

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 014**

51 Int. Cl.:

C08F 36/06 (2006.01)

C08F 136/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/IB2013/061125**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO2014097199**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13826966 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2935361**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo de bis-imina de cobalto**

30 Prioridad:

20.12.2012 IT MI20122199

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

09.06.2017

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**RICCI, GIOVANNI;
SOMMAZZI, ANNA;
LEONE, GIUSEPPE;
MASI, FRANCESCO y
BOGLIA, ALDO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 616 014 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

Procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo de bis-imina de cobalto

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados.

- 5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados que comprende polimerizar al menos un dieno conjugado en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo de bis-imina de cobalto.

Es sabido que la (co)polimerización estereoespecífica de dienos conjugados es un proceso sumamente importante en la industria química para obtener productos que están entre los cauchos más ampliamente usados.

- 10 También es sabido que entre los diversos polímeros que se pueden obtener a partir de la polimerización estereoespecífica de 1,3-butadieno (es decir, polímeros 1,4-cis, 1,4-trans, 1,2 sindiotáctico, 1,2 isotáctico, 1,2 atáctico, de mezcla 1,4-cis / estructura 1,2 que tiene un contenido variable de unidades 1,2), solamente el 1,4-cis polibutadieno y el polibutadieno 1,2 sindiotáctico se producen de forma industrial y están disponibles comercialmente. Se pueden encontrar más detalles acerca de estos polímeros por ejemplo en: Y. Takeuchi et al.,
 15 "New Industrial Polymers", "American Chemical Society Symposium Series" (1974), Vol. 4, páginas 15-25; A.F. Halasa et al., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (1989), 4ª edición, editor J.I. Kroschwitz, John Wiley and Sons, New York, Vol. 8, páginas 1031-1045; D. Tate et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (1989), 2ª edición, editor H.F. Mark, John Wiley and Sons, New York, Vol. 2, páginas 537-590; M. Kerns et al., "Butadiene Polymers", en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (2003), editor H.F. Mark, Wiley,
 20 Vol. 5, páginas 317-356.

- El 1,4-cis polibutadieno es un elastómero sintético, que generalmente tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual a 96 % - 97 %, un punto de fusión (T_f) de aproximadamente -2 °C, una temperatura de cristalización (T_c) de aproximadamente -25 °C y una temperatura de transición vítrea (T_g) por debajo de -100 °C, cuyas propiedades son muy parecidas a las del caucho natural y cuyo uso principal es en la producción de neumáticos para vehículos de motor y/o camiones. En particular, en la producción de neumáticos, se usa polibutadieno con un alto contenido de unidades 1,4-cis.
- 25

- El 1,4-cis polibutadieno se prepara generalmente mediante procedimientos de polimerización que emplean varios sistemas catalizadores que comprenden catalizadores a base de titanio (Ti), cobalto (Co), níquel (Ni) y neodimio (Nd). Los sistemas catalizadores que comprenden catalizadores a base de cobalto tienen una alta actividad catalítica y estereoespecificidad y se puede considerar que son los más versátiles entre los listados previamente ya que, variando su formulación, son capaces de proporcionar todos los posibles estereoisómeros de polibutadieno indicados anteriormente en el texto, como se describe, por ejemplo, en: L. Porri et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), G.C. Eastmond et al. editores, Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Parte II, páginas 53-108; S. K.H. Thiele et al., "Macromolecular Science. Parte C: Polymer Reviews" (2003), C43, páginas 581-628; K. Osakada et al., "Advanced Polymer Science" (2004), Vol. 171, páginas 137-194; G. Ricci et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), editor K. Yamamoto, Nova Science Publisher, Inc., USA, páginas 1-36; G. Ricci et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; G. Ricci et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), editor Lucas J. Vidmar, Nova Science Publisher, Inc., USA, páginas 39-81.
- 30
- 35

- El sistema catalizador bis-acetilacetato de cobalto / cloruro de dietilaluminio / agua [Co(acac)₂/AlEt₂Cl/H₂O], por ejemplo, proporciona un polibutadieno que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente 97 %, y se usa normalmente para la producción industrial de este polímero, como se describe, por ejemplo, en P. Racanelli et al., "European Polymer Journal" (1970), Vol. 6, páginas 751-761. El sistema catalizador tris-acetilacetato de cobalto / metilaluminoxano [Co(acac)₃/MAO] proporciona también un polibutadieno que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente 97 %, como se describe, por ejemplo, en G. Ricci et al., "Polymer Communication" (1991), Vol. 32, páginas 514-517.
- 40
- 45

- Por otro lado, el sistema catalizador tris-acetilacetato de cobalto / tri-etilaluminio / agua [Co(acac)₃/AlEt₃/H₂O], proporciona un polibutadieno que tiene una estructura de mezcla 1,4-cis/1,2 equibinaria como se describe, por ejemplo en J. Furukawa et al., "Polymer Journal" (1971), Vol. 2, páginas 371-378. Dicho sistema catalizador, en presencia de disulfuro de carbono (CS₂), se usa, por otro lado, en procesos para la producción industrial de polibutadieno 1,2 sindiotáctico altamente cristalino. Se pueden encontrar más detalles relativos a estos procedimientos por ejemplo en: H. Ashitaka et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, páginas 1853-1860; H. Ashitaka et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, páginas 1951-1972; H. Ashitaka et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, páginas 1973-1988; H. Ashitaka et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, páginas 1989-1995.
- 50
- 55

Se puede obtener un sistema catalizador sumamente activo y estereoespecífico para la preparación de polibutadieno 1,2-sindiotáctico mediante la combinación del complejo alílico de cobalto (η^4 -C₄H₆) (η^5 -C₅H₁₃) Co descrito, por

ejemplo, por G. Natta et al., "Chemical Communications" (1967), número 24, páginas 1263-1265, con disulfuro de carbono (CS₂), como se describe, por ejemplo, en G. Ricci et al., "Polymer Communication" (1988), Vol. 29, páginas 305-307. Dicho sistema catalizador es capaz de dimerizar 1,3-butadieno a temperatura ambiente, como se describe, por ejemplo, en el documento de la patente de Estados Unidos US 5.879.805, pero solo es capaz de proporcionar polímeros 1,2-sindiotácticos cuando se hace funcionar a bajas temperaturas (-30 °C) como se describe, por ejemplo en G. Ricci et al., "Polymer Communication" (1988), Vol. 29, páginas 305-307.

Se pueden producir también polibutadienos 1,2 sindiotácticos utilizando sistemas catalizadores obtenidos mediante una combinación de dicloruro de cobalto (CoCl₂) o dibromuro de cobalto (CoBr₂) con compuestos orgánicos de aluminio (por ejemplo, compuestos alquílicos de aluminio), agua y fosfinas (por ejemplo, trifenilfosfina) como se describe, por ejemplo, en las siguientes patentes de Estados Unidos: US 5.879.805, US 4.324.939, US 3.966.697, US 4.285.833, US 3.498.963, US 3.522.332, US 4.182.813, US 5.548.045, US 7.009.013. La regioregularidad y la cristalinidad de los polibutadienos obtenidos con dichos sistemas catalizadores son mucho más bajas (por ejemplo, 80 % - 90 % de unidades 1,2, punto de fusión (T_m) que varía de 75 °C a 90 °C) que las de los polibutadienos obtenidos con el sistema catalizador descrito en G. Ricci et al., "Polymer Communication" (1988), Vol. 29, páginas 305-307, indicado anteriormente.

Se proporcionan más detalles relativos a la polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto con diversas fosfinas por ejemplo en G. Ricci. et al., "Macromolecules" (2005), Vol. 38, páginas 1064-1070; G. Ricci et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2005), Vol. 690, páginas 1845-1854; M. Takeuchi et al., "Polymer International" (1992), Vol. 29, páginas 209-212; M. Takeuchi et al., "Polymer International" (1995), Vol. 36, páginas 41-45; M. Takeuchi et al., "Macromolecular Chemistry and Physics" (1996), Vol. 197, páginas 729-743; o en los documentos de las patentes italianas IT 1.349.141, IT 1.349.142 e IT 1.349.143. El uso de diversas fosfinas deriva del hecho bien conocido de que las propiedades electrónicas y estéricas de las fosfinas dependen mucho del tipo de sustituyentes en el átomo de fósforo, como se describe, por ejemplo, en P. Dierkes et al., "Journal of Chemical Society, Dalton Transactions" (1999), páginas 19-1530; P. van Leeuwen et al., "Chemical Reviews" (2000), Vol. 100, páginas 2741-2769; Z. Freixa et al., "Dalton Transactions" (2003), páginas 1890-1901 y C. Tolman, "Chemical Reviews" (1977), Vol. 77, páginas 313-348.

Los documentos relativos al uso de las fosfinas indicados anteriormente muestran como el uso de complejos de fosfinas de cobalto combinados con metilaluminoxano (MAO) puede permitir controlar la microestructura del polibutadieno, permitiendo obtener así polibutadienos con estructuras diferentes, dependiendo del tipo de fosfina que esté coordinada con el átomo de cobalto.

La polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto con fosfinas alifáticas estéricamente impedidas (por ejemplo, P^tBu₃, PⁱPr₃, P^tBu₂Me, PCi₃, PCip₃ donde P = fósforo, ^tBu = *ter*-butilo, ⁱPr = *iso*-propilo, Ci = ciclohexilo y Cip = ciclopentilo), proporciona polibutadienos con una estructura prevalentemente 1,4-*cis*, mientras que los polibutadienos que tienen una estructura mixta 1,4-*cis*/1,2 se han obtenido utilizando sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto con fosfinas que tienen un menor impedimento estérico (por ejemplo, PCi₂H; P^tBu₂H; PEt₃; PⁿPr₃ donde P = fósforo, Ci = ciclohexilo, ^tBu = *ter*-butilo, Et = etilo y ⁿPr = *n*-propilo), como se describe, por ejemplo, en G. Ricci et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), editor K. Yamamoto, Nova Science Publisher, Inc., USA, páginas 1-36; G. Ricci et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; G. Ricci et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2005), Vol. 226, páginas 235-241; y en la solicitud de patente italiana IT 1.349.141.

Se han obtenido polibutadienos con un alto contenido de unidades 1,4-*cis* (aproximadamente 95 %) con sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto con fosfinas bidentadas [por ejemplo, CoCl₂[R₂P(CH₂)_nPR₂]/MAO, donde Co = cobalto, Cl = cloro, R = metilo, etilo, fenilo; n = 1 o 2, P = fósforo y MAO = metilaluminoxano), sin que importe el tipo de fosfina bidentada coordinada con el átomo de cobalto, como se describe, por ejemplo, en: G. Ricci et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007); editor K. Yamamoto, Nova Science Publisher, Inc., USA, páginas 1-36; G. Ricci et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 1-676; y en la solicitud de patente italiana IT 1.349.141.

Por otra parte, los sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto con ligandos escogidos entre fosfinas aromáticas [por ejemplo, CoCl₂(PRPh₂)₂/MAO (donde Co = cobalto, Cl = cloro, P = fósforo, R = metilo, *n*-propilo, etilo, isopropilo, ciclohexilo; Ph = fenilo, MAO = metilaluminoxano) han probado ser sumamente activos para la polimerización 1,2 de 1,3-butadieno tal como se describe, por ejemplo, en G. Ricci G et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), editor K. Yamamoto, Nova Science Publisher, Inc., USA, páginas 1-36; G. Ricci et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; G. Ricci et al., "Macromolecules" (2005), Vol. 38, páginas 1064-1070; G. Ricci et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2005), Vol. 690, páginas 1845-1854; o en la solicitud de patente italiana IT 1.349.143. De hecho, utilizando estos sistemas catalizadores se han obtenido polibutadienos con una estructura esencialmente 1,2 (dentro de un intervalo de 70 % a 88 %), que tienen un contenido variable de unidades 1,2 dependiendo del tipo de complejo y de las condiciones de polimerización. También se ha observado que la tacticidad de los polibutadienos obtenidos depende grandemente del tipo de complejo, es decir, del tipo de fosfina enlazada al átomo de cobalto y que el índice de sindiotacticidad (expresado como porcentaje de triadas sindiotácticas "rr", determinado mediante el espectro ¹³C-RMN, aumenta con el aumento del requisito estérico del grupo alquilo unido al átomo de fósforo.

Los polibutadienos 1,2 obtenidos con sistemas de cobalto con los ligandos fosfina menos impedidos estéricamente (por ejemplo, PMePh_2 ; PEtPh_2 ; y P^nPrPh_2 donde P = fósforo, Me = metilo, Ph = fenilo, ^nPr = n-propilo) han resultado ser amorfos, mientras que los polibutadienos obtenidos con sistemas catalizadores que usan ligandos fosfina con un mayor impedimento estérico (por ejemplo, P^iPrPh_2 o PCiPh_2 donde P = fósforo, ^iPr = isopropilo, Ph = fenilo, Ci = ciclohexilo), han resultado ser cristalinos, con una temperatura de fusión (T_f) de 110 °C - 120 °C, dependiendo de las condiciones de polimerización.

También se ha estudiado la polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto con fosfinas aromáticas que tienen la fórmula $\text{CoCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_2/\text{MAO}$ (donde Co = cobalto, Cl = cloro, R = metilo, etilo, ciclohexilo; Ph = fenilo, MAO = metilaluminoxano), como se describe, por ejemplo, en: G. Ricci et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), editor K. Yamamoto Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, páginas 1-36; G. Ricci et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; G. Ricci et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2005), Vol. 690, páginas 1845-1854; o en la solicitud de patente italiana IT 1.349.143. Usando estos sistemas catalizadores, se han obtenido esencialmente 1,2-polibutadienos, pero el índice de sindiotacticidad de los polímeros, con las mismas condiciones de polimerización, ha resultado ser ligeramente más bajo que el de los 1,2-polibutadienos obtenidos con sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto con fosfinas aromáticas que tienen la fórmula $\text{CoCl}_2(\text{PRPh})_2/\text{MAO}$ descritos anteriormente.

Más recientemente, tras el éxito obtenido utilizando los sistemas catalizadores anteriores que comprenden complejos de fosfina de cobalto, también se han estudiado diversos sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto con ligandos que contienen nitrógeno u oxígeno como el átomo dador.

Por ejemplo, J.S. Kim et al., en "e-Polymer" (European Polymer Federation) (2006), número 27, describen la polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto con ligandos bis(imina)piridina y sesquicloruro de etilaluminio [$\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (EASC)]. Estos sistemas catalizadores han resultado ser particularmente activos, proporcionando polibutadienos de alto peso molecular que tienen un contenido de unidades 1,4-cis igual a 96,4 %.

Se describen sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto que tienen la fórmula $(\text{Salen})\text{Co}(\text{II})$ (donde Salen = bis(salicilaldehído)etilendiiminato, Co = cobalto) y metilaluminoxano (MAO), caracterizados por una alta actividad y selectividad 1,4-cis, por ejemplo por K. Endo et al., en "Journal of Polymer Science: Parte A: Polymer Chemistry" (2006), vol. 44, páginas 4088-4094.

R. Cariou et al., describen en "Dalton Transactions" (2010), Vol. 39, páginas 9039-9045, la síntesis y caracterización de una serie de complejos de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{II})]$ con bis(benzimidazol) que, cuando se combinan con metilaluminoxano (MAO), han demostrado ser altamente selectivos para la polimerización 1,4-cis de 1,3-butadieno.

Appukuttan et al. describen en "Polymer" (2009), Vol. 50, páginas 1150-1158, la síntesis y caracterización de una serie de complejos de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{II})]$ con ligandos dibenzimidazol y su uso, combinados con sesquicloruro de etilaluminio (EASC, por sus siglas en inglés), para la polimerización de 1,3-butadieno: los sistemas catalizadores obtenidos se caracterizan por una alta actividad catalítica y también por una alta selectividad 1,4-cis (hasta un 97 %).

D. Gong et al. sintetizaron y caracterizaron complejos de cobalto con ligandos 2,6-bis[1-(iminofenil)etil]piridina, tal como se describe en "Polymer" (2009), Vol. 50, páginas 6259-6264. Dichos complejos, combinados con metilaluminoxano (MAO), se probaron para la polimerización de 1,3-butadieno, proporcionando sistemas catalizadores capaces de dar polibutadieno 1,4-cis o 1,4-trans, dependiendo de la proporción MAO/Co. Cuando se funciona con una proporción molar MAO/Co igual a 50, de hecho, se obtuvo un polibutadieno esencialmente 1,4 trans (aproximadamente 94,4 %), mientras que cuando se funciona con una proporción molar MAO/Co igual a 100, se obtuvo un polibutadieno predominantemente 1,4-cis (aproximadamente 79 %).

V. Appukuttan et al. describen en "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2010), Vol. 325, páginas 84-90, una serie de complejos que tienen la fórmula general $[\text{Pi}(\text{Bm-R})_2]\text{CoCl}_2$ (donde Pi = piridilo, Bm = benzimidazolilo, R = hidrógeno, metilo, benzimidazol, Co = cobalto, Cl = cloro), capaces de proporcionar, cuando se combinan con metilaluminoxano (MAO), polibutadieno 1,4-cis de alto peso molecular.

En "Journal of Organometallic Chemistry" (2011), Vol. 696, páginas 1584-1590, D. Gong et al., describen una serie de complejos de 2,6-bis(imina)piridina de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{II})]$ que, cuando se combinan con metilaluminoxano, (MAO), como cocatalizador, muestran una actividad relativamente buena en la polimerización de 1,3-butadieno, permitiendo obtener un polibutadieno que tiene una microestructura 1,4-cis dentro de un intervalo de 77,5 % a 97 %, con control tanto del peso molecular como de la distribución de pesos moleculares.

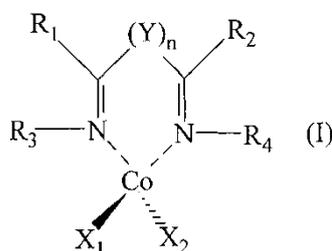
Finalmente, S. Jie et al. en "Dalton Transactions" (2011), Vol. 40, páginas 10975-10982 y P. Ai et al., en "Journal of Organometallic Chemistry" (2012), Vol. 705, páginas 51-58, han descrito recientemente la posibilidad de obtener polibutadieno con un alto contenido de unidades 1,4-cis (> 96%) con sistemas catalizadores que comprenden catalizadores basados en complejos de cobalto con ligandos 3-ariliminometil-2-hidroxibenzaldehído, o con ligandos del tipo NNO (imino- o amino-piridil alcoholes), respectivamente.

Como ya se ha indicado previamente, puesto que los (co)polímeros de dienos conjugados, en particular el polibutadieno con un alto contenido de unidades 1,4-cis, son los polímeros más ampliamente usados a escala industrial, en particular en la producción de neumáticos, el estudio de nuevos procesos capaces de proporcionar dichos (co)polímeros es todavía de gran interés.

- 5 El solicitante ha considerado el problema de encontrar un nuevo procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno o poliisopreno, en particular polibutadieno lineal o ramificado con un alto contenido de unidades 1,4-cis, es decir un contenido de unidades 1,4-cis ≥ 98 %.

El solicitante ha encontrado ahora que la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno o poliisopreno, en particular polibutadieno lineal o ramificado con un alto contenido de unidades 1,4-cis, es decir un contenido de unidades 1,4-cis ≥ 98 %, se puede llevar a cabo de forma ventajosa en presencia de un sistema catalizador que comprende al menos un complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) definida a continuación.

Un objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados que comprende polimerizar al menos un dieno conjugado en presencia de un sistema catalizador que comprende al menos un complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):



en donde:

- n es 0 o 1;
- Y representa un grupo -CR'R' en el que R' y R'', iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15; o un grupo aromático divalente opcionalmente sustituido;
- R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o bien se escogen entre un grupo alquilo lineal o ramificado opcionalmente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono, o grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; o bien R₁ y R₂ pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con otros átomos a los cuales están unidos, un ciclo que contiene de 4 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15, conteniendo opcionalmente dicho ciclo heteroátomos como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo o selenio;
- R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o bien se escogen entre un grupo alquilo lineal o ramificado opcionalmente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono, o grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- o R₂ y R₄ pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con otros átomos a los cuales están unidos, un ciclo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15, conteniendo opcionalmente dicho ciclo heteroátomos como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo o selenio;
- o R₁ y R₃ pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con otros átomos a los cuales están unidos, un ciclo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15, conteniendo opcionalmente dicho ciclo heteroátomos como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo o selenio;
- X₁ y X₂, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro, bromo o yodo; o se escogen entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono; grupos -OCOR₅ o grupos -OR₅ en los que R₅ se escoge

entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15 átomos de carbono.

Para el propósito de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los intervalos numéricos incluyen siempre los extremos, a menos que se especifique otra cosa.

- 5 Para el propósito de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "que comprende" incluye también las expresiones ""que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Según una realización preferida de la presente invención, dicho sistema catalizador puede comprender al menos un co-catalizador (b) escogido entre compuestos orgánicos de un elemento M' distinto de carbono, siendo escogido dicho elemento M' entre elementos que pertenecen a los grupos 2, 12, 13 o 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente entre: boro, aluminio, zinc, magnesio, galio, estaño, incluso más preferiblemente entre aluminio y boro.

La formación del sistema catalizador que comprende el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y el co-catalizador (b) se lleva a cabo general y preferiblemente en un medio inerte líquido, más preferiblemente en un disolvente hidrocarbonado. La elección del complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y del co-catalizador (b), así como el método particular usado, pueden variar dependiendo de las estructuras moleculares y del resultado deseado, de acuerdo con lo que se describe de forma análoga en la bibliografía específica que está disponible para los expertos en el campo para otros complejos de metales de transición con ligandos imina, como se describe, por ejemplo por L. K. Johnson et al. en "Journal of the American Chemical Society" (1995), Vol. 117, páginas 6414-6415, y G. van Koten et al. en "Advances in Organometallic Chemistry" (1982), Vol. 21, páginas 151-239.

Según otra realización preferida de la presente invención, dicho co-catalizador (b) se puede escoger entre (b₁) alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II):



donde X' representa un átomo de halógeno, como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo o flúor; R₆ se escoge entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquilo o grupos ariilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y n es un entero que varía de 0 a 2.

Según otra realización preferida de la presente invención, dicho co-catalizador (b) se puede escoger entre (b₂) compuestos organo-oxigenados de un elemento M' distinto del carbono que pertenece a los grupos 13 o 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente compuestos organo-oxigenados de aluminio, galio o estaño. Dichos compuestos organo-oxigenados (b₂) se pueden definir como compuestos orgánicos de M', donde este átomo está unido a al menos un átomo de oxígeno y al menos a un grupo orgánico que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo.

Según otra realización preferida de la presente invención, dicho co-catalizador (b) se puede escoger entre (b₃) compuestos organometálicos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' distinto de carbono capaz de reaccionar con el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I), quitando del mismo un sustituyente X₁ or X₂ σ-enlazado, para formar, por un lado, al menos un compuesto neutro y, por otro, un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Co) coordinado con el ligando y un anión orgánico no coordinante que contiene el metal M', en el que la carga negativa se deslocaliza en una estructura multicéntrica.

Debería tomarse nota de que, para el objeto de la presente invención, y de las reivindicaciones siguientes, el término "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la versión de la IUPAC de la tabla Periódica de los Elementos de fecha 22 de junio de 2007, que se puede encontrar en el sitio web de internet www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf.

La expresión "grupo aromático divalente" se refiere a un grupo carbocíclico aromático que contiene uno o más anillos aromáticos. Dicho grupo aromático divalente se puede sustituir con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, escogidos entre los siguientes: átomos de halógeno, como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo; grupos hidroxilo; grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; grupos alcoxilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro; Ejemplos específicos de grupos aromáticos divalentes son: orto-fenileno, meta-fenileno, metilfenileno, trimetilfenileno, metoxifenileno, hidroxifenileno, fenoxifenileno, fluorofenileno, clorofenileno, bromofenileno, nitrofenileno, dimetilaminofenileno, naftileno, fenilnaftileno, fenantrenileno, antracencileno.

La expresión "grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos específicos de grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono son: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, isobutilo, ter-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, n-nonilo, n-decilo, 2-butilooctilo, 5-metilhexilo, 4-etilhexilo, 2-etilheptilo y 2-etilhexilo.

La expresión "grupos alquilo opcionalmente halogenados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados, en los que al menos uno de los átomos de hidrógeno se sustituye por un átomo de halógeno, como, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, preferiblemente flúor o cloro. Ejemplos específicos de grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono opcionalmente halogenados son: fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorooctilo, perfluorodecilo.

La expresión "grupos cicloalquilo" se refiere a grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo puede estar sustituidos opcionalmente con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, escogidos entre los siguientes: átomos de halógeno; grupos hidroxilo; grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; grupos alcoxilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro; Ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, hexametilciclohexilo, pentametil-ciclopentilo, 2-ciclooctiletilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo y fenilciclohexilo.

La expresión "grupos arilo" se refiere a grupos carbocíclicos aromáticos. Dichos grupo aromáticos carbocíclicos pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, escogidos entre los siguientes: átomos de halógeno, como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo; grupos hidroxilo; grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; grupos alcoxilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Ejemplos específicos de grupos arilo son: fenilo, metilfenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.

El término "ciclo" se refiere a un sistema que contiene de 3 a 6 átomos de carbono o de 4 a 6 átomos de carbono, que contiene además del átomo de nitrógeno, de manera opcional, otros heteroátomos escogidos entre nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio o fósforo. Ejemplos específicos de ciclos son: piridina, tiadiazol.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho dieno conjugado se puede escoger, por ejemplo, entre los siguientes: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, ciclo-1,3-hexadieno, o mezclas de dichos compuestos. Se prefieren el 1,3-butadieno y el isopreno.

Según una realización preferida de la presente invención, en dicho complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):

- n es 0;
- R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno, o se escogen entre grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente son un grupo metilo;
- R_3 y R_4 , iguales o diferentes entre sí, se escogen entre grupos fenilo sustituidos opcionalmente con grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente están sustituidos con uno o más grupos metilo, etilo, isopropilo o ter-butilo;
- X_1 y X_2 , iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.

Según otra realización preferida de la presente invención, en dicho complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):

- n es 1;
- Y es un grupo $CR'R''$ donde R' y R'' , iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno, o se escogen entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente son un grupo propilo;
- R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno, o se escogen entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente son un grupo metilo;
- R_3 y R_4 , iguales o diferentes entre sí, se escogen entre grupos fenilo sustituidos opcionalmente con grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente están sustituidos con uno o más grupos metilo, etilo, isopropilo o ter-butilo;
- X_1 y X_2 , iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.

Según otra realización preferida de la presente invención, en dicho complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):

- n es 0;
- R₁ y R₃, están enlazados entre sí y, junto con los otros átomos a los que están unidos, forman una piridina;
- 5 • R₂ es un átomo de hidrógeno, o se escogen entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente es un grupo metilo;
- R₄ se escoge entre grupos fenilo sustituidos opcionalmente con grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente está sustituido con uno o más grupos metilo, etilo, isopropilo o ter-butilo;
- 10 • X₁ y X₂, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.

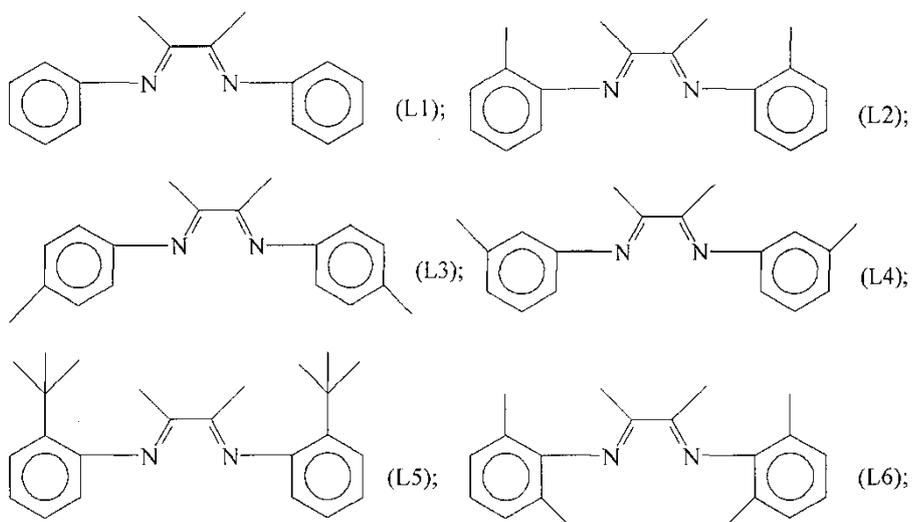
Según otra realización preferida de la presente invención, en dicho complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):

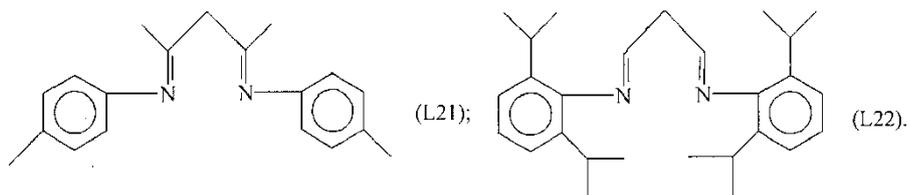
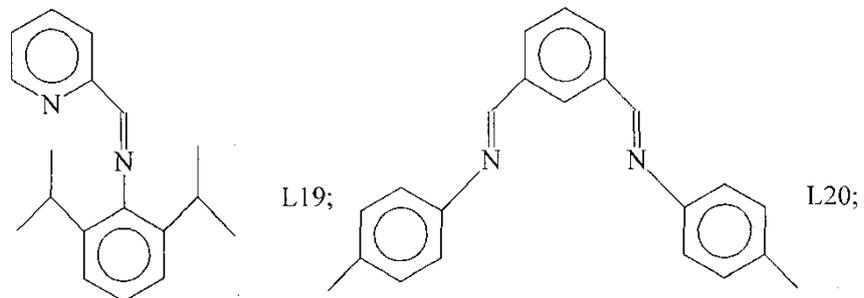
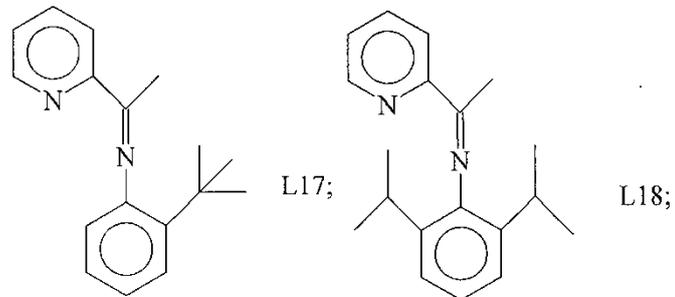
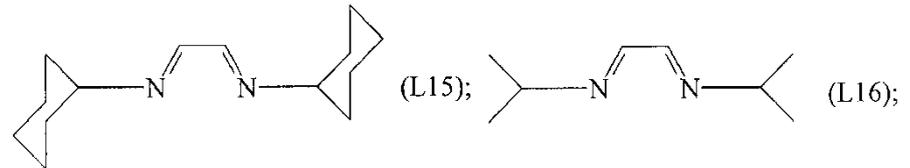
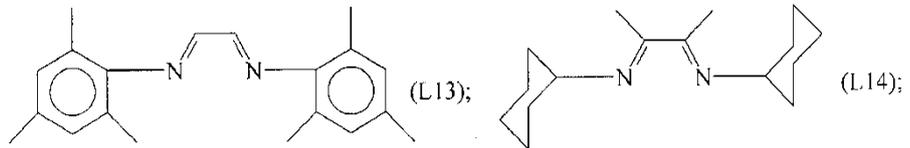
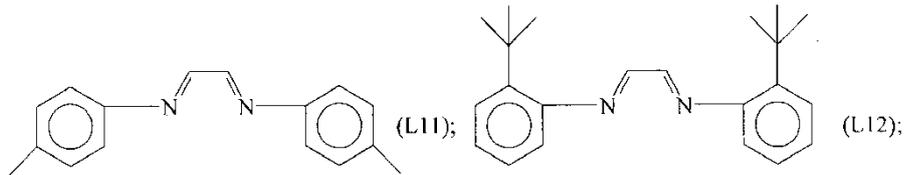
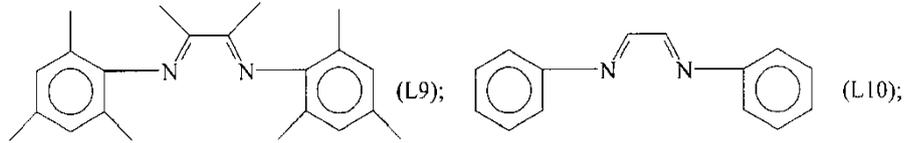
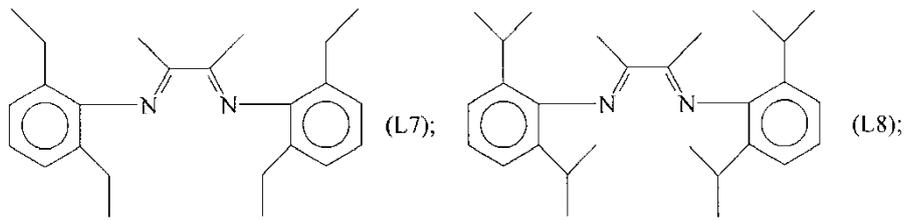
- n es 1;
- 15 • Y es un grupo aromático divalente opcionalmente sustituido, preferiblemente un grupo meta-fenileno;
- R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno, o se escogen entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente son un grupo metilo;
- R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, se escogen entre grupos fenilo opcionalmente sustituidos por grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente un grupo fenilo sustituido con un grupo metilo;
- 20 • X₁ y X₂, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.

Debería considerarse que el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I), según la presente invención, está en cualquier forma física, como por ejemplo, en forma de un sólido aislado y purificado, disuelto con un disolvente adecuado, o soportado sobre sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, preferiblemente con una forma física granular o en polvo.

El complejo de bis imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) se prepara a partir de ligandos conocidos en la técnica.

Ejemplos específicos de ligandos que se pueden usar para el objeto de la presente invención son los que tienen las fórmulas siguientes (L1)-(L22):





Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L22) se pueden preparar por medio de procedimientos conocidos en la técnica. Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L22) se pueden preparar, por ejemplo, por medio de:

- 5 • reacciones de condensación entre aminas primarias y α,β -dicetonas, como se describe, por ejemplo, por H. van der Poel et al., en "Synthetic Communication" (1978), Vol. 8, páginas 305; M. Svoboda et al., en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1981), Teil B, páginas 814-822; H. Dieck et al., en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1981), Teil B, páginas 823-832; H. Dieck et al., en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1975), Teil B, páginas 922-925;
- 10 • reacciones de condensación entre aminas primarias y glicoxales como se describe, por ejemplo, por: J.M. Kliegman et al., en "Tetrahedron" (1970), Vol. 26, páginas 2555-2560; J.M. Kliegman et al., en "The Journal of Organic Chemistry" (1970), Vol. 35(9), páginas 3140-3143; V. C. Barney C. et al., en "Journal of Chemical Society" (1953), páginas 3610-3612; L. Horner et al., en "Chemische Berichte" (1957), Vol. 90, páginas 2184-2189; J.F. Carson et al., en "Journal of the American Chemical Society" (1953), Vol. 75, páginas 4337-4338;
- 15 • reacciones de condensación entre aminas primarias y α -cetoaldehídos como se describe, por ejemplo, por: H. van der Poel et al., en "Synthetic Communication" (1978), Vol. 8, páginas 305; M. Svoboda et al., en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1981), Teil B, páginas 814-822; H. Dieck et al., en "Zeitschrift fuer Naturfoschung" (1981), Teil B, páginas 823-832;
- 20 • reacciones de condensación entre aminas primarias y β -dicetonas o β -dialdehídos, como se describe por ejemplo por: A. P. Dove et al., en "Dalton Transactions" (2004), edición 4, páginas 570-578; L. Bourget-Merle et al., en "Chemical Reviews" (2002), Vol. 102, páginas 3031-3065; P. H. Budzelaar et al., en "European Journal of Inorganic Chemistry" (2000), edición 4, páginas 753-769.

El complejo de bis imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) se puede preparar por medio de procedimientos conocidos en la técnica. Dicho complejo de bis-imina de cobalto se puede preparar, por ejemplo, mediante la reacción entre compuestos de cobalto que tienen la fórmula general $\text{Co}(\text{X})_2$ en la que X es un átomo de halógeno como, por ejemplo, cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro, tal cual o complejados con éteres [por ejemplo, dietiléter, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano], con los ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L22) indicadas anteriormente, en una proporción molar ligando (L) / cobalto (Co) que varía de 1 a 1,5, preferiblemente operando en presencia de al menos un disolvente que se puede escoger, por ejemplo, entre: disolventes clorados (por ejemplo cloruro de metileno), disolventes tipo éter [por ejemplo, tetrahidrofurano (THF)], disolventes alcohólicos (por ejemplo, butanol), disolventes hidrocarbonados (por ejemplo, tolueno), o mezclas de dichos disolventes a temperaturas ambiente o más altas. El complejo bis-imina de cobalto así obtenido se puede recuperar posteriormente mediante métodos conocidos en la técnica como, por ejemplo, precipitación por medio de un no disolvente (por ejemplo, pentano), seguida de separación por medio de filtración o decantación y posterior disolución opcional en un disolvente adecuado seguida de cristalización a baja temperatura.

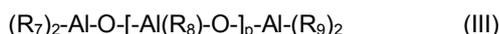
35 Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura comprendida en el intervalo de 20 °C a 25 °C.

Ejemplos específicos de alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II) que son especialmente útiles para el objeto de la presente invención son: trimetil-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-hexil)-aluminio, tri-(2,3-di-metilbutil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-heptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-pentil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-hexil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-heptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-propil-hexil)-aluminio, trietil-aluminio, tri-(2-etil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3-di-etil-pentil-aluminio), tri-*n*-propil-aluminio, tri-isopropil-aluminio, tri-(2-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-isopropil-3-metil-butil)-aluminio, tri-*n*-butil-aluminio, tri-isobutil-aluminio (TIBA), tri-ter-butil-aluminio, tri-(2-isobutil-3-metilpentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-hexil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-di-metil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2-iso-propil-3,3-dimetil-butil)-aluminio, tri-(2-tri-metilsilil-propil)-aluminio, tri-2-metil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-fenil-propil)-aluminio, tri-[2-(4-fluoro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(4-cloro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(3-isopropil-fenil-tri-(2-fenilbutil)-aluminio, tri-(3-metil-2-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-fenil-pentil)-aluminio, tri-[2-(penta-fluoro-fenil)-propil]-aluminio, tri-(2,2-difenil-etil)-aluminio, tri-(2-fenil-metilpropil)-aluminio, tri-pentil-aluminio, tri-hexil-aluminio, tri-ciclohexil-aluminio, tri-octil-aluminio, hidruro de dietil-aluminio, hidruro de di-*n*-propil-aluminio, hidruro de di-*n*-butil-aluminio, hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH, por sus siglas en inglés), hidruro de di-hexil-aluminio, hidruro de di-*iso*-hexil-aluminio, hidruro de di-octil-aluminio, hidruro de di-*iso*-octil-aluminio, dihidruro de etil-aluminio, dihidruro de *n*-propil-aluminio, dihidruro de isobutil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio (DEAC, por sus siglas en inglés), dicloruro de monoetil-aluminio (EADC, por sus siglas en inglés), cloruro de dimetil-aluminio, cloruro de di-isobutil-aluminio, dicloruro de isobutil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio (EASC, por sus siglas en inglés), y también los compuestos correspondientes en los que uno de los sustituyentes hidrocarbonados se sustituye por un átomo de hidrógeno y aquellos en los cuales uno o dos de los sustituyentes hidrocarbonados se sustituyen con un grupo iso-butilo. Se prefieren especialmente el cloruro de dietil-aluminio (DEAC), el dicloruro de monoetil-aluminio (EADC) y el sesquicloruro de etil-aluminio.

5 Cuando se usan para la formación de un sistema catalizador de (co)polimerización, los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II) se pueden poner en contacto, preferiblemente, con un complejo de bis-imina de cobalto que tienen una fórmula general (I), en proporciones tales que la relación molar entre el cobalto presente en el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y el aluminio presente en los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II) puede variar de 5 a 5.000, preferiblemente de 10 a 1000. La secuencia según la cual se ponen en contacto el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y el alquil-aluminio que tiene la fórmula general (II) no es particularmente crítica.

Se pueden encontrar más detalles relativos a los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II) en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

10 Según una realización particularmente preferida, dichos compuestos organo-oxigenados (b₂) se pueden escoger entre aluminoxanos que tienen la fórmula general (III):



15 en la cual R₇, R₈ y R₉, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo o flúor; o se escogen entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquilo o grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p es un entero que varía de 0 a 1.000.

20 Como es sabido, los aluminoxanos son compuestos que tienen enlaces Al-O-Al, con una proporción O/Al variable, que se pueden obtener mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, mediante reacción, en condiciones controladas, de un alquilo de aluminio o de un haluro de alquilaluminio, con agua o con otros compuestos que contienen cantidades predeterminadas de agua disponible, tal como, por ejemplo, en el caso de la reacción de trimetilaluminio con sulfato de aluminio hexahidratado, sulfato de cobre pentahidratado o sulfato de hierro pentahidratado.

25 Dichos aluminoxanos, y, en particular, el metil aluminoxano (MAO), son compuestos que se pueden obtener mediante procedimientos químicos organometálicos conocidos como, por ejemplo, mediante la adición de trimetil-aluminio a una suspensión de sulfato de aluminio hidratado en hexano.

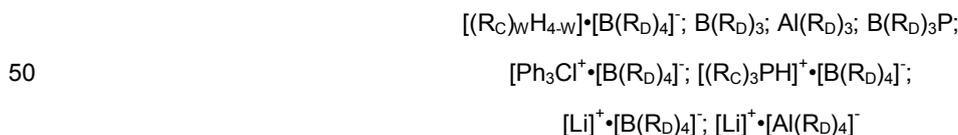
30 Cuando se usan para la formación de un sistema catalizador de (co)polimerización, los aluminoxanos que tienen la fórmula general (III) se pueden poner en contacto, preferiblemente, con un complejo de bis-imina de cobalto que tiene una fórmula general (I), en proporciones tales que la relación molar entre el aluminio (Al) presente en el aluminoxano que tiene la fórmula general (III) y el cobalto presente en el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) puede variar de 10 a 10.000, preferiblemente de 100 a 5.000. La secuencia según la cual se ponen en contacto el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y el aluminoxano que tiene la fórmula general (III) no es particularmente crítica.

35 Además de los aluminoxanos preferidos anteriores que tienen la fórmula general (III), la definición del compuesto (b₂) según la presente invención puede incluir también galoxanos, en los cuales, en la fórmula general (III), está presente galio en sustitución del aluminio y estanoxanos en los que, en la fórmula general (III), está presente estaño en sustitución del aluminio, cuyo uso como co-catalizadores en la polimerización de olefinas en presencia de complejos de tipo metalloceno es conocido. Se pueden encontrar más detalles acerca de dichos galoxanos y estanoxanos por ejemplo, en los documentos de las patentes americanas US 5.128.295 y US 5.258.475.

40 Ejemplos específicos de aluminoxanos que tienen la fórmula general (III) que son particularmente útiles para el objeto de la presente invención son: metilaluminoxano (MAO), etil-aluminoxano, n-butil-aluminoxano, tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO), ter-butil-aluminoxano, tetra-(2,4,4-tri-metil-pentil)-aluminoxano (TIOAO), tetra-(2,3-di-metil-butil)-aluminoxano (TDMBAO) y tetra-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminoxano (TTMBAO). Se prefiere en especial el metilaluminoxano (MAO).

45 Se pueden encontrar más detalles relativos a los aluminoxanos que tienen la fórmula general (III) en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

Según una realización preferida de la presente invención, dichos compuestos o mezclas de compuestos (b₃) se pueden escoger entre compuestos de aluminio y especialmente de boro como, por ejemplo, los representados mediante las siguientes fórmulas generales:



en las cuales w es un entero que varía de 0 a 3, cada grupo R_C representa de manera independiente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R_D representa, de manera

independiente, un grupo arilo parcial o totalmente, preferiblemente totalmente, fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y P representa un radical pirrol opcionalmente sustituido.

5 Cuando se usan para la formación de un sistema catalizador para (co)polimerización según la presente invención, los compuestos o mezclas de compuestos (b_3) pueden, preferiblemente, ponerse en contacto con un complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I), en proporciones tales que la relación molar entre el metal (M') presente en los compuestos o mezclas de compuestos (b_3) y el cobalto presente en el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) varía de 0,1 a 15, preferiblemente de 0,5 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6. La secuencia según la cual se ponen en contacto el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y el compuesto o la mezcla de compuestos (b_3) no es particularmente crítica.

10 Dichos compuestos o mezclas de compuestos (b_3), especialmente cuando X_1 y X_2 en el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) son diferentes de grupos alquilo, se deben usar en combinación con un aluminóxano que tiene de fórmula general (III) tal como, por ejemplo, metilaluminóxano (MAO), o, preferiblemente, un alquilaluminio que tiene de fórmula general (II), más preferiblemente un trialquilaluminio que tiene de 1 a 9 átomos de carbono en cada resto alquílico, como, por ejemplo, trimetil-aluminio, trietil-aluminio o tri-isobutil-aluminio (TIBA).

15 En la siguiente lista se esquematizan de forma cualitativa ejemplos de los métodos que se usan generalmente para la formación de un sistema catalizador para co(polimerización) según la presente invención, cuando se usan compuestos o mezclas de compuestos (b_3); sin embargo, dichos ejemplos no limitan, de ninguna forma, el alcance global de la presente invención:

20 (m_1) contacto de un complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) en la que al menos uno de X_1 y X_2 es un grupo alquilo, con al menos un compuesto o mezcla de compuestos (b_3) cuyo catión es capaz de reaccionar con dicho grupo alquilo para formar un compuesto neutro y cuyo anión es voluminoso, no coordinante y capaz de deslocalizar la carga negativa;

25 (m_2) reacción de un complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) con al menos un alquil aluminio que tiene la fórmula general (II), preferiblemente un trialquil aluminio, usado en un exceso molar de 10/1 a 300/1, seguida de reacción con un ácido de Lewis fuerte, como, por ejemplo, tris (pentafluorofenil)boro [compuesto (b_3)], en una cantidad casi estequiométrica o en un ligero exceso respecto del cobalto (Co);

30 (m_3) contacto y reacción de un complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) con un exceso molar de 10/1 a 1.000/1, preferiblemente de 100/1 a 500/1, de al menos un trialquil aluminio o un haluro de alquil aluminio representado por la fórmula $AlR''^4 Z_{3-m}$ en la cual R'' es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, o una mezcla de ellos, Z es un halógeno, preferiblemente cloro o bromo, y m es un número decimal que varía de 1 a 3, seguido de la adición, a la composición así obtenida, de al menos un compuesto o una mezcla de compuestos (b_3) en cantidades tales que la relación entre dicho compuesto o mezcla de compuestos (b_3) o del aluminio de dicho compuesto o mezcla de compuestos (b_3) y el cobalto del complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) varía de 0,1 a 15, preferiblemente de 1 a 6.

40 Ejemplos de compuestos o mezclas de compuestos (b_3) capaces de producir un sistema catalizador iónico mediante reacción de un complejo de bis-imina de cobalto que tiene fórmula general (I) según la presente invención, se describen, aunque sin referencia a la formación de complejos metalocénicos iónicos, en las siguientes publicaciones, cuyo contenido se incorpora a esta especificación como referencia:

- W. Beck et al., "Chemical Reviews" (1988), Vol. 88, páginas 1405-1421;
- S. H. Stares, "Chemical Reviews" (1993), Vol. 93, páginas 927-942;
- solicitudes de patente europeas EP 277 003, EP 495 375, EP 520 732, EP 427 697, EP 421 659, EP 45 418044;
- solicitudes de patentes internacionales publicadas WO 92/00333, WO 92/05208.

50 Ejemplos específicos de un compuesto o mezcla de compuestos (b_3) particularmente usados con el objetivo de la presente invención son: tetrakis-pentafluorofenil-borato de tributilamonio, tetrakis-pentafluorofenil-aluminato de tributilamonio, tetrakis-[(3,5-di-(trifluorofenilo))-borato de tributilamonio, tetrakis-(4-fluorofenilo)-borato de tributilamonio, tetrakis-pentafluorofenil-borato de N,N-dimetilbencil-amonio, tetrakis-pentafluorofenil-borato de N,N-dimetil-hexil-amonio, tetrakis-(pentafluorofenil)-borato de N,N-dimetilamonio, tetrakis-(pentafluorofenil)-aluminato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis-(pentafluorofenil)-borato de di-propil-amonio, tetrakis-(pentafluorofenil)-borato de di-ciclohexil-amonio, tetrakis-(pentafluorofenil)-borato de tri-fenil-carbenio, tetrakis-(penta-fluorofenil)-aluminato de tri-fenilcarbenio, tris(pentafluorofenil)-boro, tris(pentafluorofenil)-aluminio o sus mezclas. Se prefieren los tetrakis-pentafluorofenil-boratos.

Para el objeto de la presente invención y de las siguientes reivindicaciones, los términos "mol" y "proporción molar" se usan en referencia a compuestos formados por moléculas y también en referencia a átomos e iones, omitiendo, para los últimos, los términos átomo gramo o radio atómico, incluso aunque sean más correctos científicamente.

5 De manera opcional, se pueden añadir otros aditivos o componentes al sistema catalizador descrito previamente con el fin de adaptarlo para satisfacer requisitos prácticos concretos. Por lo tanto debería considerarse que el sistema catalizador así obtenido se incluye en el alcance de la presente invención. Aditivos y/o componentes que se pueden añadir en la preparación y/o en la formulación del sistema catalizador previamente descrito son, por ejemplo: disolventes inertes como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos; éteres alifáticos y/o aromáticos; aditivos que coordinan débilmente (por ejemplo, bases de Lewis) escogidos, por ejemplo, entre olefinas no polimerizables; éteres estéricamente impedidos o pobres electrónicamente; agentes halogenados como, por ejemplo, haluros de silicio, hidrocarburos halogenados, preferiblemente clorados; o mezclas de dichos compuestos.

Como ya se ha especificado previamente en el texto, dicho sistema catalizador se puede preparar según métodos conocidos en la técnica.

15 Por ejemplo, dicho sistema catalizador se puede preparar separadamente (se puede preformar) y posteriormente introducirlo en el medio ambiente de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalizador se puede preparar haciendo reaccionar un complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) con al menos un co-catalizador (b), opcionalmente en presencia de otros aditivos o componentes escogidos entre los listados anteriormente en el texto, en presencia de un disolvente tal como, por ejemplo, tolueno o heptano, a una temperatura que puede variar entre 20 °C y 60 °C, durante un período de tiempo que puede variar de 10 segundos a 20 10 horas, preferiblemente de 30 segundos a 5 horas. Se pueden encontrar más detalles de la preparación de dichos sistemas catalizadores en los ejemplos que se proporcionan más adelante en esta especificación.

De forma alternativa, dicho sistema catalizador se puede preparar in situ, es decir, directamente en el medio ambiente de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalizador se puede preparar introduciendo el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I), el co-catalizador (b) y el dieno o los dienos conjugados preseleccionados que se van a (co)polimerizar, de manera separada, funcionando en las condiciones en las cuales se lleva a cabo la (co)polimerización.

Para el objeto de la presente invención, dichos sistemas catalizadores se pueden soportar también sobre sólidos inertes que consisten, preferiblemente, en óxidos de silicio y/o de aluminio, como, por ejemplo, sílice, alúmina o silico-aluminatos. Se pueden usar las técnicas de soporte conocidas, para soportar dichos sistemas catalizadores, que comprenden, generalmente, poner en contacto, en un medio líquido inerte adecuado, el portador, activado opcionalmente calentando y elevando la temperatura por encima de 200 °C y uno o ambos componentes del sistema catalizador, es decir, el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y el co-catalizador, objeto de la presente invención. Para el objetivo de la presente invención, no es necesario que ambos componentes estén soportados, ya que en la superficie del portador puede estar solo el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) o el co-catalizador (b) solo. En el último caso, el componente que falta en la superficie, se pone en contacto posteriormente con el componente soportado, en el momento en el que se va a formar el catalizador activo para la polimerización.

El complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y los sistemas catalizadores basados en él, que se han soportado sobre un sólido mediante la funcionalización del último y la formación de un enlace covalente entre el sólido y el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I), se incluyen también en el alcance de la presente invención.

La cantidad de complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y de co-catalizador (b) que se puede usar en el procedimiento objeto de la presente invención varía según el proceso de (co)polimerización que se lleve a cabo. En cualquier caso, dicha cantidad es tal que se obtenga una proporción molar entre el cobalto presente en el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I) y el metal presente en el co-catalizador (b), por ejemplo aluminio cuando el co-catalizador (b) se escoge entre alquilos de aluminio (b₁) o aluminóxanos (b₂), boro cuando el co-catalizador (b) se escoge entre compuestos o mezclas de compuestos (b₃) que tienen la fórmula general (III), incluida dentro de los valores previamente indicados.

Según una realización preferida de la invención, dicho proceso se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte escogido, por ejemplo, entre: hidrocarburos alifáticos saturados como, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano o sus mezclas; hidrocarburos cicloalifáticos saturados como por ejemplo, ciclopentano, ciclohexano o sus mezclas; mono-olefinas, como, por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno o sus mezclas; hidrocarburos aromáticos como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o sus mezclas; hidrocarburos halogenados como, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno o sus mezclas. Dicho disolvente se escoge, preferiblemente, entre hidrocarburos alifáticos saturados.

De manera alternativa, dicho procedimiento se puede llevar a cabo utilizando, como disolvente, el mismo o los mismos dienos conjugados que se van a polimerizar, según un procedimiento conocido como procedimiento "en masa" o "a granel".

5 Según una realización preferida de la presente invención, la concentración del dieno conjugado que se va a (co)polimerizar en dicho disolvente orgánico inerte varía de 5 % en peso a 50 % en peso, preferiblemente de 10 % en peso a 20 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de dieno conjugado y de disolvente orgánico inerte.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento se puede llevar a cabo a una temperatura que varía de -70 °C a +100 °C, preferiblemente de -20 °C a +80 °C.

10 En la medida en que interviene la presión, es preferible operar a la presión de los componentes de la mezcla que se va a (co)polimerizar.

Dicho procedimiento se puede llevar a cabo en continuo o por lotes.

Como se ha indicado previamente en el texto, dicho procedimiento permite obtener (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, en particular polibutadieno lineal o ramificado, con un alto contenido de unidades 1,4-cis, es decir, un contenido de unidades 1,4-cis \geq 98 %.

15 A continuación se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitadores, para una mejor comprensión de la presente invención y para su realización práctica.

EJEMPLOS

Reactivos y materiales

20 Los reactivos y los materiales usados en los siguientes ejemplos de la invención se indican en la lista siguiente, junto con sus pretratamientos opcionales y su proveedor:

- dicloruro de cobalto (CoCl_2) (Stream Chemicals); usado tal cual;
- tetrahidrofurano (THF) (Carlo Erba, RPE): mantenido a temperatura de reflujo sobre potasio / benzofenona y luego destilado bajo nitrógeno;
- ácido fórmico (85 %) (Carlo Erba, RPE): usado tal cual;
- 25 • 2,3-butanodiona (Aldrich): usado tal cual;
- 2-*ter*-butilnilina (Aldrich): usado tal cual;
- 2,6-dietilnilina (Aldrich): usado tal cual;
- 2,4,6-trimetilnilina (Aldrich): usado tal cual;
- 2,6-di-*iso*-propilnilina (Aldrich): usado tal cual;
- 30 • p-toluidina (Aldrich): usado tal cual;
- benceno-1,3-carboxialdehído (Aldrich): usado tal cual;
- acetilpiridina (Aldrich): usado tal cual;
- glioxal (disolución acuosa al 40 %) (Aldrich): usado tal cual;
- tolueno (Aldrich): puro, \geq 99,5 %, destilado sobre sodio (Na) en atmósfera inerte;
- 35 • pentano (Aldrich): puro, \geq 99,5 %, destilado sobre sodio (Na) en atmósfera inerte;
- metilaluminoxano (MAO) (disolución en tolueno al 10 % en peso) (Aldrich): usado tal cual;
- acetilacetona (Aldrich): usado tal cual;
- 1,3-butadieno (Air Liquide): puro, \geq 99,5%, evaporado del depósito antes de cada producción, secado haciéndolo pasar a través de una columna empaquetada con tamices moleculares y condensado dentro del
- 40 reactor que ha sido pre-enfriado a -20 °C;
- ácido clorhídrico en disolución acuosa al 37 % (Aldrich): usado tal cual;

- ácido p-toluensulfónico (Aldrich): usado tal cual;
 - carbonato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich): usado tal cual;
 - sulfato de magnesio (MgSO_4) (Aldrich): usado tal cual;
 - metanol (Carlo Erba, RPE): usado tal cual;
- 5
- etanol (Carlo Erba, RPE): usado como tal o, de manera opcional, anhidricado mediante destilación sobre magnesio (Mg);
 - diclorometano (Carlo Erba, RPE): usado tal cual;
 - tetracloroetileno deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): usado tal cual;
 - cloroformo deuterado (CDCl_3) (Acros): usado tal cual.
- 10 Los métodos de análisis y de caracterización, cuando se usaron, se indican a continuación.

Análisis elemental

a) Determinación de Co

15 Para la determinación de la cantidad en peso de cobalto, (Co) en los complejos de bis-imina de cobalto usados para el objeto de la presente invención, se colocó en un crisol de platino de aproximadamente 30 ml, una parte alícuota pesada exactamente, operando en una caja seca bajo flujo de nitrógeno, de aproximadamente 30 mg - 50 mg de muestra, junto con una mezcla de 1 ml de ácido fluorhídrico (HF) al 40 %, 0,25 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 96 % y 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70 %. El crisol se calentó luego en una placa, aumentando la temperatura hasta la aparición de vapores blancos de ácido sulfúrico (aproximadamente 200 °C). La mezcla así obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente (20 °C - 25 °C), se añadió 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70 % y luego se calentó la muestra hasta la reaparición de vapores. Tras repetir la secuencia dos veces más, se obtuvo una disolución límpida, casi incolora. A continuación se añadieron 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) y aproximadamente 15 ml de agua, sin calentar, y la mezcla se calentó luego hasta 80 °C, durante aproximadamente 30 minutos. La muestra así preparada se diluyó con agua que tenía una pureza MilliQ hasta un peso de aproximadamente 50 g, que se pesaron exactamente, para obtener una disolución sobre la cual se realizó una determinación instrumental analítica utilizando un espectrómetro ICP-OES (de espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente, por sus siglas en inglés) Thermo Optek IRIS Advantage Duo, por comparación con disoluciones de una concentración conocida. Con este objetivo, se preparó una curva de calibración para cada analito, dentro del intervalo 0 ppm - 10 ppm, midiendo disoluciones que tenían un título conocido, obtenidas por dilución por peso de disoluciones certificadas.

20 La disolución de la muestra preparada según se ha descrito previamente se diluyó de nuevo en peso de tal forma que se obtuvieran concentraciones próximas a las usadas como referencia, antes de llevar a cabo el análisis espectrofotométrico. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Se consideraron aceptables los resultados si los resultados individuales de los ensayos duplicados no diferían en más del 2 % respecto de su valor promedio.

b) Determinación de cloro

35 Con este objetivo, se pesaron con exactitud en vaso de 100 ml muestras de complejos de bis-imina de cobalto usados para el objetivo de la presente invención, de aproximadamente 30 mg - 50 mg, en una caja seca bajo corriente de nitrógeno. Se añadieron 2 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y 50 ml de agua MilliQ, fuera de la caja seca. La mezcla se llevó hasta su punto de ebullición en una placa, con agitación magnética, durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó que se enfriara, se añadió ácido sulfúrico diluido (H_2SO_4) 1/5 hasta que la reacción se hizo ácida y la mezcla se valoró con nitrato de plata (AgNO_3) 0,1 N con un valorador potenciométrico.

40 c) Determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno

La determinación del carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, en los complejos de bis-imina de cobalto, usados para el objetivo de la presente invención, y también en los ligandos usados para el objetivo de la presente invención, se llevó a cabo mediante un analizador automático Carlo Erba modelo 1106.

Espectros ^{13}C -RMN y ^1H -RMN

45 Los espectros ^{13}C -RMN y ^1H -RMN se registraron mediante un espectrómetro de resonancia magnética nuclear modelo Bruker Avance 400, utilizando tetracloroetileno deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) a 103 °C y hexametildisiloxano (HDMS) como estándar interno o usando cloroformo deuterado (CDCl_3), a 25 °C y tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Con este propósito se utilizaron disoluciones poliméricas con concentraciones iguales al 10 % en peso respecto del peso total de la disolución polimérica.

Se determinó la microestructura de los polímeros [es decir, el contenido de unidades 1,4-cis (%)] mediante el análisis del espectro anterior sobre la base de lo que se indica en la bibliografía por D. V. Mochel en "Journal of Polymer Science Parte A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, edición 4, páginas 1009-1018.

Espectro I.R.

5 Los espectros IR (FT-IR) se registraron mediante espectrofotómetros Thermo Nicolet Nexus 670 y Bruker IFS 48.

Los espectros IR (FT-IR) de los ligandos usados en la presente invención se obtuvieron dispersando el ligando a analizar en bromuro de potasio anhidro (KBr) (discos de KBr), o en una suspensión de nujol.

10 Los espectros IR (FT-IR) de los complejos de bis-imina de cobalto usados en la presente invención se obtuvieron dispersando el complejo de bis-imina de cobalto a analizar en bromuro de potasio anhidro (discos de KBr) o en una suspensión de nujol.

Los espectros IR (FT-IR) de los polímeros se obtuvieron a partir de partículas poliméricas sobre tabletas de bromuro de potasio (KBr), siendo obtenidas dichas películas por deposición de una disolución del polímero que se va a analizar en o-diclorobenceno caliente. La concentración de las disoluciones poliméricas analizadas fue igual a 10 % en peso respecto del peso total de la disolución polimérica.

15 Análisis térmico (DSC)

El análisis térmico DSC ("calorimetría diferencial de barrido", por sus siglas en inglés), para determinar el punto de fusión (T_f) y la temperatura de cristalización (T_c) de los polímeros obtenidos, se llevó a cabo utilizando un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer Pyris. Para ello, se analizaron 5 mg de polímero, con una velocidad de barrido que variaba de 1°C/min a 20°C/min, en una atmósfera inerte de nitrógeno.

20 El análisis térmico DSC (calorimetría diferencial de barrido) para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros obtenidos se llevó a cabo mediante el calorímetro descrito previamente, utilizando el siguiente programa térmico: isoterma durante 3 minutos a +70 °C; enfriamiento desde +70 °C hasta -90 °C a una velocidad de 10 °C/min; isoterma durante 3 minutos a -90 °C; calentamiento desde -90 °C hasta +70 °C a una velocidad de 10 °C/min.

25 Determinación del peso molecular

La determinación del peso molecular (M_w , por sus siglas en inglés) de los polímeros obtenidos se llevó a cabo mediante GPC (cromatografía por permeación de gel, por sus siglas en inglés) funcionando con las condiciones siguientes:

- Bomba Agilent 1100;
- 30 • Detector IR Agilent 1100;
- columnas PL Mezcladas-A;
- disolvente / eluyente: tetrahidrofurano (THF);
- caudal: 1 ml/min;
- temperatura: 25 °C;
- 35 • cálculo de la masa molecular: método de calibración universal.

Se especifican el peso molecular promedio en peso (M_w) y el "índice de polidispersidad" (PDI, por sus siglas en inglés) correspondiente a la relación M_w/M_n (M_n = peso molecular promedio en número).

Determinación de la ramificación

40 La determinación de la ramificación de los polímeros obtenidos se llevó a cabo por medio de la técnica GPC/MALLS acoplado un detector de dispersión de luz multiángulo (MALLS por sus siglas en inglés) con una elución convencional SEC/RI, funcionando con las siguientes condiciones:

- Bomba Agilent 1050;
- Detector IR Agilent 1050;
- Tecnología detector MALLS Dawn-DSP Wyatt - $\lambda = 632,8$ nm;
- 45 • columnas PL GEL Mezcladas-A (x4);

- disolvente / eluyente: tetrahidrofurano (THF);
- caudal: 1 ml/min;
- temperatura: 25 °C.

5 Con las condiciones de funcionamiento descritas previamente, se puede llevar a cabo a la vez la medida absoluta del peso molecular y del radio de giro de las macromoléculas que separa el sistema cromatográfico: la cantidad de luz dispersada por una especie macromolecular en disolución puede usarse, de hecho, directamente, para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular en la dispersión se correlaciona directamente con sus dimensiones promedio. La relación fundamental que se usa viene representada por la siguiente ecuación (1):

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2c \quad (1)$$

10 en donde:

- K^* es la constante óptica que depende de la longitud de onda de la luz usada, del índice de refracción (dn/dc) del polímero y del disolvente usado;
- M_w es el peso molecular promedio en peso;
- c es la concentración de la disolución polimérica;
- 15 • R_θ es la intensidad de la luz dispersada, medida en el ángulo θ (factor de Rayleigh "en exceso");
- P_θ es la función que describe la variación de la luz dispersada con el ángulo al cual se mide, igual a 1, para un ángulo θ igual a 0.
- A_2 es el segundo coeficiente del virial.

20 Para concentraciones muy bajas, (típicas de un sistema GPC), la ecuación (1) anteriormente indicada se reduce a la siguiente ecuación (2):

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad (2)$$

en la cual K^* , c , R_θ , M_w y P_θ tienen los mismos significados explicados anteriormente y llevando a cabo las medidas en varios ángulos, la extrapolación a ángulo 0 de la función K^*c/R_θ en relación con $\sin^2\theta/2$ proporciona directamente el peso molecular a partir del valor de corte (con el eje) y el radio de giro a partir de la pendiente.

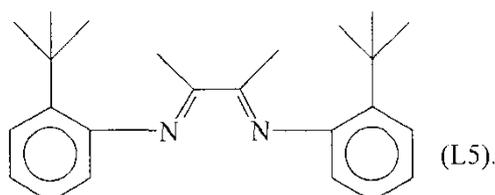
25 Además, puesto que esta medida se lleva a cabo para cada tramo del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como del radio de giro.

Las dimensiones macromoleculares en disolución están relacionadas directamente con el grado de ramificación: para el mismo peso molecular, cuanto más pequeñas son las dimensiones de la macromolécula respecto de su correspondiente lineal, mayor será el grado de ramificación.

30 Las informaciones respecto de la macroestructura del polímero se deducen cualitativamente del valor del parámetro α , que representa la pendiente de la curva que relaciona el radio de giro con el peso molecular: cuando, a igualdad de condiciones de análisis, este valor disminuye respecto de una macroestructura de tipo lineal, hay presencia de un polímero que tiene una macroestructura de tipo ramificado. El valor típico del parámetro α para polibutadieno lineal que tiene un alto contenido de unidades 1,4-cis, en tetrahidrofurano (THF), es igual a 0,58 - 0,60.

35 EJEMPLO 1

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L5)



Se añadieron unas pocas gotas de ácido fórmico a una disolución de 13,49 g (90 mmoles) de 2-ter-butilanilina en 50 ml de metanol, obteniendo una disolución amarilla. Se añadió a dicha disolución, gota a gota y bajo agitación, una disolución de 2,3-butanodiona (3,875 g - 45 mmoles) en 30 ml de metanol.

- 5 El conjunto se dejó a temperatura ambiente, bajo agitación, durante aproximadamente 2 horas, hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. Se dejó todo en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó bajo vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 14,1 g de un producto sólido amarillento (rendimiento = 90 %) que tenía la fórmula (L5).

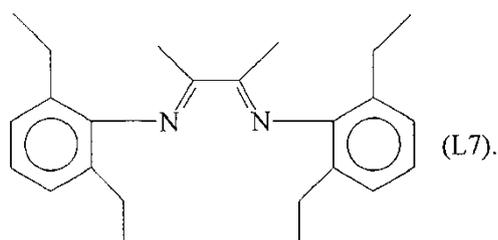
FT-IR (nujol): 1636 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 348,53.

- 10 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,95 % (82,71 %); H: 9,26 % (9,25 %); N: 8,02 % (8,01 %);

EJEMPLO 2

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L7)



- 15 Se añadieron unas pocas gotas de ácido fórmico a una disolución de 21,81 g (180 mmoles) de 2,6-dietilanilina en 80 ml de metanol, obteniendo una disolución amarilla. Se añadió a dicha disolución, gota a gota y bajo agitación, una disolución de 2,3-butanodiona (7,75 g - 90 mmoles) en 100 ml de metanol.

- 20 El conjunto se dejó a temperatura ambiente, bajo agitación, durante aproximadamente 2 horas, hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. Se dejó todo en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó bajo vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 27 g de un producto sólido amarillento (rendimiento = 86 %) que tenía la fórmula (L7).

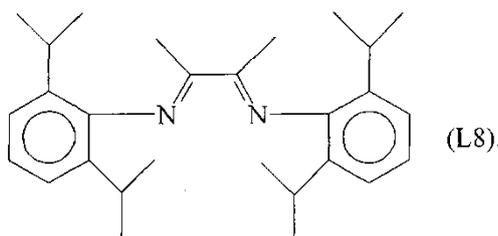
FT-IR (nujol): 1644 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 348,53.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 82,6 % (82,71 %); H: 9,29 % (9,25 %); N: 8,04 % (8,04 %).

EJEMPLO 3

- 25 Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L8)



Se añadieron unas pocas gotas de ácido fórmico a una disolución de 15,96 g (90 mmoles) de 2,6-di-isopropilanilina en 80 ml de metanol, obteniendo una disolución amarilla. Se añadió a dicha disolución, gota a gota y bajo agitación, una disolución de 2,3-butanodiona (3,875 g - 45 mmoles) en 80 ml de metanol.

- 30 El conjunto se dejó a temperatura ambiente, bajo agitación, durante aproximadamente 2 horas, hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. Se dejó todo en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó bajo vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 15,4 g de un producto sólido amarillento (rendimiento = 84 %) que tenía la fórmula (L8).

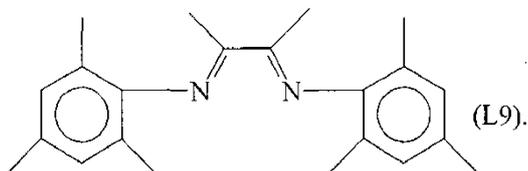
FT-IR (nujol): 1640 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

- 35 Peso molecular (MW): 404,64.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 82,86 % (83,11 %); H: 9,97 % (9,96 %); N: 6,94 % (6,92 %).

EJEMPLO 4

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L9)



- 5 Se añadieron unas pocas gotas de ácido fórmico a una disolución de 24,34 g (180 mmoles) de 2,4,6-dietilanilina en 60 ml de metanol, obteniendo una disolución amarilla. Se añadió a dicha disolución, gota a gota y bajo agitación, una disolución de 2,3-butanodiona (7,75 g - 90 mmoles) en 100 ml de metanol.

10 El conjunto se dejó a temperatura ambiente, bajo agitación, durante aproximadamente 2 horas, hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo. Se dejó todo en reposo durante 14 horas y posteriormente se filtró y se secó bajo vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 27,25 g de un producto sólido amarillento (rendimiento = 94,5 %) que tenía la fórmula (L9).

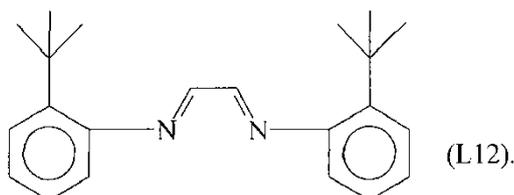
FT-IR (nujol): 1637 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 320,48.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,62 % (82,45 %); H: 8,80 % (8,81 %); N: 8,66 % (8,74 %).

15 EJEMPLO 5

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L12)



- 20 Se disolvieron 14,924 g (100 mmoles) de 2-ter-butilanilina en una mezcla de metanol y agua destilada (50 ml + 100 ml). Se añadieron 7,26 g (50 mmoles) de glioxal (40 % en peso de disolución acuosa), con agitación vigorosa, a la disolución así obtenida, que se enfrió hasta 0 °C con un baño de agua y hielo. Se dejó la disolución amarilla obtenida, con agitación a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con metanol, se recristalizó en pentano y se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 12 g de un producto amarillo microcristalino (rendimiento = 75 %) que tenía la fórmula (L12).

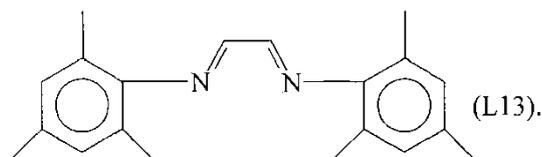
FT-IR (nujol): 1608 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

25 Peso molecular (MW): 320,47.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 82,42 % (82,45 %); H: 8,80 % (8,81 %); N: 8,76 % (8,74 %).

EJEMPLO 6

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L13)



- 30 Se disolvieron 13,52 g (100 mmoles) de 2,4,6-trimetilanilina en una mezcla de metanol y agua destilada (50 ml + 100 ml). Se añadieron 7,26 g (50 mmoles) de glioxal (40 % en peso de disolución acuosa), con agitación vigorosa, a la disolución así obtenida, que se enfrió hasta 0 °C con un baño de agua y hielo. Se dejó la disolución amarilla obtenida, con agitación a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se

lavó con metanol, se recristalizó en pentano y se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 12 g de un producto amarillo microcristalino (rendimiento = 82 %) que tenía la fórmula (L13).

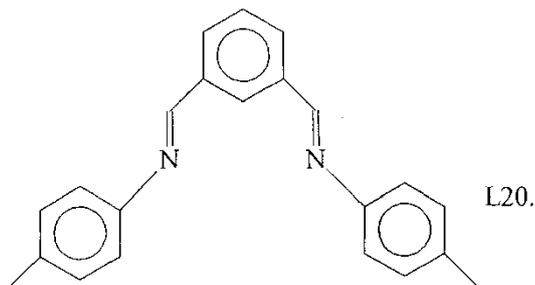
FT-IR (nujol): $1616\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 292,42.

5 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 82,0 % (82,15 %); H: 8,28 % (8,27 %); N: 9,5 % (9,58 %).

EJEMPLO 7

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L20)



10 Se disolvió 1 g (7,4 mmoles) de benceno-1,3-carboxialdehído (diisofalaldehído) en 20 ml de etanol anhidro. A la disolución así obtenida se añadieron 1,75 g de p-toluidina (16,3 mmoles) y unas pocas gotas de ácido fórmico. Se dejó la disolución amarilla obtenida, con agitación a temperatura ambiente, durante 4 horas, obteniéndose la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con etanol y pentano y se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 2 g de un producto amarillo sólido (rendimiento = 86 %) que tenía la fórmula (L20).

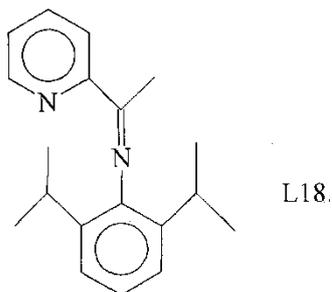
FT-IR (nujol): $1625\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

15 Peso molecular (MW): 312,41.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 84,4 % (84,58 %); H: 6,4 % (6,45 %); N: 9,0 % (8,97 %).

EJEMPLO 8

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L18)

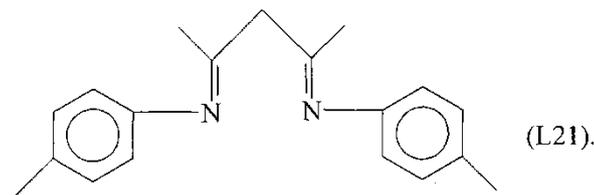


20 Se introdujeron 15,96 g (90 mmoles) of 2,6-di-isopropilanilina en un matraz junto con 50 ml de metanol y 0,25 ml de ácido fórmico. A la disolución así obtenida, se añadieron, gota a gota, 10,9 g (90 mmoles) de acetilpiridina. La disolución obtenida se dejó, bajo agitación, a temperatura ambiente, hasta que se obtuvo la precipitación de un sólido, el cual se filtró, se lavó con metanol frío y se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 12,6 g de un producto blanco, microcristalino (rendimiento = 53 %) que tenía la fórmula (L18).

25 FT-IR (nujol): $1652\text{ cm}^{-1}\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Peso molecular (MW): 280,41.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,52 % (81,38 %); H: 8,57 % (8,63 %); N: 9,90 % (9,99 %).

EJEMPLO 9**Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L21)**

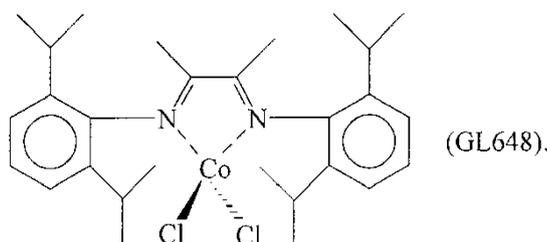
5 Se calentó hasta temperatura de reflujo una mezcla de p-toluidina (2,68 g, 25 mmoles), 2,4-pentadiona (1,24 g, 12 mmoles) y ácido p-toluenosulfónico (2,13 g) en tolueno (35 ml), durante 24 horas, en un equipo Dean-Stark. Al final, se decantó el tolueno y el residuo obtenido se trató con dietiléter (30 ml), agua (25 ml) y carbonato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Se dejó la mezcla obtenida, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos, y posteriormente se separó la capa de éter de la capa acuosa y se anhidrificó con sulfato de magnesio (MgSO_4). Luego, se eliminó el disolvente mediante evaporación bajo vacío. El residuo obtenido se secó bajo vacío, a 100 °C, y, posteriormente, se recristalizó en hexano, obteniéndose 2,7 g de un producto microcristalino (rendimiento = 78 %), que tenía la fórmula (L21).

FT-IR (nujol): $1611 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): $\delta = 12,66$ (s, 1H), 7,10 (d, 4H, ArH), 6,86 (d, 4H), 4,85 (s, 1H), 2,30 (s, 6H), 1,98 (s, 6H) ppm.

15 Peso molecular (MW): 278,41.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,80 % (81,97 %); H: 7,90 % (7,96 %); N: 10,20 % (10,60 %).

EJEMPLO 10**Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{L8})$ [muestra GL648]**

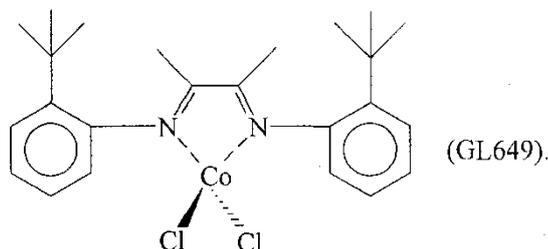
20 Se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) (0,334 g; 2,577 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 70 ml de tetrahidrofurano (THF). El conjunto se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y, posteriormente, se añadió el ligando de fórmula (L8) (1,25 g; 3,08 mmoles; relación molar L8/Co = 1,2) obtenido tal como se describe en el ejemplo 3. Inmediatamente, se formó una suspensión verde, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Luego, se eliminó el disolvente bajo vacío y el residuo sólido verde oscuro obtenido se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó a través de un tabique poroso de un extractor de sólidos en caliente y se extrajo, en continuo, con pentano a su punto de ebullición, durante 24 horas, con el fin de eliminar el ligando que no había reaccionado. El residuo que quedó sobre el tabique poroso se extrajo de nuevo posteriormente, en continuo, con tolueno a su punto de ebullición, durante 24 horas, obteniéndose una disolución coloreada de verde. Se eliminó el tolueno bajo vacío y el residuo sólido que quedó sobre el tabique poroso se recuperó y se secó a vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 1,03 g de un producto sólido verde claro que correspondía al complejo $\text{CoCl}_2(\text{L8})$, lo que supone una conversión igual al 75 % respecto del dicloruro de cobalto que se había cargado.

35 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 62,30 % (62,92 %); H: 7,44 % (7,54 %); N: 5,36 % (5,24 %); Cl: 12,80 % (13,27 %); Co: 10,90 % (11,03 %).

Peso molecular (MW): 534,47.

FT-IR (nujol): $1639 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$; $1585 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

La figura 1 muestra el espectro FT-IR del complejo $\text{CoCl}_2(\text{L8})$ obtenido (habiéndose sustraído las bandas del nujol).

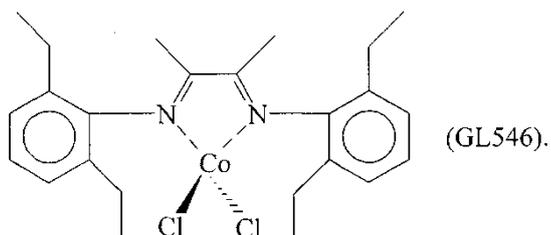
EJEMPLO 11**Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{L5})$ [muestra GL649]**

Se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) (0,369 g; 2,84 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 70 ml de tetrahidrofurano (THF). El conjunto se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y, posteriormente, se añadió el ligando de fórmula (L5) (1,14 g; 3,27 mmoles; relación molar L5/Co = 1,15) obtenido tal como se describe en el ejemplo 1. La suspensión verde azulada clara obtenida se mantuvo bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. Luego, se eliminó el disolvente bajo vacío y el residuo sólido obtenido se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó sobre el tabique poroso de un extractor de sólidos en caliente y se extrajo, en continuo, con pentano a su punto de ebullición, durante 24 horas, con el fin de eliminar el ligando que no había reaccionado. El residuo que quedó sobre el tabique poroso se extrajo de nuevo posteriormente, en continuo, con diclorometano a su punto de ebullición, durante 24 horas, obteniéndose una disolución verde. Se eliminó el diclorometano bajo vacío y el residuo sólido que quedó sobre el tabique poroso se recuperó y se secó a vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 1,107 g de un producto sólido verde que correspondía al complejo $\text{CoCl}_2(\text{L5})$, lo que representaba una conversión del 81,5 % con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 59,80 % (60,26 %); H: 6,60 % (6,74 %); N: 5,70 % (5,86 %); Cl: 14,20 % (14,82 %); Co: 11,90 % (12,32 %).

Peso molecular (MW): 478,36.

FT-IR (nujol): 1633 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$; 1587 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

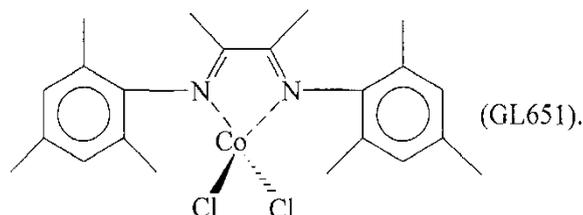
EJEMPLO 12**Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{L7})$ [muestra GL546]**

Se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) (0,439 g; 3,4 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 70 ml de tetrahidrofurano (THF). El conjunto se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y, posteriormente, se añadió el ligando de fórmula (L7) (1,4 g; 4,08 mmoles; relación molar L7/Co = 1,2) obtenido tal como se describe en el ejemplo 2. Inmediatamente, se formó una suspensión verde oscura, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Luego, se eliminó el disolvente bajo vacío y el residuo sólido verde oscuro obtenido se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó sobre un tabique poroso de un extractor de sólidos en caliente y se extrajo, en continuo, con pentano a su punto de ebullición, durante 24 horas, con el fin de eliminar el ligando que no había reaccionado. El residuo que quedó sobre el tabique poroso se extrajo de nuevo posteriormente, en continuo, con diclorometano a su punto de ebullición, durante 24 horas, obteniéndose una disolución verde. Se eliminó el diclorometano bajo vacío y el residuo sólido que quedó sobre el tabique poroso se recuperó y se secó a vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 0,921 g de un producto sólido verde que correspondía al complejo $\text{CoCl}_2(\text{L7})$, lo que representaba una conversión del 56,6 % con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 60,0 % (60,26 %); H: 6,30 % (6,64 %); N: 5,70 % (5,86 %); Cl: 13,90 % (14,82 %); Co: 12,10 % (12,32 %).

Peso molecular (MW): 478,36.

FT-IR (nujol): 1642 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$; 1585 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

EJEMPLO 13**Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{L9})$ [muestra GL651]**

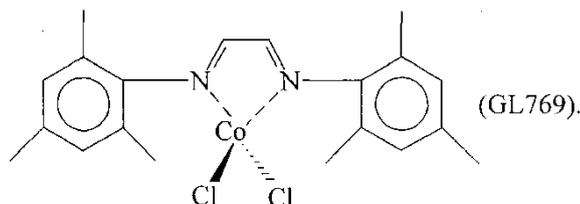
Se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) (0,444 g; 3,46 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 70 ml de tetrahidrofurano (THF). El conjunto se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y, posteriormente, se añadió el ligando de fórmula (L9) (1,33 g; 4,15 mmoles; relación molar L9/Co = 1,2) obtenido tal como se describe en el ejemplo 4. Inmediatamente, se formó una suspensión verde, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Luego, se eliminó el disolvente bajo vacío y el residuo sólido obtenido se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó sobre el tabique poroso de un extractor de sólidos en caliente y se extrajo, en continuo, con pentano a su punto de ebullición, durante 24 horas, con el fin de eliminar el ligando que no había reaccionado. El residuo que quedó sobre el tabique poroso se extrajo de nuevo posteriormente, en continuo, con diclorometano a su punto de ebullición, durante 24 horas, obteniéndose una disolución verde. Se eliminó el diclorometano bajo vacío y el residuo sólido que quedó sobre el tabique poroso se recuperó y se secó a vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 1,10 g de un producto sólido verde oscuro que correspondía al complejo $\text{CoCl}_2(\text{L9})$, lo que representaba una conversión del 70 % con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 58,40 % (58,68 %); H: 6,24 % (6,27 %); N: 6,45 % (6,22 %); Cl: 16,30 % (15,75 %); Co: 12,70 % (13,09 %).

Peso molecular (MW): 450,31.

FT-IR (nujol): $1635 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$; $1585 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

La figura 2 muestra el espectro FT-IR del complejo $\text{CoCl}_2(\text{L9})$ obtenido (habiéndose sustraído las bandas del nujol).

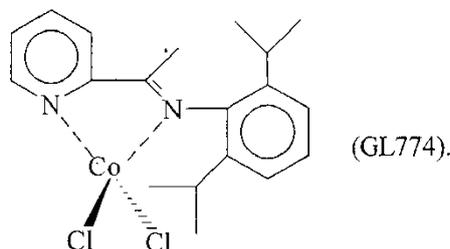
EJEMPLO 14**Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{L13})$ [muestra GL769]**

Se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) (0,284 g; 2,19 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 50 ml de tetrahidrofurano (THF). El conjunto se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y, posteriormente, se añadió el ligando de fórmula (L13) (0,690 g; 2,36 mmoles; relación molar L13/Co = 1,1) obtenido tal como se describe en el ejemplo 6. Inmediatamente, se formó una suspensión verde, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Luego, se eliminó el disolvente bajo vacío y el residuo sólido verde claro obtenido se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó sobre un tabique poroso de un extractor de sólidos en caliente y se extrajo, en continuo, con pentano a su punto de ebullición, durante 24 horas, con el fin de eliminar el ligando que no había reaccionado. El residuo que quedó sobre el tabique poroso se extrajo de nuevo posteriormente, en continuo, con diclorometano a su punto de ebullición, durante 24 horas, obteniéndose una disolución verde. Se eliminó el diclorometano bajo vacío y el residuo sólido que quedó sobre el tabique poroso se recuperó y se secó a vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 0,750 g de un producto sólido marrón/burdeos que correspondía al complejo $\text{CoCl}_2(\text{L13})$, lo que representaba una conversión del 81 % con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 56,20 % (56,89 %); H: 5,60 % (5,73 %); N: 6,40 % (6,63 %); Cl: 16,20 % (16,79 %); Co: 13,40 % (13,96 %).

Peso molecular (MW): 422,26.

FT-IR (nujol): $1612 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

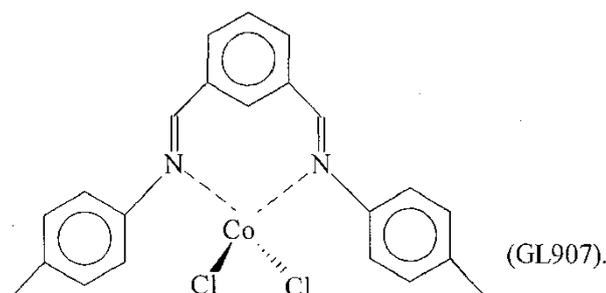
EJEMPLO 15**Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{L18})$ [muestra GL774]**

Se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) (0,366 g; 2,82 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 50 ml de tetrahidrofurano (THF). El conjunto se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y, posteriormente, se añadió el ligando de fórmula (L18) (0,908 g; 3,24 mmoles; relación molar L18/Co = 1,15) obtenido tal como se describe en el ejemplo 8. Inmediatamente, se formó una suspensión púrpura, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Luego, se eliminó el disolvente bajo vacío y el residuo sólido obtenido se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó sobre un tabique poroso de un extractor de sólidos en caliente y se extrajo, en continuo, con pentano a su punto de ebullición, durante 24 horas, con el fin de eliminar el ligando que no había reaccionado. El residuo que quedó sobre el tabique poroso se extrajo de nuevo posteriormente, en continuo, con diclorometano a su punto de ebullición, durante 24 horas, obteniéndose una disolución verde. Se eliminó el diclorometano bajo vacío y el residuo sólido que quedó sobre el tabique poroso se recuperó y se secó a vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 0,824 g de un producto sólido púrpura que correspondía al complejo $\text{CoCl}_2(\text{L18})$, lo que equivalía a una conversión igual al 71 % respecto del dicloruro de cobalto que se había cargado.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 54,90 % (55,63 %); H: 5,80 % (5,90 %); N: 6,70 % (6,83 %); Cl: 16,90 % (17,28 %); Co: 13,90 % (14,37 %).

Peso molecular (MW): 410,25.

FT-IR (nujol): 1648 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

EJEMPLO 16**Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{L20})$ [muestra GL907]**

Se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) (0,160 g; 1,23 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con 50 ml de tetrahidrofurano (THF). El conjunto se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y, posteriormente, se añadió el ligando de fórmula (L20) (0,416 g; 1,33 mmoles; relación molar L20/Co = 1,1) obtenido tal como se describe en el ejemplo 7. Inmediatamente, se formó una suspensión verde-azulada clara, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Luego, se eliminó el disolvente bajo vacío y el residuo sólido obtenido se secó bajo vacío, a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó sobre el tabique poroso de un extractor de sólidos en caliente y se extrajo, en continuo, con pentano a su punto de ebullición, durante 24 horas, con el fin de eliminar el ligando que no había reaccionado. El residuo que quedó sobre el tabique poroso se extrajo de nuevo posteriormente, en continuo, con diclorometano a su punto de ebullición, durante 24 horas, obteniéndose una disolución verde. Se eliminó el diclorometano bajo vacío y el residuo sólido que quedó sobre el tabique poroso se recuperó y se secó a vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 0,435 g de un producto sólido verde que correspondía al complejo $\text{CoCl}_2(\text{L20})$, lo que representaba una conversión del 80 % con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 59,50 % (59,75 %); H: 4,40 % (4,56 %); N: 6,10 % (6,33 %); Cl: 15,60 % (16,03 %); Co: 13,0 % (13,33 %).

Peso molecular (MW): 442,25.

FT-IR (nujol): 1622 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

EJEMPLO 17 (GL659)

5 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno equivalentes a aproximadamente 1,4 g a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron luego 7,05 ml de tolueno y se llevó la temperatura de la disolución así obtenida hasta 20 °C. Luego se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $\text{CoCl}_2(\text{L8})$ [muestra GL648] (2,65 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 5,3 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 10. El conjunto se mantuvo a 20 °C durante 30 minutos, con agitación magnética. La polimerización se detuvo luego bruscamente mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían 10 unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló a continuación mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose 0,985 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 98 %; otras características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido se muestran en la tabla 1.

15 La figura 4 muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

La figura 9 muestra los diagramas DSC del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 18 (GL661)

20 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno equivalentes a aproximadamente 1,4 g a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron luego 7,3 ml de tolueno y se llevó la temperatura de la disolución así obtenida hasta 20 °C. Luego se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $\text{CoCl}_2(\text{L5})$ [muestra GL649] (2,4 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,8 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 11. El conjunto se mantuvo a 20 °C durante 30 minutos, con agitación magnética. La polimerización se detuvo luego bruscamente mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían 25 unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló a continuación mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose 1,4 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 98.1 %; otras características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido se muestran en la tabla 1.

La figura 4 muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

30 EJEMPLO 19 (GL640)

Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno equivalentes a aproximadamente 1,3 g a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron luego 7,3 ml de tolueno y se llevó la temperatura de la disolución así obtenida hasta 20 °C. Luego se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $\text{CoCl}_2(\text{L7})$ [muestra GL646] (2,4 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,8 mg) 35 obtenido como se describe en el ejemplo 12. El conjunto se mantuvo a 20 °C durante 90 minutos, con agitación magnética. La polimerización se detuvo luego bruscamente mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló a continuación mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose 0,56 g de 40 polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 98.1 %; otras características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido se muestran en la tabla 1.

La figura 3 muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 20 (GL662)

45 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno equivalentes a aproximadamente 1,4 g a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron luego 7,45 ml de tolueno y se llevó la temperatura de la disolución así obtenida hasta 20 °C. Luego se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $\text{CoCl}_2(\text{L9})$ [muestra GL651] (2,25 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,5 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 13. El conjunto se mantuvo a 20 °C durante 30 minutos, con agitación magnética. La polimerización se detuvo luego bruscamente mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían 50 unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló a continuación mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose 0,77 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 98.2 %; otras características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido se muestran en la tabla 1.

La figura 3 muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 21 (GL779)

5 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno equivalentes a aproximadamente 1,4 g a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron luego 7,6 ml de tolueno y se llevó la temperatura de la disolución así obtenida hasta 20 °C. Luego se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $\text{CoCl}_2(\text{L13})$ [muestra GL769] (2,1 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,2 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 14. El conjunto se mantuvo a 20 °C durante 140 minutos, con agitación magnética. La polimerización se detuvo luego bruscamente mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían 10 unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló a continuación mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose 0,59 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 98,2 %; otras características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido se muestran en la tabla 1.

La figura 3 muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

15 La figura 5 muestra los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polibutadieno obtenido.

La figura 7 muestra los diagramas DSC del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 22 (GL820)

20 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno equivalentes a aproximadamente 1,4 g a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron luego 7,6 ml de tolueno y se llevó la temperatura de la disolución así obtenida hasta 20 °C. Luego se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $\text{CoCl}_2(\text{L13})$ [muestra GL769] (2,1 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,2 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 14. El conjunto se mantuvo a 50 °C durante 240 minutos, con agitación magnética. La polimerización se detuvo luego bruscamente mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían 25 unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló a continuación mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose 1,4 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 98 %; otras características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido se muestran en la tabla 1.

La figura 3 muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

30 La figura 6 muestra los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polibutadieno obtenido.

La figura 8 muestra los diagramas DSC del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 23 (GL781)

35 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno equivalentes a aproximadamente 1,4 g a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron luego 7,65 ml de tolueno y se llevó la temperatura de la disolución así obtenida hasta 20 °C. Luego se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $\text{CoCl}_2(\text{L18})$ [muestra GL774] (2,05 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,1 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 15. El conjunto se mantuvo a 20 °C durante 360 minutos, con agitación magnética. La polimerización se detuvo luego bruscamente mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían 40 unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló a continuación mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose 0,91 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 98,1 %; otras características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido se muestran en la tabla 1.

La figura 4 muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

45 EJEMPLO 24 (GL980)

50 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno equivalentes a aproximadamente 1,4 g a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron luego 7,5 ml de tolueno y se llevó la temperatura de la disolución así obtenida hasta 20 °C. Luego se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y, posteriormente, el complejo $\text{CoCl}_2(\text{L20})$ [muestra GL907] (2,2 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,4 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 16. El conjunto se mantuvo a 20 °C durante 120 minutos, con agitación magnética. La polimerización se detuvo luego bruscamente mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló a continuación mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose 0,83 g de

polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 98 %; otras características adicionales del procedimiento y del polibutadieno obtenido se muestran en la tabla 1.

La figura 4 muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

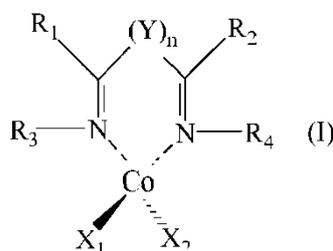
Tabla 1: Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalizadores que comprenden complejos de cobalto.

Ejemplo	Tiempo	Conversión	N ^(a)	T _f ^(b)	T _c ^(c)	M _w	M _w /M _n	α ^(e)
	(min)	(%)	(h ⁻¹)	(°C)	(°C)	(g _x mol ⁻¹)		
17	30	70	3648	-7,7	-26,5	410000	2,0	0,60
18	30	100	5185	-7,9	-26,3	287000	2,1	0,60
19	90	40	691	-9,0	-26,4	350000	1,9	0,59
20	30	55	2852	-9,3	-31,1	650000	2,5	0,61
21	140	42	468	-12,1	-34,9	630000	2,6	0,60
22	240	100	648	-13,7	-40,9	296000	2,4	0,59
23	360	65	281	-13,2	-32,2	272000	1,8	0,55
24	120	59	769	-12,8	-36,2	228000	2,0	0,59

(^a): número de moles de 1,3-butadieno polimerizado, por hora, por mol de cobalto;
(^b): punto de fusión;
(^c): temperatura de cristalización,
(^e): índice de linealidad del polibutadieno.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados que comprende polymerizar al menos un dieno conjugado en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos un complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):



5

en donde:

n es 0 o 1;

10

- Y representa un grupo -CR'R' en el que R' y R'', iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15; o un grupo aromático carbocíclico divalente opcionalmente sustituido;

15

- R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o bien se escogen entre grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados, opcionalmente halogenados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; o bien R₁ y R₂ pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con otros átomos a los cuales están unidos, un ciclo que contiene de 4 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15, conteniendo opcionalmente dicho ciclo heteroátomos como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo o selenio;

20

- R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o bien se escogen entre grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados, opcionalmente halogenados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos;

25

- o bien R₂ y R₄ pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con otros átomos a los cuales están unidos, un ciclo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15, conteniendo opcionalmente dicho ciclo heteroátomos como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo o selenio;

30

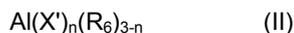
- o bien R₁ y R₃ pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con otros átomos a los cuales están unidos, un ciclo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15, conteniendo opcionalmente dicho ciclo heteroátomos como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo o selenio;

35

2. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 1, en el que dicho sistema catalizador comprende al menos un co-catalizador (b) escogido entre compuestos orgánicos de un elemento M' distinto del carbono, siendo escogido dicho elemento M' entre los elementos que pertenecen a los grupos 2, 12, 13 o 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, tales como: boro, aluminio, zinc, magnesio, galio y estaño.

40

3. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 2, en el que dicho co-catalizador (b) se escoge entre (b₁) alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II):



45

en la que X' representa un átomo de halógeno, como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo o flúor; R₆ se escoge entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquilo o grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y n es un entero que varía de 0 a 2.

4. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 2, en el que dicho co-catalizador (b) se escoge entre (b₂) compuestos organo-oxigenados de un elemento M' diferente del carbono que pertenece a los grupos 13 o 14 de la Tabla Periódica de los Elementos.
5. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 2, en el que dicho co-catalizador (b) se escoge entre (b₃) compuestos organometálicos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' distinto de carbono capaz de reaccionar con el complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I), quitando del mismo un sustituyente X₁ or X₂ σ -enlazado, para formar, por un lado, al menos un compuesto neutro y, por otro, un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Co) coordinado con el ligando y un anión orgánico no coordinante que contiene el metal M', en el que la carga negativa se deslocaliza en una estructura multicéntrica.
6. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho dieno conjugado se escoge entre: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, ciclo-1,3-hexadieno, o mezclas de dichos compuestos.
7. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en dicho complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):
- n es 0;
- R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno, o se escogen entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente son un grupo metilo;
 - R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, se escogen entre grupos fenilo sustituidos opcionalmente con grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente están sustituidos con uno o más grupos metilo, etilo, isopropilo o ter-butilo;
 - X₁ y X₂, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.
8. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en dicho complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):
- n es 1;
- Y es un grupo CR'R" en el que R' y R", iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno, o se escogen entre grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente son un grupo propilo;
 - R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno; o se escogen entre grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente son un grupo metilo;
 - R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, se escogen entre grupos fenilo sustituidos opcionalmente con grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente están sustituidos con uno o más grupos metilo, etilo, isopropilo o ter-butilo;
 - X₁ y X₂, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.
9. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en dicho complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):
- n es 0;
- R₁ y R₃, están enlazados entre sí y, junto con los otros átomos a los que están unidos, forman una piridina;
 - R₂ es un átomo de hidrógeno, o se escoge entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente es un grupo metilo;
 - R₄ se escoge entre grupos fenilo sustituidos opcionalmente con grupos alquilo, lineales o ramificados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente están sustituidos con uno o más grupos metilo, etilo, isopropilo o ter-butilo;
 - X₁ y X₂, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.

10. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho en complejo de bis-imina de cobalto que tiene la fórmula general (I):

n es 1;

- Y es un grupo aromático divalente opcionalmente sustituido, preferiblemente un grupo meta-fenileno;

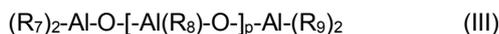
5 - R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno, o se escogen entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente son un grupo metilo;

- R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, se escogen entre grupos fenilo opcionalmente sustituidos por grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono; preferiblemente un grupo fenilo sustituido con un grupo metilo;

10 - X₁ y X₂, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno, como por ejemplo cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro.

11. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 3, en el que dichos alquilos de aluminio (b₁) que tienen la fórmula general (II) son cloruro de dietil-aluminio, dicloruro de monoetil-aluminio, sesquicloruro de etilaluminio (EASC).

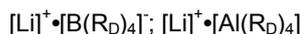
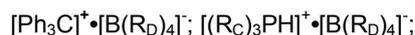
15 12. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 4, en el que dichos compuestos organo-oxigenados (b₂) se escogen entre aluminóxanos que tienen la fórmula general (III):



20 en la cual R₇, R₈ y R₉, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo o flúor; o se escogen entre grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos cicloalquilo o grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p es un entero que varía de 0 a 1.000.

13. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 12, en el que dicho compuesto organo-oxigenado (b₂) es metilaluminóxano (MAO).

25 14. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 5, en el que dichos compuestos o mezclas de compuestos (b₃) se escogen entre compuestos orgánicos de aluminio y especialmente boro, tal como los representados por las fórmulas generales siguientes:



30 en las cuales w es un entero que varía de 0 a 3, cada grupo R_C representa de manera independiente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R_D representa, de manera independiente, un grupo arilo parcial o totalmente, preferiblemente totalmente, fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y P representa un radical pirrol opcionalmente sustituido.

35 15. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte escogido entre: hidrocarburos alifáticos saturados como butano, pentano, hexano, heptano o sus mezclas; hidrocarburos cicloalifáticos saturados como ciclopentano, ciclohexano o sus mezclas; hidrocarburos cicloalifáticos saturados como ciclopentano, ciclohexano o sus mezclas; hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, xileno o sus mezclas; hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno o sus mezclas.

16. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 15, en el que la concentración del dieno conjugado que se va a (co)polimerizar en dicho disolvente orgánico inerte varía de 5 % en peso a 50 % en peso respecto del peso total de la mezcla de dieno conjugado y disolvente orgánico inerte.

45 17. El procedimiento para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se lleva a cabo a una temperatura que varía de -70 °C a +100 °C.

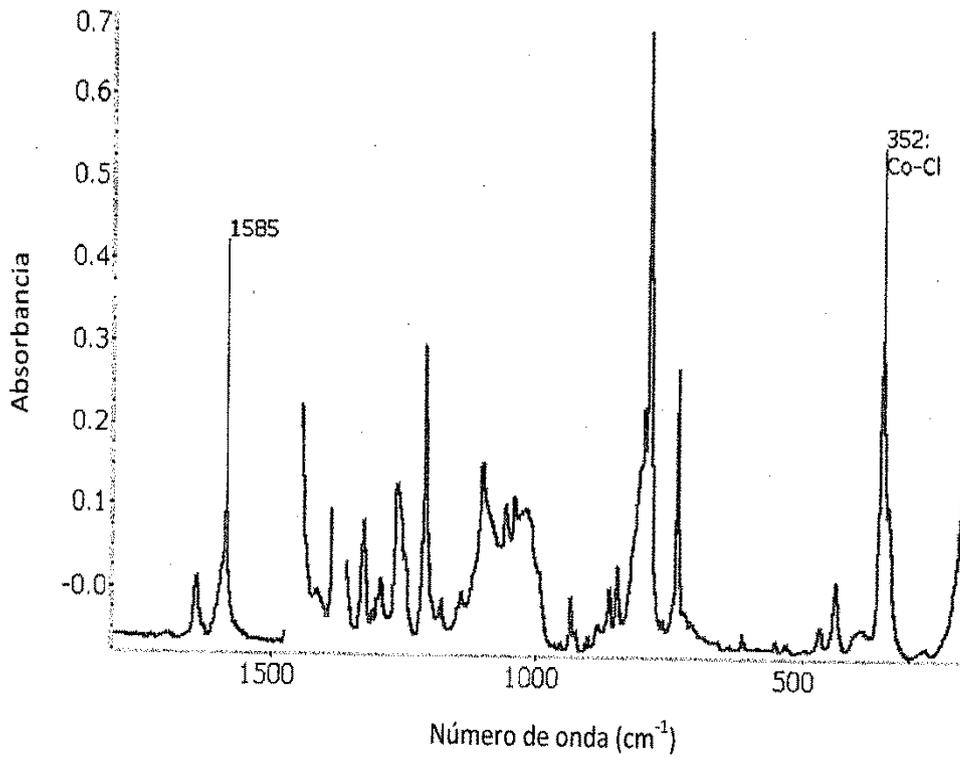


Figura 1

Espectro FT-IR del complejo $\text{CoCl}_2(\text{L8})$ [muestra GL648] (ejemplo 10)

(se han sustraído las bandas de nujol)

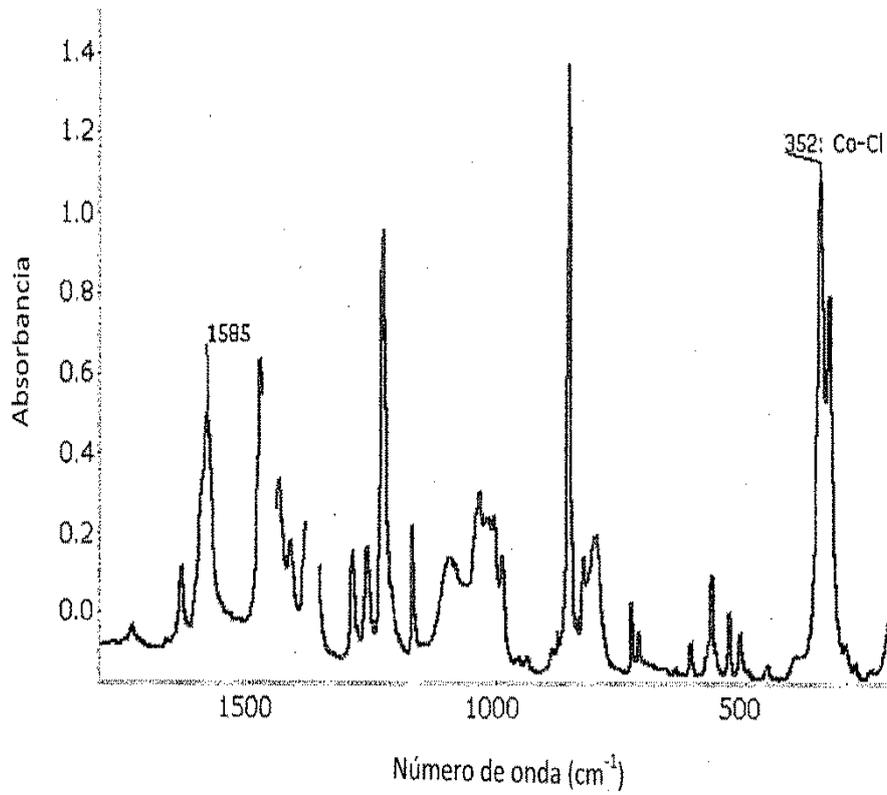


Figura 2

Espectro FT-IR del complejo $\text{CoCl}_2(\text{L9})$ [muestra GL651] (ejemplo 13)

(se han sustraído las bandas de nujol)

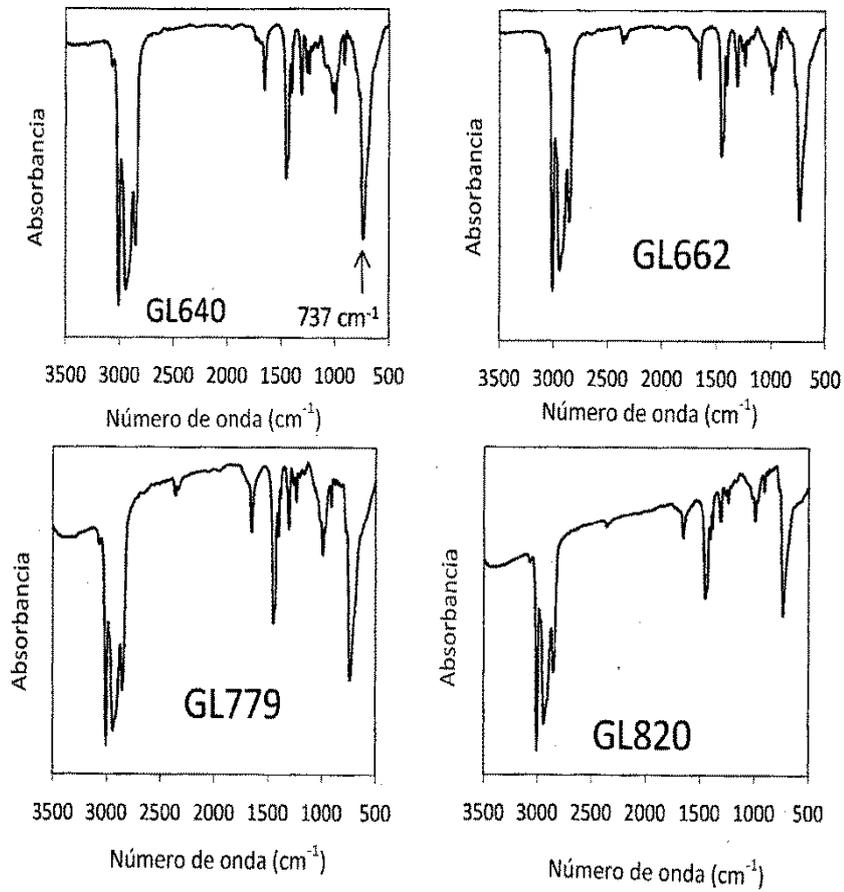


Figura 3

Espectro FT-IR de polibutadienos indicados en la tabla 1: GL640 (ejemplo 19); GL662 (ejemplo 20); GL779 (ejemplo 21); GL820 (ejemplo 22)

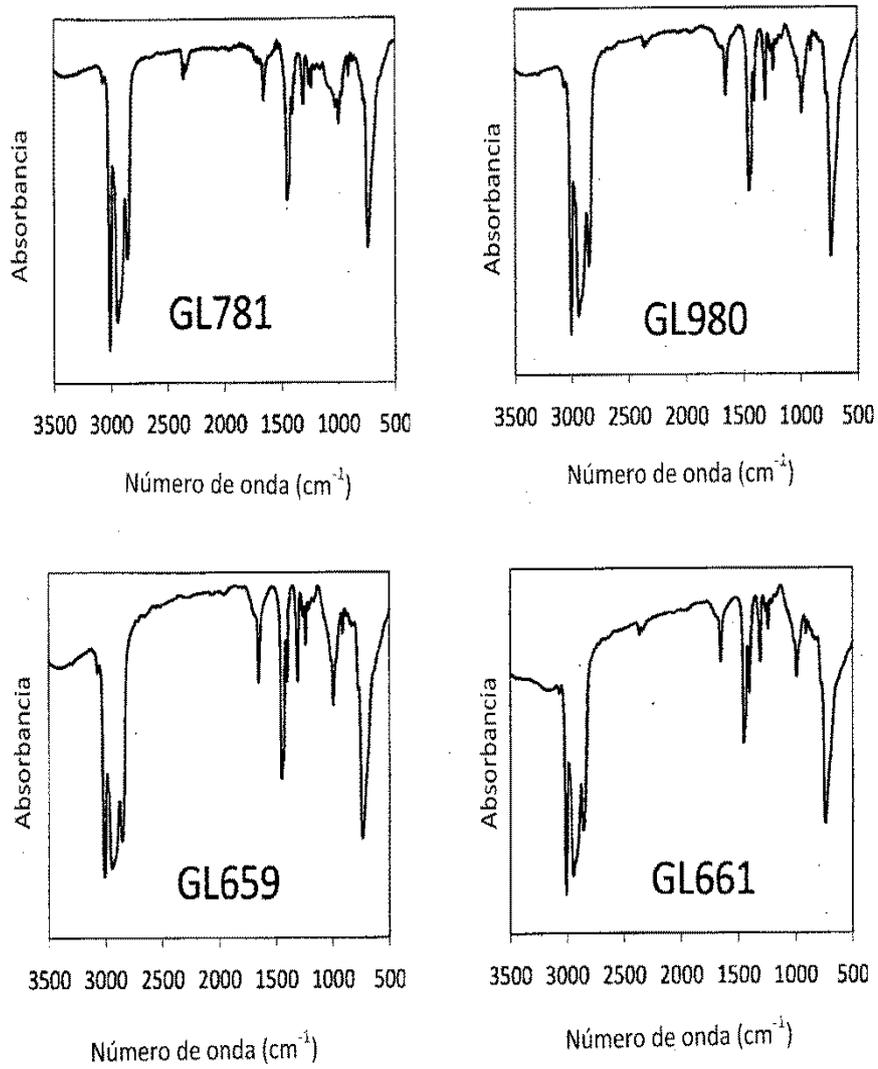


Figura 4

Espectro FT-IR de polibutadienos indicados en la tabla 1: GL781 (ejemplo 23); GL980 (ejemplo 24); GL659 (ejemplo 17); GL661 (ejemplo 18)

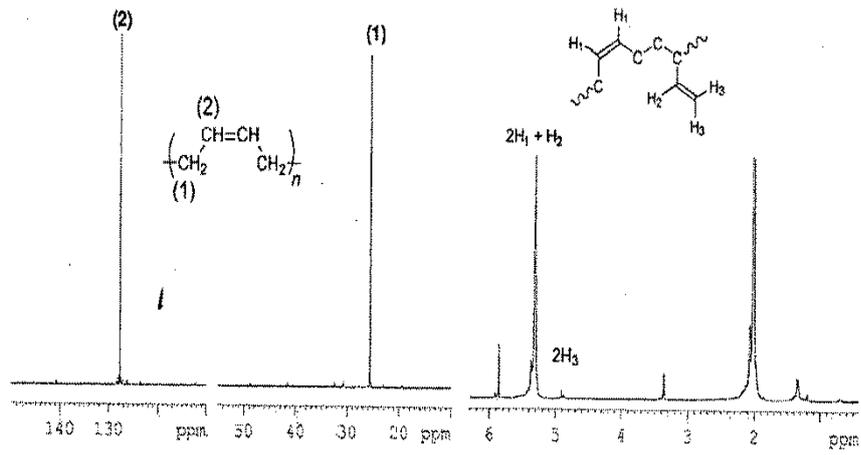


Figura 5

Espectros ^1H -RMN (a la izquierda) y ^{13}C -RMN (a la derecha) del polibutadieno del ejemplo 21

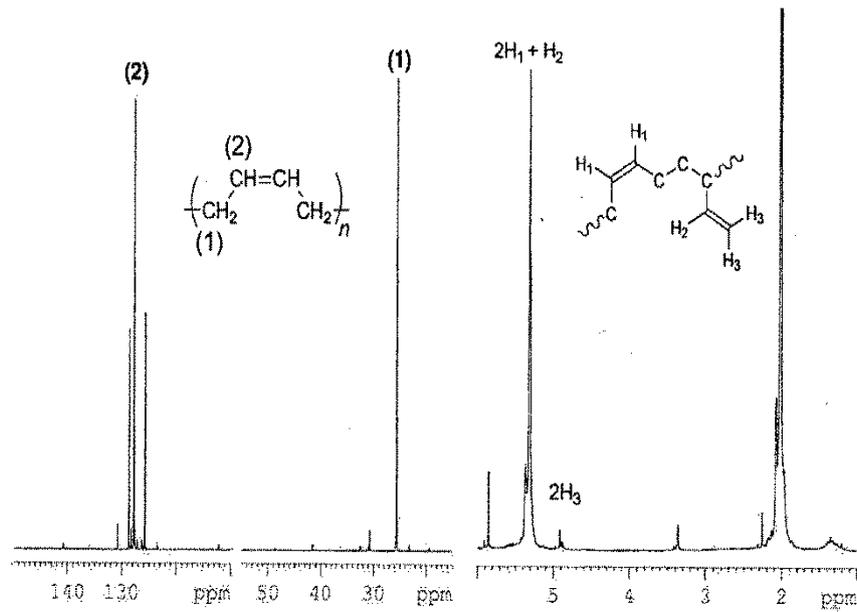
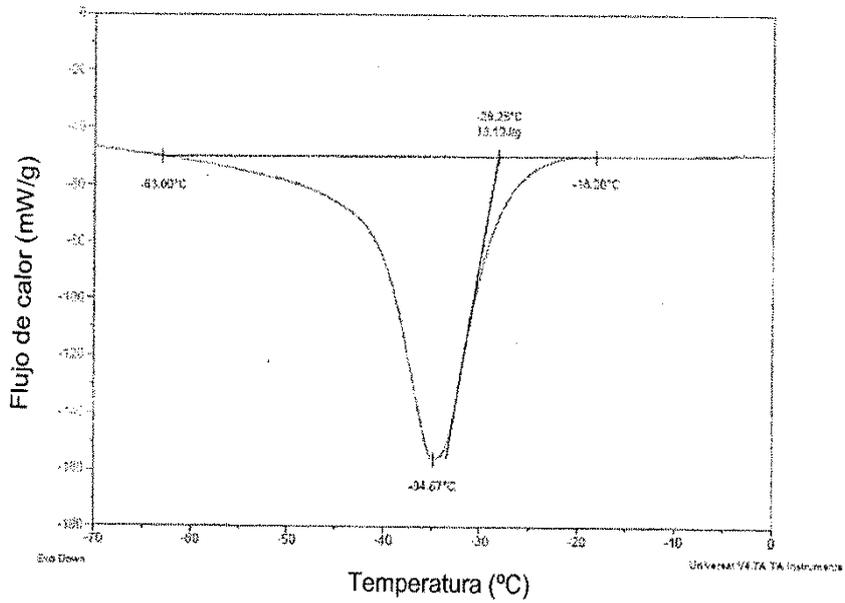
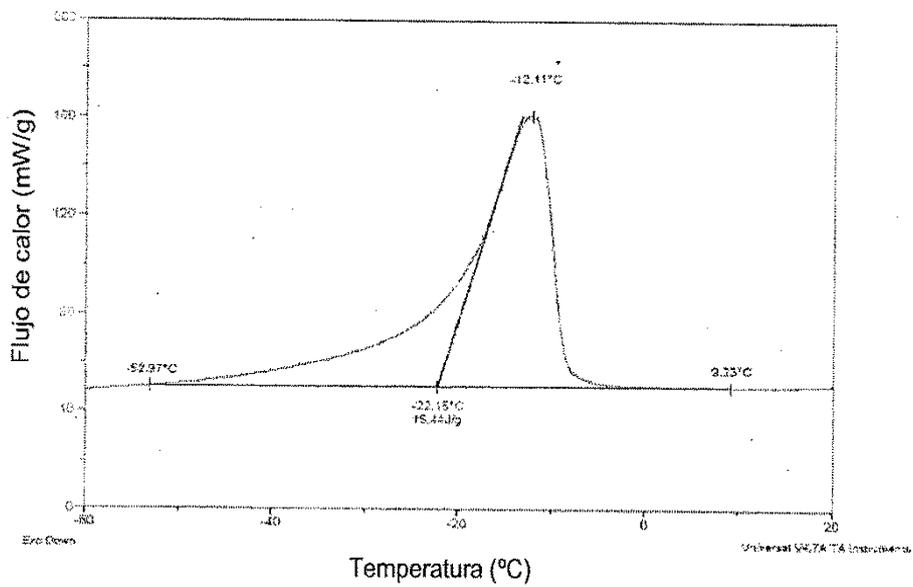


Figura 6

Espectros ^1H -RMN (a la izquierda) y ^{13}C -RMN (a la derecha) del polibutadieno del ejemplo 22



(A)

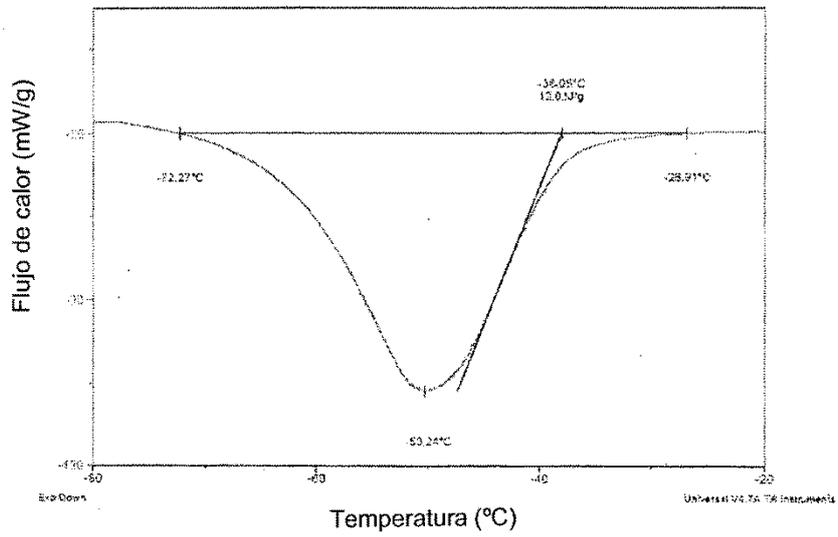


(B)

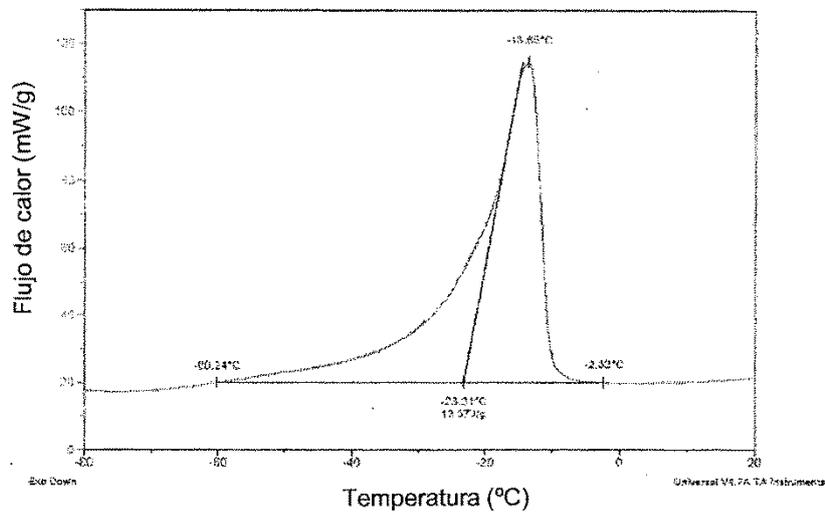
Figura 7

Diagramas DSC del polibutadieno del ejemplo 21:

(A) cristalización; (B) fusión



(A)

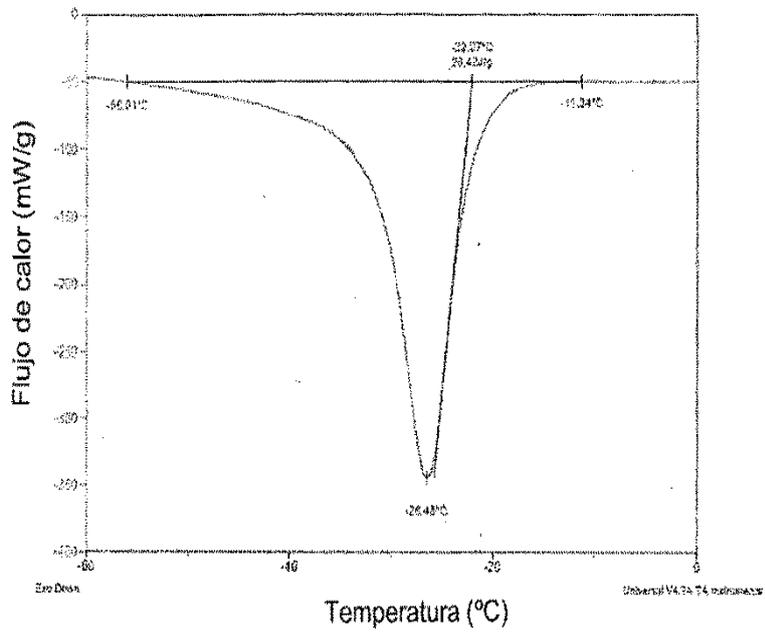


(B)

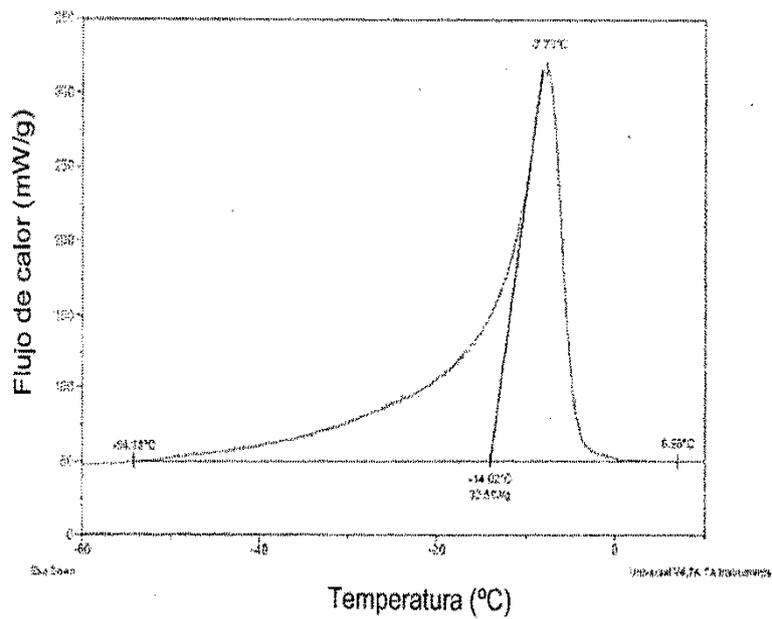
Figura 8

Diagramas DSC del polibutadieno del ejemplo 22:

(A) cristalización; (B) fusión



(A)



(B)

Figura 9

Diagramas DSC del polibutadieno del ejemplo 17: