que no ha sufrido metátesis insaturado. El polímero que queda después de la extracción se filtra, se seca y se analiza por espectroscopía NMR de ¹H como se muestra en la Figura 3 (espectro inferior).

Experimento comparativo B

El Ejemplo 2 se repite, con la excepción de que no se usa catalizador de metátesis con los resultados mostrados en la Figura 3 (espectro superior). Una comparación de los espectros superior e inferior de la Figura 3 indica que están presentes restos de poli(etileno oxide) en el producto polimérico del Ejemplo 2, pero están ausentes en el producto del Experimento Comparativo B. Estos resultados proporcionan evidencia de la formación de un copolímero de bloques en el Ejemplo 2 a través de reacciones de intercambio de segmentos por metátesis, pero no ocurre lo mismo en el Experimento Comparativo B.

Ejemplo 3

Una disolución de tolueno que contiene 0,25 g de policarbonato modificado con fumarilo y 0,25 g de poli(etileno-co-octeno-co-butadieno) se calienta a 105 °C y se agita a esa temperatura hasta que los polímeros están completamente disueltos. A esta disolución agitada se añaden 9 mg de catalizador II de metátesis de Grubbs. Después de 1 hora se precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por la adición de metanol y el producto se recupera por filtración. La separación de los componentes volátiles bajo presión reducida da 0,47 g de producto polimérico. El análisis mediante TEM, como se muestra en la Figura 4, indica una morfología de microfase ordenada del material. La Figura 5 muestra los datos de SAXS a tres temperaturas. Un pico a 300°C demuestra orden de microfase en la fase líquida, como también se encuentra en las fases no líquidas a 25°C y 100°C. Los datos indican la formación de un copolímero de bloques mediante reacciones de intercambio de segmentos por metátesis.

Ejemplo 4

Una disolución de tolueno que contiene 0,10 g de poli(etileno-co-butadieno) y 0,40 g de poli(etileno-co-octeno-co-butadieno) se calienta a 105 °C y se agita a esa temperatura hasta que los polímeros están completamente disueltos. A esta disolución agitada se añaden 8.000 ppm de catalizador de hexacloruro de wolframio y 13.000 ppm de catalizador de tri-n-butilmetilestaño. Después de 1 hora se precipita un producto polimérico de la disolución enfriada por la adición de metanol y se recupera por filtración. La eliminación de los componentes volátiles del producto filtrado a presión reducida proporciona 0,47 g de producto polimérico recuperado, que se analiza por fraccionamiento por cristalización (CRYSTAF) como se ve en la Figura 6.

20 Experimento Comparativo C

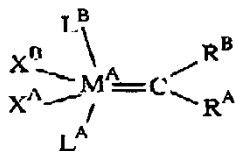
Se repite el Ejemplo 4, con la excepción de que no se añade catalizador de metátesis. El producto recuperado se analiza por CRYSTAF como se ve en la Figura 7. De forma significativa, en la Figura 7 se observa un pico a 80°C, que no se observa en la representación del CRYSTAF de la Figura 6. El pico a 80°C se atribuye a la presencia del polímero de poli(etileno-co-butadieno). La ausencia de un pico a 80°C para el producto del Ejemplo 4 (Fig. 6) indica que la solubilidad de este producto polimérico se aumenta como resultado de un intercambio de segmentos por metátesis, proporcionando de ese modo evidencia de la formación de un copolímero de bloque. En contraste, la presencia de un pico a 80 °C para el producto comparativo del Experimento Comparativo C (Fig. 7) indica que este producto es una simple mezcla de polímero cristalino que no ha sufrido metátesis y poli(etileno-co-octeno-co-butadieno).

30 Ejemplo 5

Una disolución de tolueno que contiene 0,25 g de cada uno de poli(ciclooctadieno) y caucho de poli(nitrilo-butadieno) parcialmente hidrogenado se calienta a 50 °C y se agita a esa temperatura hasta que los polímeros se disuelven completamente. A esta disolución agitada se añaden 8,02 mg de benciliden[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro (triciclohexilfosfino)rutenio. Después de una hora, se precipita el producto polimérico de la disolución enfriada por la adición de metanol y se recupera por filtración. Se eliminan los componentes volátiles de los sólidos aislados a presión reducida, dejando 0,39 g de un producto termoplástico sólido. El análisis por SAXS, DSC y NMR mostró la presencia de insaturación pero no detectó ningún segmento polimérico cristalino a una temperatura por encima de 30 °C en el producto copolimérico que ha sufrido metátesis.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una mezcla de producto que se ha sometido a metátesis cruzada que comprende poner en contacto un catalizador de metátesis en condiciones de metátesis con una composición que comprende dos o más polímeros etilénicamente insaturados químicamente distinguibles, al menos uno de dichos polímeros etilénicamente insaturados (primer polímero) comprendiendo insaturación interna y teniendo un peso molecular mayor que 1.000, y teniendo de 0,001 a 50 por ciento en mol de insaturación y al menos otro de dichos polímeros etilénicamente insaturados (segundo polímero) siendo un polímero amorfo que tiene un peso molecular mayor que 1.000 y teniendo un Tg esperado menor que 0 °C y teniendo de 0,001 a 5 por ciento en mol de insaturación interna, para formar de ese modo el producto de reacción que se ha sometido a metátesis cruzada.
2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el primer reactivo polimérico insaturado comprende de 10 a 50 por ciento en moles de insaturación etilénica.
3. Un proceso según la reivindicación 1, en donde el contenido de carbono etilénico del primer reactivo polimérico insaturado es menor que o igual a 40 por ciento en peso.
4. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde el primer polímero insaturado es un homopolímero de dieno o un copolímero de una o más olefinas con un dieno, o un derivado parcialmente hidrogenado de los mismos.
5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde el segundo polímero insaturado es un copolímero de etileno, una o más α -olefinas de C₃₋₂₀, y un dieno o alquino, o derivados parcialmente hidrogenados de los mismos.
6. Un proceso según la reivindicación 4, donde el segundo polímero insaturado es un copolímero de etileno, una o más α -olefinas de C_{3-C20}, y un dieno o alquino, o un derivado parcialmente hidrogenado de los mismos.
7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2 en donde el primer polímero insaturado es polibutadieno, poliisopreno, poli(2-cloro-1,3-butadieno), o poli(2-fluoro-1,3-butadieno) o un derivado parcialmente hidrogenado de los mismos, y el segundo polímero insaturado es un copolímero de etileno, una o más α -olefinas de C₃₋₈, y butadieno.
8. Un proceso según la reivindicación 3, en donde el primer polímero insaturado es poliisopreno, poli(2-cloro-1,3-butadieno), o poli(2-fluoro-1,3-butadieno) o un derivado parcialmente hidrogenado de polibutadieno, poliisopreno, poli(2-cloro-1,3-butadieno), o poli(2-fluoro-1,3-butadieno), y el segundo polímero insaturado es un copolímero de etileno, una o más α -olefinas de C₃₋₈, y butadieno.
9. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde la metátesis se realiza en presencia de un catalizador que comprende (A) al menos un compuesto organometálico en donde el metal se seleccón de los Grupos 1, 2, 12 o 13 de la Tabla Periódica de los Elementos, (B) al menos un derivado metálico en donde el metal se selecciona del grupo que consiste en los metales de los Grupos 5,6, o 7, y, opcionalmente, (C) al menos un material quelante - o base de Lewis.
10. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde la metátesis se realiza en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de la fórmula general:



en donde

M^A es rutenio u osmio;

X^A y X^B son ligandos aniónicos iguales o diferentes;

L^A es un ligando dador de electrones neutro;

L^B es un ligando dador de electrones neutro o un carbono heterocíclico que contiene nitrógeno; y

R^A y R^B son independientemente en cada caso hidrógeno, o un grupo alquilo, alquenilo, alquiniilo, arilo, carboxilato, alcoxi, alqueniilo, alquiniilo, ariloxi, alcocarbonilo, alquilltio, alquilsulfonilo, alquilsulfiniilo, o sililo, de hasta 20 átomos sin contar hidrógenos, un derivado suyo 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, sulfona, sulfuro, sulfenilo, o halógeno.

- 5 **11.** Un producto de reacción que ha sufrido una metátesis cruzada que se puede preparar según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
- 12.** Un producto de reacción que ha sufrido una metátesis cruzada que se puede preparar según la reivindicación 11, en donde la Tg esperada del segundo polímero es menor que -25°C .
- 10 **13.** El producto de reacción que ha sufrido una metátesis cruzada según la reivindicación 11 o 12, en donde un bloque polimérico comprende un poli(etileno-co-butadieno) y otro bloque polimérico comprende un poli(etileno-co-octeno-co-butadieno).
- 14.** El producto de reacción que ha sufrido una metátesis cruzada según la reivindicación 11 o 12, en donde un bloque polimérico comprende un policarbonato insaturado y otro bloque polimérico comprende un poli(etileno-co-octeno-co-butadieno).
- 15 **15.** Un derivado parcialmente hidrogenado de un producto de reacción que ha sufrido una metátesis cruzada de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14.

FIG. 1

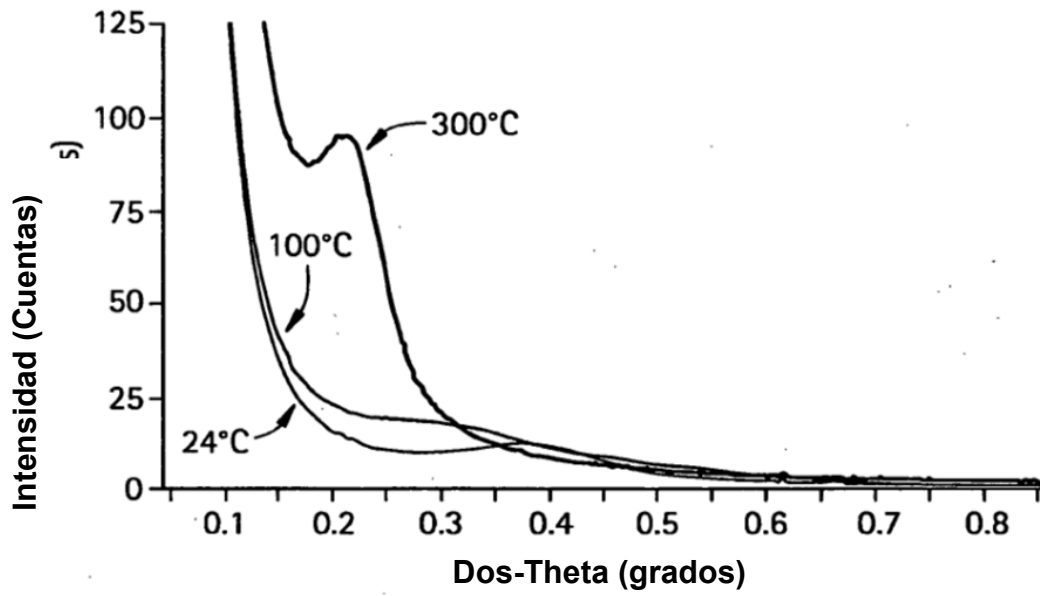


FIG. 2

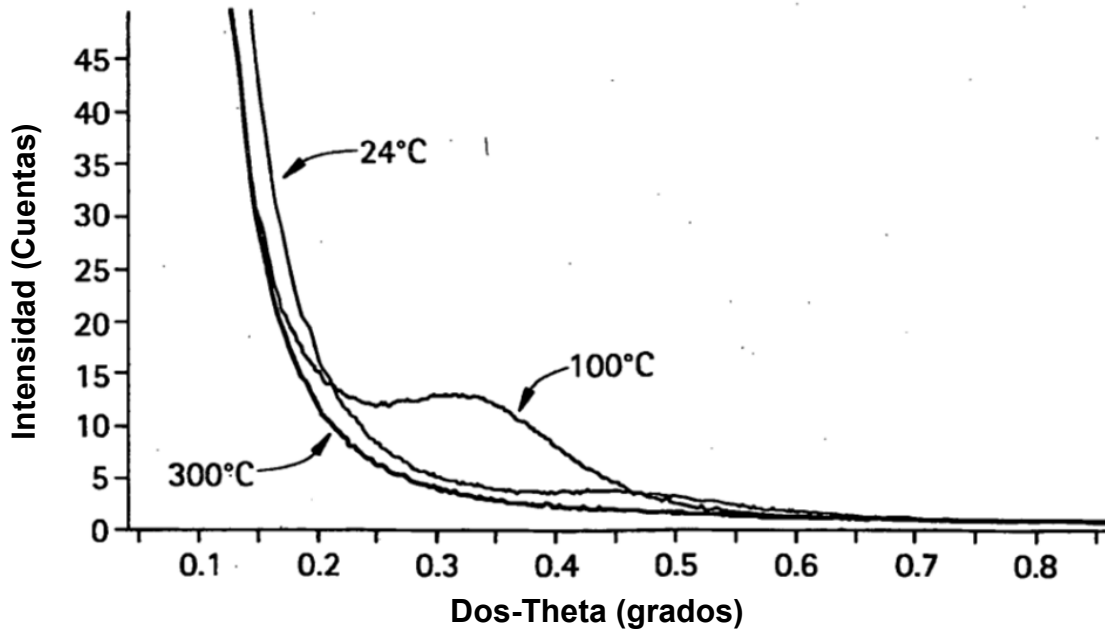
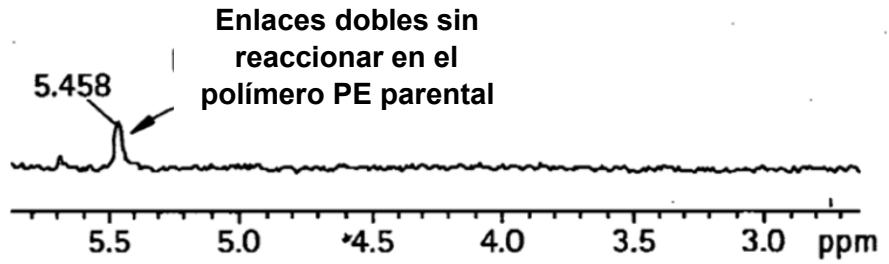


FIG. 3

Ej. Comp. 5
no se añade
catalizador de
metátesis



Ejemplo 5
Catalizador de
metátesis
añadido

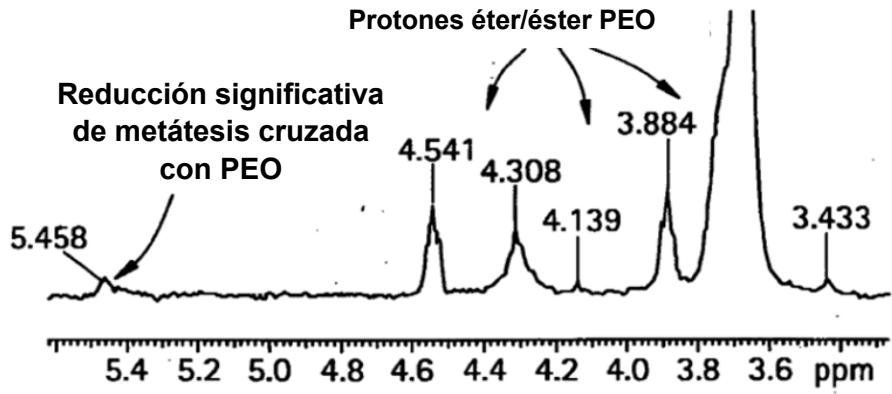


FIG. 4

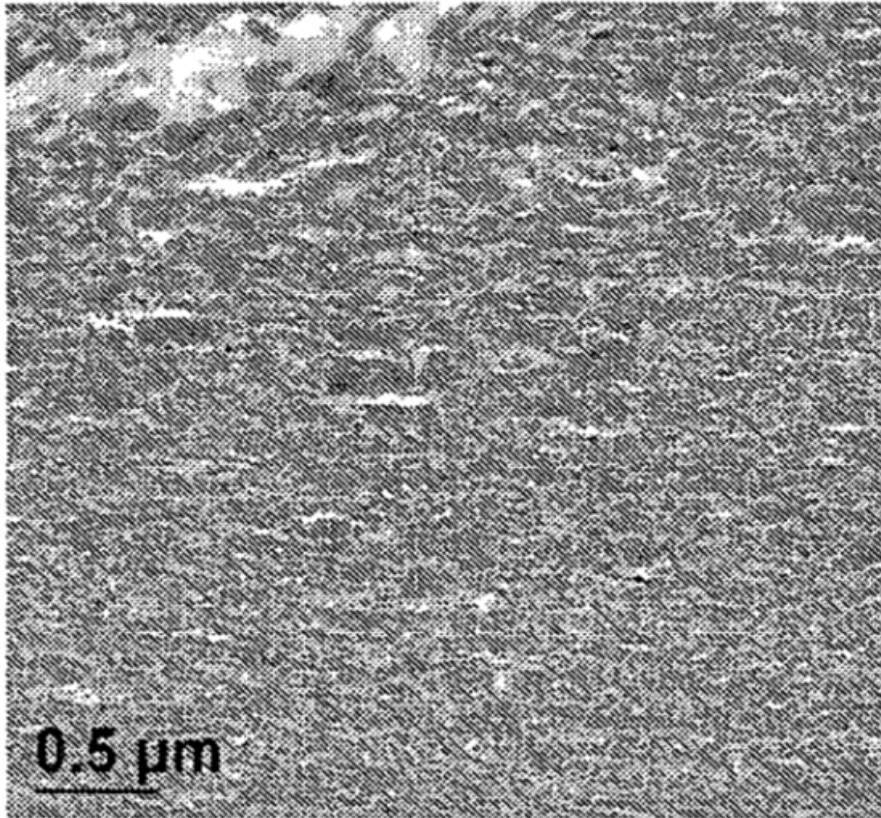


FIG. 5

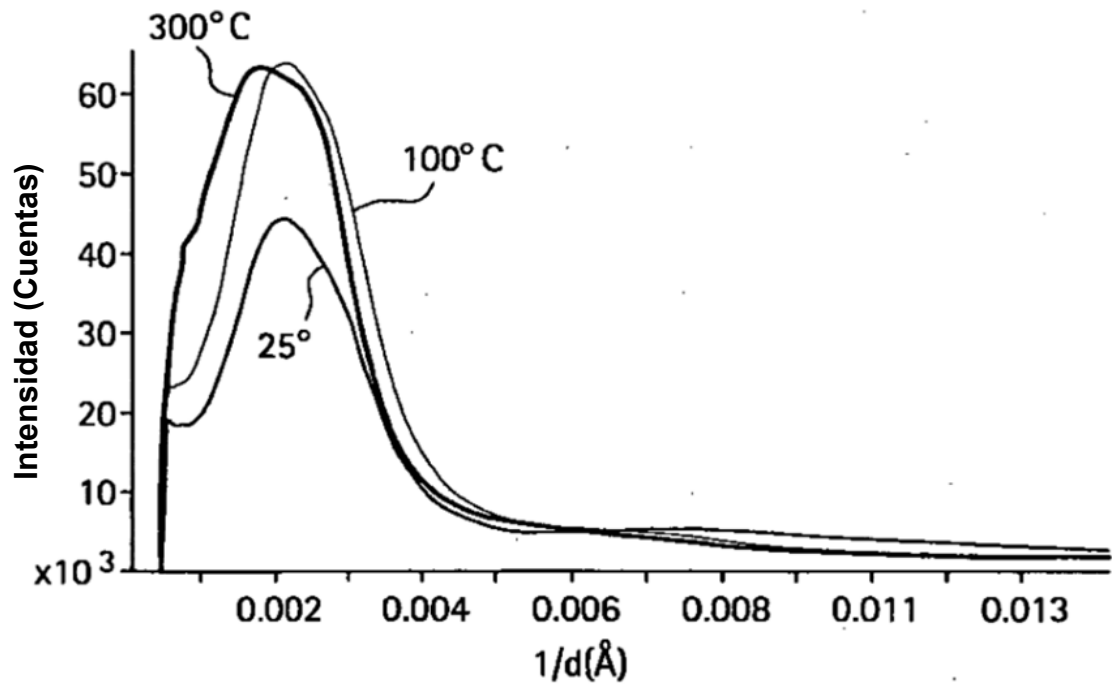


FIG. 6

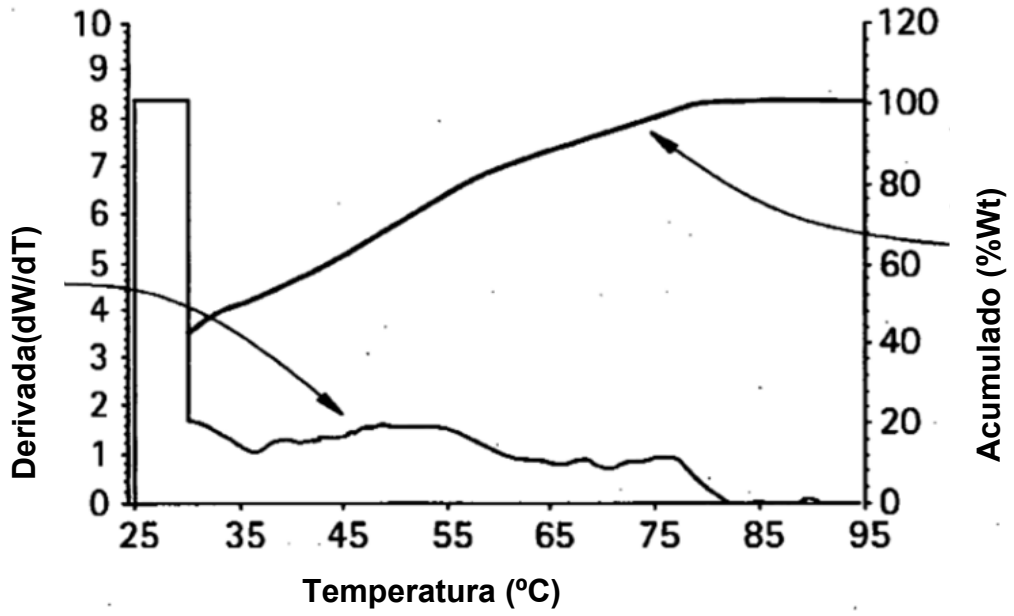


FIG. 7

