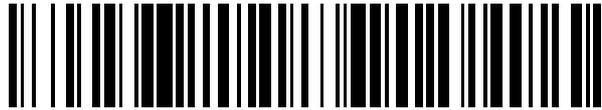


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 411**

51 Int. Cl.:

C08F 136/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2013 PCT/IB2013/060905**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14097087**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2013 E 13826953 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2935363**

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

30 Prioridad:

20.12.2012 IT MI20122203

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

02.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 628 411 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

Proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo de cobalto oxo-nitrogenado

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

- 5 Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso 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 un complejo de cobalto oxo-nitrogenado.

Ya se sabe que la (co)polimerización estereoespecífica de dienos conjugados es un proceso sumamente importante en la industria química para obtener productos que se encuentran entre los cauchos más utilizados.

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

- 20 El 1,4-cis polibutadieno es un elastómero sintético, que generalmente tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual al 96% - 97%, un punto de fusión (T_m) 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 similares a las del caucho natural y cuyo uso principal consiste en la producción de neumáticos para vehículos a motor y/o camiones. En particular, en la producción de neumáticos se utiliza polibutadieno con un alto contenido de unidades 1,4-cis.

- 25 El 1,4-cis polibutadieno se prepara generalmente mediante procesos de polimerización que utilizan diversos sistemas catalíticos que comprenden catalizadores a base de titanio (Ti), cobalto (Co), níquel (Ni), neodimio. Los sistemas catalíticos que comprenden catalizadores a base de cobalto tienen una alta actividad catalítica y estereoespecificidad y pueden ser considerados como los más versátiles entre los anteriormente enumerados, ya que, variando su formulación, pueden proporcionar todos los estereoisómeros de polibutadieno posibles anteriormente indicados, tal como se describe, por ejemplo, en: Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, Reino Unido, Vol. 4, Parte II, páginas 53-108; Thiele S. K. H. et al., "Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews" (2003), C43, páginas 581-628; Osakada, K. et al., "Advanced Polymer Science" (2004), Vol. 171, páginas 137-194; Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 39-81.

- 30 El sistema catalítico bis-acetilacetato de cobalto/cloruro de dietilaluminio/agua $[Co(acac)_2/AlEt_2Cl/H_2O]$, por ejemplo, proporciona un polibutadieno que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente un 97% y es el que se utiliza normalmente para la producción industrial de este polímero, tal como se describe, por ejemplo, en Racanelli P. et al., "European Polymer Journal" (1970), Vol. 6, páginas 751-761. El sistema catalítico tris-acetilacetato de cobalto/aluminoxano de metilo $[Co(acac)_3/MAO]$ también proporciona un polibutadieno que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente un 97%, tal como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1991), Vol. 32, páginas 514-517.

- 35 Por otro lado, el sistema catalítico tris-acetilacetato de cobalto/trietilaluminio/agua $[Co(acac)_3/AlEt_3/H_2O]$ proporciona un polibutadieno que tiene una estructura mixta 1,4-cis/1,2 equibinaria tal como se describe, por ejemplo, en: Furukawa J. et al., "Polymer Journal" (1971), Vol. 2, páginas 371-378. Dicho sistema catalítico, en presencia de disulfuro de carbono (CS_2), se utiliza por otro lado en procesos para la producción industrial de polibutadieno 1,2-sindiotáctico altamente cristalino; se pueden encontrar más detalles en relación con estos procesos, por ejemplo, en: Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, páginas 1853-1860; Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, páginas 1951-1972; Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, páginas 1973-1988; Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, páginas 1989-1995.

- 55 Un sistema catalítico sumamente activo y estereoespecífico para la preparación de polibutadieno 1,2-sindiotáctico se puede obtener mediante la combinación del complejo de cobalto alilo ($\eta^4-C_4H_6$) ($\eta^5-C_8H_{13}$) Co, descrito, por ejemplo, por Natta G. et al., "Chemical Communications" (1967), número 24, páginas 1263-1265, con disulfuro de carbono (CS_2), tal como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1988), Vol. 29, páginas 305-

307. Dicho sistema catalítico puede dimerizar 1,3-butadieno a temperatura ambiente, tal como se describe, por ejemplo, en la patente americana US 5,879,805, pero solo puede proporcionar polímeros 1,2-sindiotácticos cuando se opera a bajas temperaturas (-30 °C), tal como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1988), Vol. 29, páginas 305-307.

5 También se pueden producir polibutadienos 1,2 sindiotácticos utilizando sistemas catalíticos 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), tal como se describe, por ejemplo, en las siguientes patentes americanas: 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 regiorregularidad y la cristalinidad de los polibutadienos obtenidos con dichos sistemas catalíticos son mucho más bajas (por ejemplo 80% - 90% de unidades 1,2, punto de fusión (T_m) dentro del intervalo de 75 °C a 90 °C) con respecto a las de los polibutadienos obtenidos con el sistema catalítico descrito en: Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1988), Vol. 29, páginas 305-307, anteriormente indicado.

15 Por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Macromolecules" (2005), Vol. 38, páginas 1064-1070; Ricci G. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2005), Vol. 690, páginas 1845-1854; Takeuchi M. et al., "Polymer International" (1992), Vol. 29, páginas 209-212; Takeuchi M. et al., "Polymer International" (1995), Vol. 36, páginas 41-45; Takeuchi M. et al., "Macromolecular Chemistry and Physics" (1996), Vol. 197, páginas 729-743; o en las patentes italianas IT 1,349,141, IT 1,349,142, IT 1,349,143, se proporcionan más detalles en relación con la polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con diversas fosfinas. El uso de diversas fosfinas se deriva del hecho de que, como es bien sabido, las propiedades estéricas y electrónicas de fosfinas dependen en gran medida del tipo de sustituyentes en el átomo de fósforo, tal como se describe, por ejemplo, en: Dierkes P. et al., "Journal of Chemical Society, Dalton Transactions" (1999), páginas 1519-1530; van Leeuwen P. et al., "Chemical Reviews" (2000), Vol. 100, páginas 2741-2769; Freixa Z. et al., "Dalton Transactions" (2003), páginas 1890-1901; Tolman C., "Chemical Reviews" (1977), Vol. 77, páginas 313-348.

25 Los documentos relativos al uso de fosfinas anteriormente indicados muestran cómo el uso de complejos fosfínicos de cobalto combinados con aluminóxano de metilo (MAO) puede permitir manejar la microestructura de polibutadieno, permitiendo de este modo obtener polibutadienos con diferentes estructuras, dependiendo del tipo de fosfina coordinada con el átomo de cobalto.

30 La polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas alifáticas impedidas estéricamente (por ejemplo P^tBu₃, PⁱPr₃, P^tBu₂Me, PCy₃, PCyp₃, en donde P = fósforo, ^tBu = *terc*-butilo, ⁱPr = *iso*-propilo, Cy = ciclohexilo y Cyp = ciclopentilo), proporciona polibutadienos con una estructura predominantemente 1,4-*cis*, mientras que se han obtenido polibutadienos que tienen una estructura mixta 1,4-*cis*/1,2 utilizando sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas que tienen un impedimento estérico menor (por ejemplo, PCy₂H; P^tBu₂H; PET₃; PⁿPr₃, donde P = fósforo, Cy = ciclohexilo, ^tBu = *terc*-butilo, Et = etilo y ⁿPr = *n*-propilo), tal como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. 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.

40 Se han obtenido polibutadienos con un alto contenido de unidades 1,4-*cis* (aproximadamente un 95%) con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas bidentadas [por ejemplo, CoCl₂[R₂P(CH₂)_nPR₂]/MAO, en donde Co = cobalto, Cl = cloro, R = metilo, etilo, fenilo, n = 1 o 2, P = fósforo y MAO = aluminóxano de metilo], independientemente del tipo de fosfina bidentada coordinada con el átomo de cobalto, tal como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 1 - 36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; y en la solicitud de patente italiana IT 1,349,141.

45 Por otro lado, algunos sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con ligandos seleccionados entre fosfinas aromáticas [por ejemplo, CoCl₂(PRPh₂)₂/MAO (en donde Co = cobalto, Cl = cloro, P = fósforo, R = metilo, *n*-propilo, etilo, *iso*-propilo, ciclohexilo, Ph = fenilo, MAO = aluminóxano de metilo] han resultado ser sumamente activos para la polimerización 1,2 de 1,3-butadieno, tal como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. et al., "Macromolecules" (2005), Vol. 38, páginas 1064-1070; Ricci G. 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 catalíticos se han obtenido polibutadienos con una estructura esencialmente 1,2 (dentro de un intervalo del 70% al 88%), que tienen un contenido variable de unidades 1,2 en relación con el tipo de complejo y las condiciones de polimerización. Además se ha observado que la tacticidad de los polibutadienos obtenidos depende en gran medida del tipo de complejo, es decir, el tipo de fosfina unida al átomo de cobalto, y que el índice de sindiotacticidad (expresado como un porcentaje de tríadas "rr"), determinado mediante los espectros ¹³C-NMR, aumenta con un aumento del requerimiento estérico del grupo alquilo unido al átomo de fósforo.

Los 1,2 polibutadienos obtenidos con sistemas de cobalto con ligandos de fosfina menos impedidas estéricamente (por ejemplo PⁿMePh₂; PEtPh₂; PⁿPrPh₂, en donde P = fósforo, Me = metilo, Ph = fenilo, ⁿPr = *n*-propilo) han resultado ser amorfos, mientras que los polibutadienos obtenidos con sistemas catalíticos en los que se utilizan ligandos de fosfina con un mayor impedimento estérico (por ejemplo PⁱPrPh₂, PCyPh₂, en donde P = fósforo, ⁱPr = iso-propilo, Ph = fenilo, Cy = ciclohexilo) han resultado ser cristalinos, con un punto de fusión (T_m) de 110 °C - 120 °C, dependiendo de las condiciones de polimerización.

También se ha estudiado la polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas aromáticas que tienen la fórmula CoCl₂(PR₂Ph)₂/MAO (en donde Co = cobalto, Cl = cloro, R = metilo, etilo, ciclohexilo, Ph = fenilo, MAO = aluminoxano de metilo), tal como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "*Advances in Organometallic Chemistry Research*" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 1-36; Ricci G. et al., "*Coordination Chemistry Reviews*" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. et al., "*Journal of Organometallic Chemistry*" (2005), Vol. 690, páginas 1845-1854; o en la solicitud de patente italiana IT 1,349,143. Utilizando estos sistemas catalíticos se han obtenido esencialmente 1,2-polibutadienos, pero el índice de sindiotacticidad de los polímeros, con las mismas condiciones de polimerización, generalmente ha resultado ser ligeramente más bajo con respecto al de los 1,2-polibutadienos obtenidos con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas aromáticas que tienen la fórmula CoCl₂(PRPh)₂/MAO anteriormente descrita.

Más recientemente, tras el éxito obtenido utilizando los sistemas catalíticos anteriormente indicados que comprenden complejos fosfínicos de cobalto, también se han estudiado diversos sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con ligandos que contienen nitrógeno u oxígeno como átomo donador.

Kim J. S. et al., en "*e-Polymer*" (*European Polymer Federation*) (2006), n° 27, por ejemplo, describen la polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con ligandos de bis(imina)piridina y sesquicloruro de etilaluminio [Al₂Et₃Cl₃ (EASC)]. Estos sistemas catalíticos han demostrado ser particularmente activos, proporcionando polibutadienos de alto peso molecular que tienen un contenido de unidades 1,4-cis igual al 96,4%.

Por ejemplo, Endo K. et al., en "*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*" (2006), vol. 44, páginas 4088-4094, describen sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto que tienen la fórmula (Salen)Co(II) (en donde Salen = etilendiiminato de aldehído bis(salicílico), Co = cobalto) y aluminoxano de metilo (MAO), caracterizados por una alta actividad y selectividad de 1,4-cis.

Cariou R. et al., en "*Dalton Transactions*" (2010), Vol. 39, páginas 9039-9045, describen la síntesis y caracterización de una serie de complejos de cobalto (II) [Co(II)] con bis(bencimidazol) que, cuando se combinan con aluminoxano de metilo (MAO), han resultado ser altamente selectivos para la polimerización 1,4-cis de 1,3-butadieno.

La síntesis y caracterización de una serie de complejos de cobalto (II) [Co(II)] con ligandos de dibencimidadol y su uso, en combinación con sesquicloruro de etilaluminio (EASC), para la polimerización de 1,3-butadieno, ha sido descrita por Appukuttan et al., en "*Polymer*" (2009), Vol. 50, páginas 1150-1158: los sistemas catalíticos obtenidos se caracterizan por una alta actividad catalítica y también una alta selectividad de 1,4-cis (hasta un 97%).

Gong D. et al., tal como se describe en "*Polymer*" (2009), Vol. 50, páginas 6259-6264, sintetizaron y caracterizaron complejos de cobalto con ligandos de 2,6-bis[1-iminofenil]etilpiridina. Dichos complejos, combinados con aluminoxano de metilo (MAO), se analizaron en cuanto a la polimerización de 1,3-butadieno, proporcionando sistemas catalíticos que pueden dar 1,4-cis o 1,4-trans polibutadieno, con respecto a la relación de MAO/Co. De hecho, al operar con una relación molar de MAO/Co igual a 50 se obtuvo esencialmente un 1,4 trans polibutadieno (aproximadamente 94,4%), mientras que, al operar con una relación molar de MAO/Co igual a 100, se obtuvo predominantemente un 1,4-cis polibutadieno (aproximadamente 79%).

En "*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*" (2010), Vol. 325, páginas 84-90, Appukuttan V. et al. describen una serie de complejos que tienen la fórmula general [Py(Bm-R)₂]CoCl₂ (en donde Py = piridilo, Bm = bencimidazolilo, R = hidrógeno, metilo, bencimidazol, Co = cobalto, Cl = cloro), que, cuando se combinan con aluminoxano de metilo (MAO), pueden proporcionar 1,4-cis polibutadieno de alto peso molecular.

En "*Journal of Organometallic Chemistry*" (2011), Vol. 696, páginas 1584-1590, Gong D. et al. describen una serie de complejos 2,6-bis(imina)piridínicos de cobalto (II) [Co(II)] que, cuando se combinan con aluminoxano de metilo (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 del 77,5% al 97%, con control tanto del peso molecular como de la distribución de pesos moleculares.

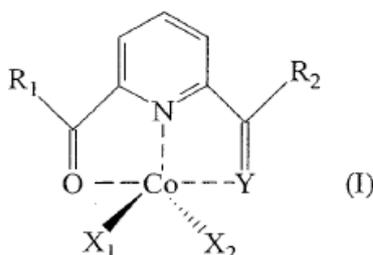
Por último, Jie S. et al., en "*Dalton Transactions*" (2011), Vol. 40, páginas 10975-10982, y Ai P. et al., en "*Journal of Organometallic Chemistry*" (2012), Vol. 705, páginas 51-58, han descrito recientemente la posibilidad de obtener polibutadieno con un alto contenido de unidades 1,4-cis (> 96%)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

Como ya se ha indicado anteriormente, dado que los (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno con un alto contenido de unidades 1,4-cis, son los polímeros más utilizados a escala industrial, en particular para la producción de neumáticos, el estudio de nuevos procesos capaces de proporcionar dichos (co)polímeros sigue teniendo un gran interés.

- 5 El solicitante ha considerado el problema de descubrir un nuevo proceso para la preparación de (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 $\geq 96\%$.

10 El solicitante ha descubierto ahora que la preparación de (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 $\geq 96\%$, puede ser llevado a cabo ventajosamente en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos un complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) definida más adelante.

15 Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a un proceso 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 al menos un complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I):



en donde:

- R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan entre grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_{15} , lineales o ramificados, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- Y representa un átomo de oxígeno; o un grupo $-N-R_3$, en donde R_3 representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona entre grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_{15} , lineales o ramificados, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- o, cuando Y representa un grupo $-N-R_3$, R_2 y R_3 se pueden unir opcionalmente entre sí para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado, o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_{15} , lineales o ramificados, conteniendo dicho ciclo opcionalmente heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;
- X_1 y X_2 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo; o se seleccionan entre grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_{15} , lineales o ramificados, grupos $-OCOR_4$ o grupos $-OR_4$, en donde R_4 se selecciona entre grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_{15} , lineales o ramificados.

Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los intervalos numéricos siempre incluyen los extremos, a no ser que se especifique lo contrario.

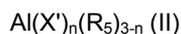
- 35 Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "que comprende" también incluye las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

40 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho sistema catalítico puede comprender al menos un cocatalizador (b) seleccionado entre compuestos orgánicos de un elemento M' diferente de carbono, seleccionándose dicho elemento M' entre elementos pertenecientes 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, boro.

45 La formación del sistema catalítico que comprende el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el cocatalizador (b) se lleva a cabo general y preferiblemente en un medio líquido inerte, más preferiblemente en un disolvente hidrocarbonado. La elección del complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y del cocatalizador (b), así como el método particular utilizado, pueden variar en relación con las estructuras moleculares y el resultado deseado, de acuerdo con lo análogamente descrito en literatura específica

disponible para expertos en el campo para otros complejos de metales de transición con ligandos de imina, tal como han descrito, por ejemplo, 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.

- 5 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, dicho cocatalizador (b) se puede seleccionar entre (b₁) alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II):



10 en donde X' representa un átomo halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; R₅ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o de germanio; y n es un número entero dentro del intervalo de 0 a 2.

15 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, dicho cocatalizador (b) se puede seleccionar entre (b₂) compuestos organo-oxigenados de un elemento M' diferente de carbono perteneciente a los grupos 13 o 14 de la Tabla Periódica de Elementos, preferiblemente compuestos organo-oxigenados de aluminio, galio, estaño. Dichos compuestos organo-oxigenados (b₂) se pueden definir como compuestos orgánicos de M', estando este último unido a al menos un átomo de oxígeno y a al menos un grupo orgánico que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo.

20 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, dicho cocatalizador (b) se puede seleccionar entre (b₃) compuestos organometálicos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' diferente de carbono que puede reaccionar con el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I), extrayendo del mismo un sustituyente X₁ o X₂ unido en σ para formar, por una parte, al menos un compuesto neutro y, por otra, un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Co) coordinado por el ligando, y un anión orgánico no coordinador que contiene el metal M', estando la carga negativa deslocalizada en una estructura multicéntrica.

25 Se ha de señalar que, para el objetivo de la presente invención y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a una versión de la "Tabla Periódica de los Elementos" de la IUPAC, fechada el 22 de junio de 2007, proporcionada en el siguiente sitio web de Internet: www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf.

30 La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀" se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos de grupos C₁-C₂₀ alquilo son: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, s-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, n-nonilo, n-decilo, 2-butilooctilo, 5-metilhexilo, 4-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo.

35 La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente halogenados" se refiere a grupos alquilo 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 está sustituido con un átomo halógeno tal como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferiblemente flúor, cloro. Algunos ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀ 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.

40 La expresión "grupos cicloalquilo" se refiere a grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados entre: átomos halógenos; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Algunos ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, hexametilciclohexilo, pentametilciclopentilo, 2-ciclooctiletilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo.

45 La expresión "grupos arilo" se refiere a grupos carbocíclicos aromáticos. Dichos grupos carbocíclicos aromáticos pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados entre: átomos halógenos tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Algunos ejemplos específicos de grupos arilo son: fenilo, metilfenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.

50 El término "ciclo" se refiere a un sistema que contiene un anillo que incluye de 3 a 6 átomos de carbono, y que opcionalmente contiene, además del átomo de nitrógeno, otros heteroátomos seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Algunos ejemplos específicos de ciclo son: piridina, tiadiazol.

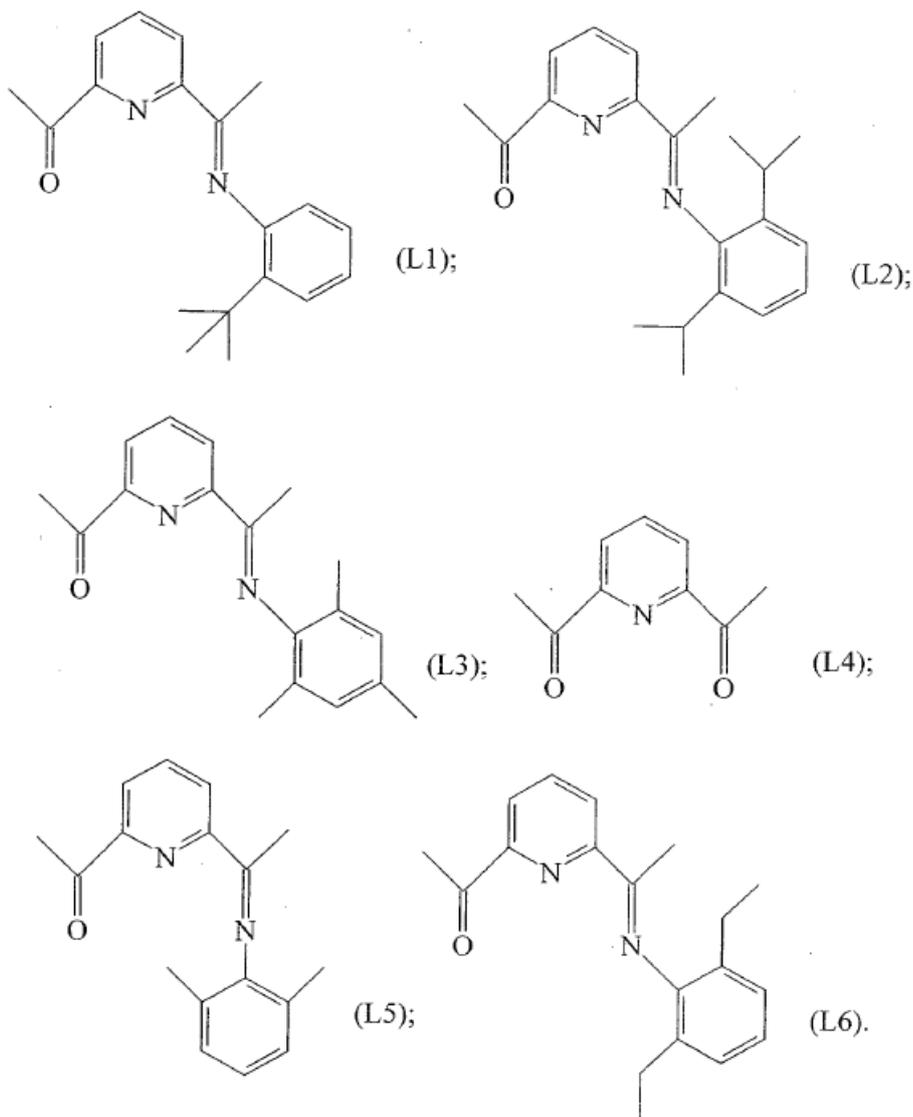
55 De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, dicho dieno conjugado se puede seleccionar, por ejemplo, entre: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, ciclo-1,3-hexadieno, o mezclas de los mismos. Son preferibles el 1,3-butadieno y el isopreno.

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, en dicho complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I):

- R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan entre grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente son un grupo metilo;
 - 5 - Y es un átomo de oxígeno; o un grupo $-N-R_3$, en donde R_3 se selecciona entre grupos fenilo sustituidos con grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente sustituidos con uno o más grupos metilo, etilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo;
 - X_1 y X_2 , iguales o diferentes entre sí, son un átomo halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro.
- 10 De acuerdo con la presente invención se ha de considerar que el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) puede estar en cualquier forma física, tal como, por ejemplo, en forma de un sólido aislado y purificado, solvatado con un disolvente adecuado, o soportado sobre sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, que preferiblemente tiene una forma física granular o en polvo.

15 El complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) se prepara a partir de ligandos conocidos en la técnica.

Algunos ejemplos específicos de ligandos que pueden ser utilizados para el objetivo de la presente invención son aquellos que tienen las siguientes fórmulas (L1) - (L6).



Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1) - (L6) se pueden preparar por medio de procesos conocidos en la técnica. Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1) - (L6) se pueden preparar, por ejemplo, por medio de reacciones de condensación entre aminas primarias y dicetonas, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2001/10875; o tal como describen: Parks J. E. y Holm R. H. en *"Inorganic Chemistry"* (1968), Vol. 7(7), páginas 1408-1416; Roberts E. y Turner E. E. en *"Journal of Chemical Society"* (1927), páginas 1832-1857; Dudek G. O. y Holm R. H. en *"Journal of the American Chemical Society"* (1961), Vol. 83, número 9, páginas 2099-2104. El ligando (L4), es decir, 2,6-di-acetilpiridina, está comercialmente disponible (Aldrich).

El complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) se puede preparar por medio de procesos conocidos en la técnica. Dicho complejo de cobalto oxo-nitrogenado se puede preparar, por ejemplo, mediante la reacción entre compuestos de cobalto que tienen la fórmula general Co(X)_2 , en donde X es un átomo halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro, como tal o en un complejo con éteres [por ejemplo éter dietílico, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano], con los ligandos que tienen las fórmulas (L1) - (L6) anteriormente indicados, en una relación molar de ligando (L)/cobalto (Co) dentro del intervalo de 1 a 1,5, preferiblemente operando en presencia de al menos un disolventes que se puede seleccionar, por ejemplo, entre: disolventes clorados (por ejemplo cloruro de metileno), disolventes etéricos [por ejemplo tetrahidrofurano (THF)], disolventes alcohólicos (por ejemplo butanol), disolventes hidrocarbonados (por ejemplo tolueno), o mezclas de los mismos, a temperatura ambiente o a una temperatura mayor. El complejo de cobalto oxo-nitrogenado así obtenido se puede recuperar posteriormente por medio de métodos conocidos en la técnica, tal como, por ejemplo, precipitación por medio de un producto que no sea disolvente (por ejemplo pentano), seguida por separación por medio de filtración o decantación y disolución opcional posterior en un disolvente adecuado seguida por cristalización a baja temperatura.

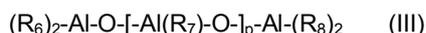
Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura dentro del intervalo de 20 °C a 25 °C.

Algunos ejemplos específicos de alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: tri-metil-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, tri-etil-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-*iso*-propil-aluminio, tri-(2-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-*iso*-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-*n*-butil-aluminio, tri-*iso*-butil-aluminio (TIBA), tri-*terc*-butil-aluminio, tri-(2-*iso*-butil-3-metil-pentil)-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-*iso*-propil-fenil-tri-(2-fenil-butil)-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-metil-propil)-aluminio, tri-pentil-aluminio, tri-hexil-aluminio, tri-ciclohexil-aluminio, tri-octil-aluminio, hidruro de di-etil-aluminio, hidruro de di-*n*-propil-aluminio, hidruro de di-*n*-butil-aluminio, hidruro de di-*iso*-butil-aluminio (DIBAH), 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 *iso*-butil-aluminio, cloruro de di-etil-aluminio (DEAC), dicloruro de mono-etil-aluminio (EADC), cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-*iso*-butil-aluminio, dicloruro de *iso*-butil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio (EASC), y también los compuestos correspondientes en los que uno de los sustituyentes de hidrocarburo está sustituido por un átomo de hidrógeno y aquellos en los que uno o dos de los sustituyentes de hidrocarburo están sustituidos con un grupo *iso*-butilo. Son particularmente preferidos el cloruro de di-etil-aluminio (DEAC), el dicloruro de mono-etil-aluminio (EADC) y el sesquicloruro de etil-aluminio (EASC).

Cuando se utilizan para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítico de acuerdo con la presente invención, los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II) preferiblemente se pueden poner en contacto con un complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I), en proporciones tales que la relación molar entre el cobalto presente en el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el aluminio presente en los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II) puede oscilar entre 5 y 5.000, preferiblemente entre 10 y 1.000. La secuencia en la que el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el alquilo de aluminio que tiene la fórmula general (II) son puestos en contacto entre sí no es particularmente crítica.

En la solicitud de patente internacional WO 2011/061151 se pueden encontrar más detalles en relación con los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II).

De acuerdo con una realización particularmente preferida, dichos compuestos organo-oxigenados (b_2) se pueden seleccionar entre aluminóxanos que tienen la fórmula general (III):



en donde R_6 , R_7 y R_8 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, un átomo halógeno tal como cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan entre grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o de germanio; y p es un número entero dentro del intervalo de 0 a 1.000.

5 Como es sabido, los aluminóxanos son compuestos que contienen enlaces Al-O-Al, con una relación de O/Al variable, que se pueden obtener por medio de procesos conocidos en la técnica, tal como, por ejemplo, mediante reacción, bajo condiciones controladas, de un alquilo de aluminio, o de un halogenuro de alquilo de aluminio, con agua o con otros compuestos que contienen cantidades predeterminadas de agua disponible, tal como, por ejemplo,
10 en el caso de la reacción de trimetilo de aluminio con sulfato de aluminio hexahidratado, sulfato de cobre pentahidratado o sulfato de hierro pentahidratado.

Dichos aluminóxanos, y en particular el aluminóxano de metilo (MAO), son compuestos que se pueden obtener por medio de procesos químicos organometálicos conocidos, tal como, por ejemplo, mediante la adición de trimetilo de aluminio a una suspensión en hexano de sulfato de aluminio hidratado.

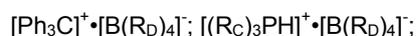
15 Cuando se utilizan para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítico de acuerdo con la presente invención, los aluminóxanos que tienen la fórmula general (III) preferiblemente se pueden poner en contacto con un complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I), en proporciones tales que la relación molar entre el aluminio (Al) presente en el aluminóxano que tiene la fórmula general (III) y el cobalto presente en el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) puede oscilar entre 10 y 10.000, preferiblemente entre 100 y 5.000. La secuencia en la que el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la
20 fórmula general (I) y el aluminóxano que tiene la fórmula general (III) son puestos en contacto entre sí no es particularmente crítica.

Además de los aluminóxanos preferidos que tienen la fórmula general (III) anteriormente indicados, la definición del compuesto (b_2) de acuerdo con la presente invención también pueden incluir galoxanos, en donde en la fórmula general (III) está presente galio en sustitución del aluminio, y estannóxanos, en donde en la fórmula general (III) está presente estaño en sustitución del aluminio, cuyo uso como cocatalizadores en la polimerización de olefinas en presencia de complejos de metaloceno es conocido. Por ejemplo, en las patentes americanas US 5,128,295 y US 5,258,475 se pueden encontrar más detalles en relación con dichos galoxanos y estannóxanos.

Algunos ejemplos específicos de aluminóxanos que tienen la fórmula general (III) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: aluminóxano de metilo (MAO), aluminóxano de etilo, aluminóxano de *n*-butilo, aluminóxano de tetra-*iso*-butilo (TIBAO), aluminóxano de *terc*-butilo, aluminóxano de tetra-(2,4,4-tri-metil-pentilo) (TIOAO), aluminóxano de tetra-(2,3-di-metil-butilo) (TDMBAO), aluminóxano de tetra-(2,3,3-tri-metil-butilo) (TTMBAO). El aluminóxano de metilo es particularmente preferido.

En la solicitud de patente internacional WO 2011/061151 se pueden encontrar más detalles en relación con los aluminóxanos que tienen la fórmula general (III).

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos compuestos o mezclas de compuestos (b_3) se pueden seleccionar entre compuestos orgánicos de aluminio y en especial de boro, tales como, por ejemplo, los representados por las siguientes fórmulas generales:



en donde w es un número entero dentro del intervalo de 0 a 3, cada grupo R_C representa independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R_D representa independientemente un grupo arilo parcial o totalmente, de forma preferible totalmente, fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, P representa un radical pirrol opcionalmente sustituido.

45 Cuando se utiliza para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítico de acuerdo con la presente invención, los compuestos o mezclas de compuestos (b_3) preferiblemente se pueden poner en contacto con un complejo de cobalto oxo-nitrogenado 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 cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) oscile entre 0,1 y 15, preferiblemente entre 0,5 y 10, de forma especialmente preferible entre 1 y 6. La secuencia en la que el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el compuesto o la mezcla de compuestos (b_3) son puestos en contacto entre sí no es particularmente crítica.

Dichos compuestos o mezclas de compuestos (b_3), en especial cuando X_1 y X_2 en el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) son diferentes de alquilo, han de ser utilizados en una combinación con un aluminóxano que tiene la fórmula general (III), tal como, por ejemplo, aluminóxano de metilo (MAO), o,
55

preferiblemente, con un alquilo de aluminio que tiene la fórmula general (II), de forma especialmente preferible un trialquilo de aluminio que tiene de 1 a 8 átomos de carbono en cada residuo alquilo, tal como, por ejemplo, tri-metil-aluminio, tri-etil-aluminio, tri-*iso*-butilaluminio (TIBA).

Algunos ejemplos de los métodos generalmente utilizados para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítico de acuerdo con la presente invención, cuando se utilizan compuestos o mezclas de compuestos (b_3), están esquematizados cualitativamente en la siguiente lista, que no obstante no limita en modo alguno el alcance general de la presente invención:

- 5
- (m_1) contacto de un complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I), en donde al menos uno de Z_1 y X_2 es un grupo alquilo, con al menos un compuesto o mezcla de compuestos (b_3) cuyo catión puede reaccionar con dicho grupo alquilo para formar un compuesto neutro, y cuyo anión es voluminoso, no coordinador y capaz de deslocalizar la carga negativa;
- 10
- (m_2) reacción de un complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) con al menos un alquilo de aluminio que tiene la fórmula general (II), preferiblemente un trialquilo de aluminio, utilizado en un exceso molar de 10/1 a 300/1, seguida por reacción con un ácido de Lewis fuerte, tal como, por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro [compuesto (b_3)], en una cantidad prácticamente estequiométrica o en un ligero exceso con respecto al cobalto (Co);
- 15
- (m_3) contacto y reacción de un complejo de cobalto oxo-nitrogenado 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 trialquilo de aluminio o un halogenuro de alquilo de aluminio representado por la fórmula $AlR^m_mZ_{3-m}$, en donde R^m es un grupo alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, o una mezcla de los mismos, Z es un halógeno, preferiblemente cloro o bromo, y m es un número decimal dentro del intervalo de 1 a 3, seguidos por 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 el aluminio de dicho compuesto o mezcla de compuestos (b_3) y el cobalto del complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) oscile entre 0,1 y 15, preferiblemente entre 1 y 6.
- 20
- 25

En las siguientes publicaciones, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia, se describen ejemplos de compuestos o mezclas de compuestos (b_3) que pueden producir un sistema catalítico iónico mediante reacción con un complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con la presente invención, aunque con referencia a la formación de complejos de metaloceno iónico:

- 30
- 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 europea EP 277 003, EP 495 375, EP 520 732, EP 427 697, EP 421 659, EP 418044;
 - solicitudes de patente internacional publicadas WO 92/00333, WO 92/05208.

- 35
- Algunos ejemplos específicos de compuestos o mezclas de compuestos (b_3) particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: tributilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, tributilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-aluminato, tributilamonio-tetrakis-[(3,5-di-(trifluorofenil))-borato, tributilamonio-tetrakis-(4-fluorofenil)-borato, N,N-dimetilbencil-amonio-tetrakis-pentafluoro-fenil-borato, N,N-di-metil-hexilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis-(pentafluorofenil)-aluminato, di-(propil)-amonio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, di-(ciclohexil)-amonio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenil-carbenio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenilcarbenio-tetrakis-(penta-fluorofenil)-aluminato, tris(pentafluorofenil)boro, tris(pentafluorofenil)-aluminio, o mezclas de los mismos. Son preferibles los tetrakis-pentafluorofenil-boratos.
- 40

Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las expresiones "mol" y "relación molar" se utilizan con referencia a compuestos que consisten en moléculas y también con referencia a átomos e iones, omitiendo, para los últimos, las expresiones átomo gramo o relación atómica, aunque sean científicamente más correctas.

45

Al sistema catalítico anteriormente indicado se le pueden añadir opcionalmente otros aditivos o componentes con el fin de adaptarlo para satisfacer requisitos prácticos específicos. Por lo tanto, los sistemas catalíticos así obtenidos deberían ser considerados como incluidos en el alcance de la presente invención. Los aditivos y/o componentes que se pueden añadir en la preparación y/o formulación del sistema catalítico anteriormente indicado son, por ejemplo: disolventes inertes, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos; éteres alifáticos y/o aromáticos; aditivos débilmente coordinadores (por ejemplo bases de Lewis) seleccionados, por ejemplo, entre olefinas no polimerizables; éteres impedidos estéricamente o electrónicamente pobres; agentes halogenantes tales como, por ejemplo, halogenuros de silicio, hidrocarburos halogenados, preferiblemente clorados; o mezclas de los mismos.

50

Tal como ya se ha especificado anteriormente, dicho sistema catalítico se puede preparar de acuerdo con métodos conocidos en la técnica.

Dicho sistema catalítico, por ejemplo, se puede preparar por separado (preformar) e introducir posteriormente en el entorno de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico se puede preparar haciendo reaccionar al menos un complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) con al menos un cocatalizador (b), opcionalmente en presencia de otros aditivos o componentes seleccionados entre los anteriormente enumerados, en presencia de un disolvente tal como, por ejemplo, tolueno, heptano, a una temperatura dentro del intervalo de 20 °C a 60 °C, durante un tiempo dentro del intervalo de 10 segundos a 10 horas, preferiblemente de 30 segundos a 5 horas. En los ejemplos proporcionados más adelante se pueden encontrar otros detalles sobre la preparación de dicho sistema catalítico.

Alternativamente, dicho sistema catalítico se puede preparar *in situ*, es decir, directamente en el entorno de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico se puede preparar introduciendo el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I), el cocatalizador (b) y el o los dieno(s) conjugado(s) preseleccionado(s) que se ha(n) de (co)polimerizar, por separado, operando bajo las condiciones en las que se lleva a cabo la (co)polimerización.

Para el objetivo del proceso objeto de la presente invención, dichos sistemas catalíticos también pueden estar soportados sobre sólidos inertes, que preferiblemente consisten en óxidos de silicio y/o aluminio, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina o silico-aluminatos. Para el soporte de dichos sistemas catalíticos se pueden utilizar técnicas de soporte conocidas, que generalmente comprenden el contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre el soporte, opcionalmente activado mediante calentamiento a temperaturas superiores a 200 °C, y uno o los dos componentes, es decir, el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el cocatalizador (b), del sistema catalítico, objeto de la presente invención. Para el objetivo de la presente invención no es necesario que los dos componentes estén soportados, ya que el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) solo, o el cocatalizador (b) solo, pueden estar presentes sobre la superficie del soporte. En este último caso, el componente que no se encuentra sobre la superficie se pone posteriormente en contacto con el componente soportado, en el momento en el que se ha de formar el catalizador activo para la polimerización.

El alcance de la presente invención también incluye el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y los sistemas catalíticos basados en el mismo, que han sido soportados sobre un sólido mediante la funcionalización de estos últimos y la formación de un enlace covalente entre el sólido y el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I).

La cantidad de complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y de cocatalizador (b) que puede ser utilizada en el proceso, objeto de la presente invención, varía en función del proceso de (co)polimerización que se ha de llevar a cabo. En cualquier caso, con dicha cantidad se ha de obtener una relación molar entre el cobalto presente en el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el metal presente en el cocatalizador (b), por ejemplo aluminio cuando el cocatalizador (b) se selecciona entre alquilos de aluminio (b_1) o aluminóxanos (b_2), boro cuando el cocatalizador (b) se selecciona entre compuestos o mezclas de compuestos (b_3) que tienen la fórmula general (III), incluida dentro de los valores anteriormente indicados.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho proceso puede ser llevado a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte seleccionado, por ejemplo, entre: hidrocarburos alifáticos saturados tales como, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano, o mezclas de los mismos; hidrocarburos cicloalifáticos saturados tales como, por ejemplo, ciclopentano, ciclohexano, o mezclas de los mismos; monoolefinas tales como, por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno, o mezclas de los mismos; hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, o mezclas de los mismos; hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2- dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno, o mezclas de los mismos. Dicho disolvente se selecciona preferiblemente entre hidrocarburos alifáticos saturados.

Alternativamente, dicho proceso puede ser llevado a cabo utilizando como disolvente el o los mismo(s) dieno(s) conjugado(s) que se ha(n) de (co)polimerizar, de acuerdo con el proceso conocido como "proceso en masa".

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la concentración del dieno conjugado que se ha de (co)polimerizar en dicho disolvente orgánico inerte está dentro del intervalo del 5% en peso al 50% en peso, preferiblemente del 10% en peso al 20% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de dieno conjugado y disolvente orgánico inerte.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho proceso puede ser llevado a cabo a una temperatura dentro del intervalo de -70 °C a +100 °C, preferiblemente de -20 °C a +80 °C.

En lo que respecta a la presión, es preferible operar a la presión de los componentes de la mezcla que se ha de (co)polimerizar.

Dicho proceso puede ser llevado a cabo bien de forma continua o bien de forma discontinua.

Tal como se ha indicado anteriormente, dicho proceso 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 $\geq 96\%$.

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

Ejemplos

Reactivos y materiales

Los reactivos y materiales utilizados en los siguientes ejemplos de la invención están indicados en la siguiente lista, junto con sus tratamientos previos opcionales y su proveedor:

- 10 - dicloruro de cobalto (CoCl_2) (Stream Chemicals): utilizado como tal;
- tetrahidrofurano (THF) (Carlo Erba, RPE): mantenido a temperatura de reflujo sobre potasio/benzofenona y después destilado bajo nitrógeno;
- metanol (Carlo Erba, RPE): utilizado como tal;
- ácido fórmico (85%) (Carlo Erba, RPE): utilizado como tal;
- 15 - 2,6-diacetilpiridina (Aldrich): utilizada como tal;
- 2,6-dietilanilina (Aldrich): destilada sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 2,6-di-*iso*-propilanilina (Aldrich): utilizada como tal;
- tolueno (Aldrich): puro, $\geq 99,5\%$, destilado sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 20 - 1,3-butadieno (Air Liquide): puro, $\geq 99,5\%$, evaporado desde el recipiente antes de cada producción, secado pasándolo a través de una columna empaquetada con tamices moleculares y condensado dentro del reactor previamente enfriado a $-20\text{ }^\circ\text{C}$;
- aluminóxano de metilo (MAO) (solución en tolueno al 10% en peso) (Aldrich): utilizado como tal;
- aluminóxano de metilo seco (MAO_{dry}): obtenido secando aluminóxano de metilo (MAO) (solución en tolueno al 10% en peso) (Aldrich), bajo vacío, a temperatura ambiente;
- 25 - diclorometano ($\geq 99\%$) (Aldrich): destilado sobre pentaóxido de difósforo (P_2O_5) en una atmósfera inerte;
- pentano (Aldrich): puro, $\geq 99,5\%$, destilado sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- tetracloroetileno deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): utilizado como tal;
- cloroformo deuterado (CDCl_3) (Acros): utilizado como tal;
- ácido clorhídrico en solución acuosa al 37% (Aldrich): utilizado como tal.
- 30 Se han utilizado los análisis y métodos de caracterización indicados más adelante.

Análisis elementales

a) Determinación de Co

- 35 Para la determinación de la cantidad en peso de cobalto (Co) en los complejos de cobalto oxo-nitrogenados utilizados para el objetivo de la presente invención, una parte alícuota pesada exactamente, operando en una caja seca bajo una corriente de nitrógeno, de aproximadamente 30 - 50 mg de muestra, se dispuso en un crisol de platino de aproximadamente 30 ml 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%. Después, el crisol se calentó sobre una placa, aumentando la temperatura hasta la aparición de emanaciones sulfurosas blancas (aproximadamente $200\text{ }^\circ\text{C}$). La mezcla así obtenida se enfrió a temperatura ambiente ($20\text{ }^\circ\text{C}$ - $25\text{ }^\circ\text{C}$), se añadió 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70%
- 40 y la mezcla se calentó después hasta la reaparición de emanaciones. Después de repetir la secuencia otras dos veces, se obtuvo una solución cristalina, prácticamente incolora. Después se añadieron 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) y aproximadamente 15 ml de agua, sin calor, y la mezcla se calentó después a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 30 minutos. La muestra así preparada se diluyó con agua que tenía una pureza MilliQ hasta un peso de aproximadamente 50 g, pesado con exactitud, para obtener una solución en la que se llevó a cabo una
- 45 determinación instrumental analítica utilizando un espectrómetro ICP-OES (plasma de detección óptica) Thermo Optek IRIS Advantage Duo, en comparación con soluciones con una concentración conocida. Con este fin se

preparó una curva de calibración para cada analito, dentro del intervalo de 0 ppm a 10 ppm, midiendo soluciones que tenían un título conocido obtenido mediante dilución en peso de soluciones certificadas.

La solución de la muestra preparada tal como se ha descrito anteriormente se diluyó de nuevo en peso para obtener concentraciones cercanas a las utilizadas como referencia, antes de llevar a cabo análisis espectrofotométricos.

- 5 Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados se consideraban aceptables si los datos simples de los ensayos por duplicado no diferían en más de un 2% con respecto a su valor medio.

b) Determinación de cloro

- 10 Para este fin, unas muestras de los complejos de cobalto oxo-nitrogenados utilizados para el objetivo de la presente invención, de aproximadamente 30 mg - 50 mg, se pesaron exactamente en vasos de 100 ml en una caja seca bajo una 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 al punto de ebullición sobre una placa bajo agitación magnética durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó enfriar, se añadió ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido 1/5 hasta que la reacción se volvió ácida y la mezcla se tituló con nitrato de plata (AgNO_3) 0,1 N con un valorador potenciométrico.

c) Determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno

- 15 La determinación del carbono, el hidrógeno y el nitrógeno en los complejos de cobalto oxo-nitrogenados utilizados para el objetivo de la presente invención, y también en los ligandos utilizados para el objetivo de la presente invención, se llevó a cabo por medio de un analizador automático Thermo Flash 2000, mientras que la determinación del oxígeno se llevó a cabo por medio de un analizador automático Thermo EA1100.

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

- 20 Los espectros ^{13}C -HMR y ^1H -HMR se registraron por medio de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear mod. Bruker Avance 400, utilizando tetracloroetileno deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) a 103 °C, y hexametildisiloxano (HDMS) como patrón interno, o utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3), a 25 °C, y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Para este fin se utilizaron soluciones poliméricas que tenían concentraciones iguales al 10% en peso con respecto al peso total de la solución polimérica.

- 25 La microestructura de los polímeros [es decir, el contenido de unidades 1,4-cis (%)] se determinó mediante análisis de los espectros anteriormente indicados sobre la base de lo indicado en la literatura por Mochel, V. D., en "*Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*" (1972), Vol. 10, número 4, páginas 1009-1018.

Espectros I.R.

- 30 Los espectros I.R. (FT-IR) se registraron por medio de espectrofotómetros Thermo Nicolet Nexus 670 y Bruker IFS 48.

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

- 35 Los espectros I.R. (FT-IR) de los complejos de cobalto oxo-nitrogenados utilizados en la presente invención se obtuvieron dispersando el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que se iba a analizar en bromuro de potasio (KBr) anhidro (discos de KBr), o en una suspensión de nujol.

Los espectros I.R. (FT-IR) de los polímeros se obtuvieron a partir de películas poliméricas sobre pastillas de bromuro de potasio (KBr), obteniéndose dichas películas mediante deposición de una solución del polímero que se iba a analizar en o-diclorobenceno caliente. La concentración de las soluciones poliméricas analizadas era igual al 10% en peso con respecto al peso total de la solución polimérica.

- 40 Análisis térmico (DSC)

El análisis térmico DSC ("calorimetría diferencial de barrido") para determinar el punto de fusión (T_m) 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 este fin se analizaron 5 mg de polímero, con una tasa de barrido dentro del intervalo de 1 °C/min a 20 °C/min, en una atmósfera de nitrógeno inerte.

- 45 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 por medio del calorímetro anteriormente indicado, utilizando el siguiente programa térmico: isoterma durante 3 minutos a +70 °C; enfriamiento de +70 °C a -90 °C a una velocidad de 10 °C/min; isoterma durante 3 minutos a -90 °C; calentamiento de -90 °C a +70 °C a una velocidad de 10 °C/min.

Determinación del peso molecular

- 50 La determinación del peso molecular (MW) de los polímeros obtenidos se llevó a cabo por medio de GPC ("cromatografía de filtración por gel") operando bajo las siguientes condiciones:

- bomba Agilent 1100;
 - detector I.R. Agilent 1100;
 - columnas PL Mixed-A;
 - disolvente/eluyente: tetrahidrofurano (THF);
- 5
- caudal 1 ml/min;
 - temperatura: 25 °C;
 - cálculo de masa molecular: método de Calibración Universal.

Se especifican el peso molecular medio ponderado (M_w) y el índice de polidispersión (PDI) correspondiente a la relación M_w/M_n (M_n = peso molecular medio numérico).

10 Determinación de la ramificación

La determinación de la ramificación de los polímeros obtenidos se llevó a cabo por medio de la técnica GPC/MALLS obtenida acoplando un detector de dispersión de luz multiangular (MALLS) con una elución SEC/RI tradicional, operando bajo las siguientes condiciones:

- bomba Agilent 1050;
- 15
- detector I.R. Agilent 1050;
 - detector MALLS Dawn-DSP Wyatt - Tecnología, $\lambda = 632,8$ nm;
 - columnas PL GEL Mixed-A (x4);
 - disolvente/eluyente: tetrahidrofurano (THF);
 - caudal 1 ml/min;
- 20
- temperatura: 25 °C.

Operando tal como se ha descrito anteriormente, es posible llevar a cabo simultáneamente la medición del peso molecular y del radio de giro de las macromoléculas que se separan mediante el sistema cromatográfico: de hecho, la cantidad de luz dispersada desde una especie macromolecular en solución se puede utilizar directamente para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular en la dispersión está en correlación directa con sus dimensiones medias. La relación fundamental utilizada está representada por la siguiente ecuación (1):

25

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

en donde

- K^* es la constante óptica que depende de la longitud de onda de la luz utilizada, del índice de refracción (dn/dc) del polímero, del disolvente utilizado;
- 30
- M_w es el peso molecular medio ponderado;
 - c es la concentración de la solución polimérica;
 - 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 en el que ésta es medida, igual a 1 para un ángulo θ igual a 0;
- 35
- A_2 es el segundo coeficiente del virial.

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 donde K^* , c , R_θ , M_w y P_θ tienen los mismos significados anteriormente definidos, y llevando a cabo la medición en varios ángulos, la extrapolación en el ángulo nulo de la función K^*c/R_θ en relación con $\sin^2\theta/2$ proporciona directamente el peso molecular del valor de intercepción y el radio de giro de la pendiente.

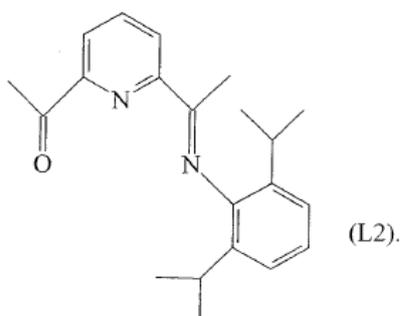
- 5 Además, dado que esta medición se lleva a cabo para cada rodaja del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como del radio de giro.

Las dimensiones macromoleculares en solución están en correlación directa con su grado de ramificación: con el mismo peso molecular, cuanto menores sean las dimensiones de la macromolécula con respecto a la macromolécula lineal correspondiente, mayor será el grado de ramificación.

- 10 La información relativa a la macroestructura del polímero se deduce cualitativamente a partir del valor del parámetro α , que representa la pendiente de la curva que correlaciona el radio de giro con el peso molecular: cuando, bajo las mismas condiciones de análisis, este valor disminuye con respecto a una macroestructura del tipo lineal, esto indica la presencia de un polímero que tiene una macroestructura de tipo ramificado. El valor típico del parámetro α para un polibutadieno lineal que tiene un alto contenido de unidades 1,4-cis, en tetrahidrofurano (THF), es igual a 0,58 - 0,60.

Ejemplo 1

- 15 Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L2)



- 20 En un matraz de reacción se introdujeron 2,48 mg (14 mmoles) de 2,6-di-iso-propilanilina junto con 5 ml de metanol, con lo que se obtuvo una solución cristalina. Posteriormente se añadieron gota a gota a dicha solución 0,25 ml de ácido fórmico y 20 ml de metanol que contenían 1,96 g (12 mmoles) de 2,6-diacetilpiridina, a temperatura ambiente. Aproximadamente 1 hora después se obtuvo la precipitación de un producto sólido microcristalino amarillo: dicho sólido amarillo se recuperó mediante filtración, se lavó con metanol frío y se secó, bajo vacío, a temperatura ambiente, con lo que se obtuvieron 2,4 g de un producto sólido amarillo claro (rendimiento = 62%) que tenía la fórmula (L2).

- 25 Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 77,80% (78,22%); H: 8,24% (8,13%); N: 8,51% (8,69%); O: 4,91% (4,96%).

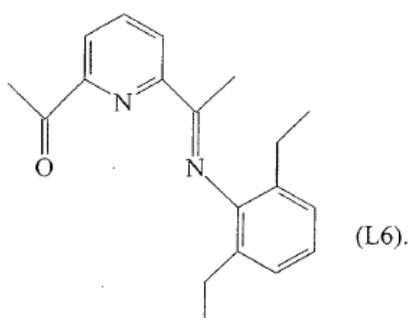
Peso molecular (MW): 322,45.

FT-IR (nujol): 1700 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$; 1648 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

$^1\text{H-NMR}$ (δ desplazamiento desde TMS): 1,16 (d, 12H), 2,27 (s, 3H), 2,73 (m, 2H), 2,80 (s, 3H), 7,17 (m, 3H), 7,95 (t, 1H), 8,15 (d, 1H), 8,57 (d, 1H).

- 30 **Ejemplo 2**

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L6)



- 5 En un matraz de reacción se introdujeron 1,96 g (12 mmoles) de 2,6-di-acetilpiridina junto con 5 ml de metanol y 5 gotas de ácido fórmico, con lo que se obtuvo una solución. Posteriormente se añadieron gota a gota a dicha solución 5 ml de metanol que contenían 1,34 g (9 mmoles) de 2,6-dietilanilina, a temperatura ambiente. Cuarenta y ocho horas después, la mezcla se enfrió a 4 °C, con lo que se obtuvo la precipitación de un producto sólido microcristalino blanquecino: dicho producto sólido blanquecino se recuperó mediante filtración, se lavó con metanol frío y se secó, bajo vacío, a temperatura ambiente, con lo que se obtuvieron 1,8 g de un producto sólido blanquecino (rendimiento = 67%) que tenía la fórmula (L6).

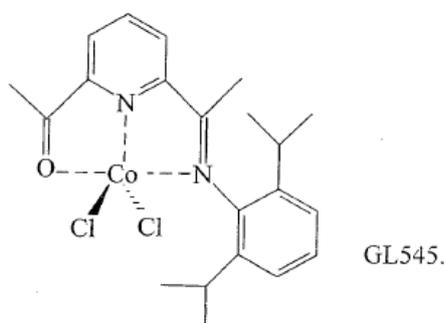
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 77,58% (77,52%); H: 7,50% (7,53%); N: 9,60% (9,52%); O: 5,30% (5,43%).

- 10 Peso molecular (MW): 294,40.

FT-IR (nujol): 1648 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$; 1702 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$.

Ejemplo 3

Síntesis de CoCl_2 (L2) [muestra GL545]



- 15 En un matraz de reacción de 100 ml se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) anhidro (0,401 g; 3,09 mmoles) junto con tetrahidrofurano (THF) (40 ml). El conjunto se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante unos minutos y posteriormente se añadió el ligando que tenía la fórmula (L2) (1,20 g; 3,7 mmoles; relación molar L2/Co = 1,2) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 1. Después de la adición del ligando se formó inmediatamente una suspensión de color azul oscuro, que se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 1 día. Después se retiró el disolvente bajo vacío y el residuo obtenido se secó bajo vacío a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó sobre el septo poroso de un extractor en caliente para sólidos y se extrajo de forma continua con pentano, en el punto de ebullición, durante 24 horas, para retirar el ligando no reaccionado. Posteriormente, el residuo que quedaba sobre el septo poroso se extrajo de nuevo de forma continua con diclorometano, en el punto de ebullición, durante 24 horas, con lo que se obtuvo una solución de color verde. El diclorometano se retiró bajo vacío y el residuo sólido que quedaba sobre el septo poroso se recuperó y se secó bajo vacío a temperatura ambiente, con lo que se obtuvieron 1,25 g de un producto sólido verde oscuro correspondiente al complejo CoCl_2 (L2), igual a una conversión de un 89,4% con respecto al dicloruro de cobalto cargado.
- 20
- 25

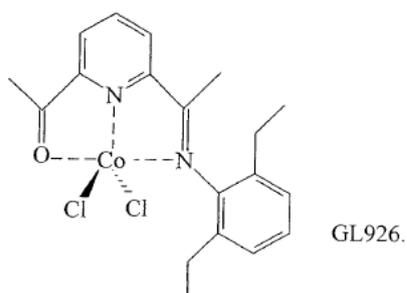
Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 55,20% (55,77%); H: 5,50% (5,79%); Cl: 15,30% (15,68%); Co: 12,80% (13,03%); N: 5,90% (6,19%); O: 3,20% (3,54%).

- 30 Peso molecular (MW): 452,28

FT-IR (nujol): 1648 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$; 1590 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$, 334 cm^{-1} $\nu_{(\text{Co}-\text{Cl})}$.

Ejemplo 4

Síntesis de CoCl_2 (L6) [muestra GL926]



En un matraz de reacción de 100 ml se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) anhidro (0,832 g; 6,41 mmoles) junto con tetrahidrofurano (THF) (70 ml). El conjunto se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante unos minutos y posteriormente se añadió el ligando que tenía la fórmula (L6) (2,07 g; 7,03 mmoles; relación molar L6/Co = 1,1) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 2. Después de la adición del ligando se formó inmediatamente una suspensión de color verde, que se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 1 día. Después se retiró el disolvente bajo vacío y el residuo obtenido se secó bajo vacío a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó sobre el septo poroso de un extractor en caliente para sólidos y se extrajo de forma continua con pentano, en el punto de ebullición, durante 24 horas, para retirar el ligando no reaccionado. Posteriormente, el residuo que quedaba sobre el septo poroso se extrajo de nuevo de forma continua con diclorometano, en el punto de ebullición, durante 24 horas, con lo que se obtuvo una solución de color verde. El diclorometano se retiró bajo vacío y el residuo sólido que quedaba sobre el septo poroso se recuperó y se secó bajo vacío a temperatura ambiente, con lo que se obtuvieron 2,31 g de un producto sólido verde oscuro correspondiente al complejo CoCl_2 (L6), igual a una conversión de un 85% con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 53,40% (53,79%); H: 4,90% (5,23%); Cl: 16,30% (16,71%); Co: 13,40% (13,89%); N: 6,30% (6,60%); O: 3,50% (3,77%).

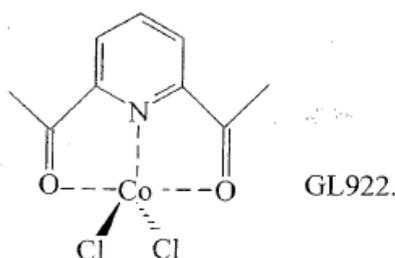
Peso molecular (MW): 424,23

FT-IR (nujol): 1685 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$; 1590 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$, 334 cm^{-1} $\nu_{\text{(Co-Cl)}}$.

La Figura 1 muestra el espectro FT-IR del complejo CoCl_2 (L6) obtenido (habiendo sido sustraídas las bandas de nujol).

20 Ejemplo 5

Síntesis de CoCl_2 (L4) [muestra GL922]



En un matraz de reacción de 100 ml se introdujo dicloruro de cobalto (CoCl_2) anhidro (0,413 g; 3,18 mmoles) junto con tetrahidrofurano (THF) (70 ml). El conjunto se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante unos minutos y posteriormente se añadió el ligando que tenía la fórmula (L4) (es decir, 2,6-di-acetilpiridina) (0,571 g; 3,50 mmoles; relación molar L4/Co = 1,1). Después de la adición del ligando se formó inmediatamente una suspensión de color verde, que se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 1 día. Después se retiró el disolvente bajo vacío y el residuo obtenido se secó bajo vacío a temperatura ambiente, y posteriormente se cargó sobre el septo poroso de un extractor en caliente para sólidos y se extrajo de forma continua con pentano, en el punto de ebullición, durante 24 horas, para retirar el ligando no reaccionado. Posteriormente, el residuo que quedaba sobre el septo poroso se extrajo de nuevo de forma continua con diclorometano, en el punto de ebullición, durante 24 horas, con lo que se obtuvo una solución de color verde. El diclorometano se retiró bajo vacío y el residuo sólido que quedaba sobre el septo poroso se recuperó y se secó bajo vacío a temperatura ambiente, con lo que se obtuvieron 0,82 g de un producto sólido verde claro correspondiente al complejo CoCl_2 (L4), igual a una conversión de un 88% con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

Análisis elemental [hallado (calculado)]: C: 36,60% (36,89%); H: 2,90% (3,10%); Cl: 24,0% (24,20%); Co: 19,90% (20,11%); N: 4,50% (4,78%); O: 10,70% (10,92%).

Peso molecular (MW): 293,01

FT-IR (nujol): 1666 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$; 330 cm^{-1} $\nu_{\text{(Co-Cl)}}$.

La Figura 2 muestra el espectro FT-IR del complejo CoCl_2 (L4) obtenido (habiendo sido sustraídas las bandas de nujol).

Ejemplo 6 (GL639)

2 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) en un tubo de ensayo de 25 ml. Después se añadieron 7,45 ml de tolueno, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a $20\text{ }^\circ\text{C}$. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, equivalentes a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L2) [muestra GL545] (2,25 ml de una

solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,5 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 3. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 30 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 1,19 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 97,6%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

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

Ejemplo 7 (GL664)

2 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Después se añadieron 7,45 ml de tolueno, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 0 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, equivalentes a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L2) [muestra GL545] (2,25 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,5 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 3. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 30 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 0,672 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 98,1%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

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

Ejemplo 8 (GL682)

2 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Después se añadieron 7,45 ml de tolueno, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 20 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo seco (MAO_{dry}) en una solución en cloruro de metileno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, equivalentes a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L2) [muestra GL545] (2,25 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,5 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 3. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 8 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 0,66 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 97,0%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

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

Ejemplo 9 (B251)

15 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 10,5 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un reactor de vidrio de 250 ml. Después se añadieron 100 ml de benceno, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 20 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (9,95 ml; $1,58 \times 10^{-2}$ moles, equivalentes a aproximadamente 0,92 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L2) [muestra GL545] (3,55 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; $1,58 \times 10^{-5}$ moles, equivalentes a aproximadamente 7,1 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 3. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 240 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 100 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 5,37 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 96,7%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 10 (B230)

15 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 10,5 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un reactor de vidrio de 250 ml. Después se añadieron 100 ml de tolueno, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 20 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (9,95 ml; $1,58 \times 10^{-2}$ moles, equivalentes a aproximadamente 0,92 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L2) [muestra GL545] (3,55 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; $1,58 \times 10^{-5}$ moles, equivalentes a aproximadamente 7,1 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 3. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 240 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que

se obtuvieron 4,74 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 96,6%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

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

Ejemplo 11 (B231)

5 15 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un reactor de vidrio de 250 ml. Después se añadieron 100 ml de heptano, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 20 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (9,95 ml; $1,58 \times 10^{-2}$ moles, equivalentes a aproximadamente 0,92 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L2) [muestra GL545] (3,55 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; $1,58 \times 10^{-5}$ moles, equivalentes a aproximadamente 7,1 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 3. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 255 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 100 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 4,10 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 97,0%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 12 (GL967)

20 2 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Después se añadieron 7,65 ml de tolueno, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 20 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, equivalentes a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L6) [muestra GL926] (2,11 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,2 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 60 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 1,04 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 98,9%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Figura 4 muestra los espectros $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 13 (G1054)

30 2 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Después se añadieron 7,65 ml de heptano, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 50 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, equivalentes a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L6) [muestra GL926] (2,11 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,2 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 60 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 1,06 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 98,3%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

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

Ejemplo 14 (G1055)

45 2 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Después se añadieron 7,65 ml de tolueno, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 50 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, equivalentes a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L6) [muestra GL926] (2,11 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 4,2 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 60 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 1,4 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 98,4%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

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

55

Ejemplo 15 (GL970)

2 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Después se añadieron 8,2 ml de tolueno, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 20 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, equivalentes a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L4) [muestra GL922] (1,5 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 3,0 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 5. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 90 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 1,4 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 97,1%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Figura 5 muestra los espectros $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ del polibutadieno obtenido.

La Figura 6 muestra los diagramas DSC del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 16 (G1056)

2 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Después se añadieron 8,2 ml de heptano, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 50 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, equivalentes a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L4) [muestra GL922] (1,5 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 3,0 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 5. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 60 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 1,4 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 97,8%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

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

Ejemplo 17 (G1057)

2 ml de 1,3-butadieno, equivalentes a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a baja temperatura (-20 °C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Después se añadieron 8,2 ml de tolueno, y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 50 °C. Después se añadió aluminóxano de metilo (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, equivalentes a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L4) [muestra GL922] (1,5 ml de una solución en tolueno en una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, equivalentes a aproximadamente 3,0 mg) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 5. El conjunto se mantuvo bajo agitación magnética a 20 °C durante 60 minutos. Después, la polimerización se extinguió mediante la adición de 2 ml de metanol que contenían unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló después mediante la adición de 40 ml de una solución en metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), con lo que se obtuvieron 1,4 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 98,1%: en la Tabla 1 están indicadas otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

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

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

Ejemplos	Tiempos (min)	Conversión (%)	$N^{(a)}$ (h^{-1})	$T_m^{(b)}$ ($^{\circ}C$)	$T_c^{(c)}$ ($^{\circ}C$)	M_w ($g \cdot mol^{-1}$)	M_w/M_n	$\alpha^{(e)}$
6	30	85	4407	-11,9	-43,2	333256	2,2	0,55
7	30	48	2489	-9,2	-38,7	230144	1,5	0,54
8	8	46	9139	-11,8	-37,8	659269	2,8	0,55
9	240	51,1	1573	-12,0	-43,5	271000	2,1	0,54
10	240	45,1	1387	-12,2	-44,3	610000	2,5	0,56
11	255	39	1129	-13,2	-46,1	285000	2,3	0,53
12	60	74,3	1926	-10,5	-40,4	230000	1,5	0,56
13	60	76,0	1970	-15,9	-61,1	180000	1,4	0,53
14	60	100	2592	-16,9	-59,9	210000	1,6	0,54
15	90	100	1728	-12,8	-45,7	134000	2,3	0,46
16	60	100	2592	-16,4	-62,3	131000	1,7	0,48
17	60	100	2592	-17,5	-64,3	132000	1,8	0,49

(^a): número de moles de 1,3-butadieno polimerizado por hora, por mol de cobalto;

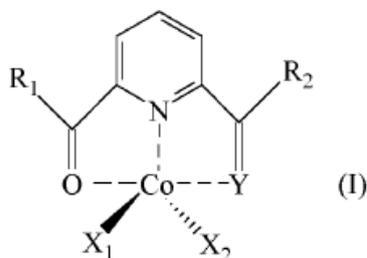
(^b): punto de fusión;

5 (^c): temperatura de cristalización;

(^e): índice de linealidad del polibutadieno.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso 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 al menos un complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I):



5

en donde

R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan entre grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos;

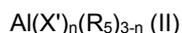
10 Y representa un átomo de oxígeno; o un grupo $-N-R_3$, en donde R_3 representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona entre grupos alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos;

15 o, cuando Y representa un grupo $-N-R_3$, R_2 y R_3 se pueden unir opcionalmente entre sí para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, saturado, insaturado, o aromático, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, conteniendo dicho ciclo opcionalmente heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

X_1 y X_2 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo halógeno tal como cloro, bromo, yodo; o se seleccionan entre grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, grupos $-OCOR_4$ o grupos $-OR_4$, en donde R_4 se selecciona entre grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados.

20 2. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 1, en donde dicho sistema catalítico comprende al menos un cocatalizador (b) seleccionado entre compuestos orgánicos de un elemento M' diferente de carbono, seleccionándose dicho elemento M' entre elementos pertenecientes a los grupos 2, 12, 13 o 14, de la Tabla Periódica de los Elementos, tales como: boro, aluminio, zinc, magnesio, galio, estaño.

25 3. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 2, en donde dicho cocatalizador (b) se selecciona entre (b₁) alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II):



en donde X' representa un átomo halógeno tal como cloro, bromo, yodo, flúor; R_5 se selecciona entre grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o de germanio; y n es un número entero dentro del intervalo de 0 a 2.

30 4. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 2, en donde dicho cocatalizador (b) se selecciona entre (b₂) compuestos organo-oxigenados de un elemento M' diferente de carbono perteneciente a los grupos 13 o 14 de la Tabla Periódica de Elementos.

35 5. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 2, en donde dicho cocatalizador (b) se selecciona entre (b₃) compuestos organometálicos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' diferente de carbono que puede reaccionar con el complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I), extrayendo del mismo un sustituyente X_1 o X_2 unido en σ para formar, por una parte, al menos un compuesto neutro y, por otra, un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Co) coordinado por el ligando, y un anión orgánico no coordinador que contiene el metal M' , estando la carga negativa deslocalizada en una estructura multicéntrica.

40 6. Un proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho dieno conjugado se selecciona 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 los mismos.

7. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en dicho complejo de cobalto oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I):

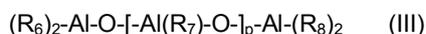
5 R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan entre grupos alquilo C_{1-20} lineales o ramificados, preferiblemente son un grupo metilo;

Y es un átomo de oxígeno; o un grupo -N- R_3 , en donde R_3 se selecciona entre grupos fenilo sustituidos con grupos alquilo C_{1-20} lineales o ramificados, preferiblemente sustituidos con uno o más grupos metilo, etilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo;

10 X_1 y X_2 , iguales o diferentes entre sí, son un átomo halógeno tal como cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro.

8. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 3, en donde dichos alquilo de aluminio (b_1) que tienen la fórmula general (II) son cloruro de di-etil-aluminio (DEAC), dicloruro de mono-etil-aluminio (EADC), sesquicloruro de etil-aluminio (EASC).

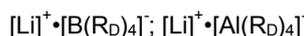
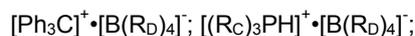
15 9. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 4, en donde dichos compuestos organo-oxigenados (b_2) se seleccionan entre aluminoxanos que tienen la fórmula general (III):



20 en donde R_6 , R_7 y R_8 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, un átomo halógeno tal como cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan entre grupos alquilo C_{1-20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o de germanio; y p es un número entero dentro del intervalo de 0 a 1.000.

10. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 9, en donde dicho compuesto organo-oxigenado (b_2) es aluminoxano de metilo (MAO).

25 11. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 5, en donde dichos compuestos o mezclas de compuestos (b_3) se seleccionan entre compuestos orgánicos de aluminio y en especial de boro, tales como los representados por las siguientes fórmulas generales:



30 en donde w es un número entero dentro del intervalo de 0 a 3, cada grupo R_C representa independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R_D representa independientemente un grupo arilo parcial o totalmente, de forma preferible totalmente, fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, P representa un radical pirrol opcionalmente sustituido.

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

40 13. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según la reivindicación 12, en donde la concentración del dieno conjugado que se ha de (co)polimerizar en dicho disolvente orgánico inerte está dentro del intervalo del 5% en peso al 50% en peso con respecto al peso total de la mezcla de dieno conjugado y disolvente orgánico inerte.

45 14. El proceso para la preparación de (co)polímeros de dienos conjugados según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho proceso se lleva a cabo a una temperatura dentro del intervalo entre -70 °C y +100 °C.

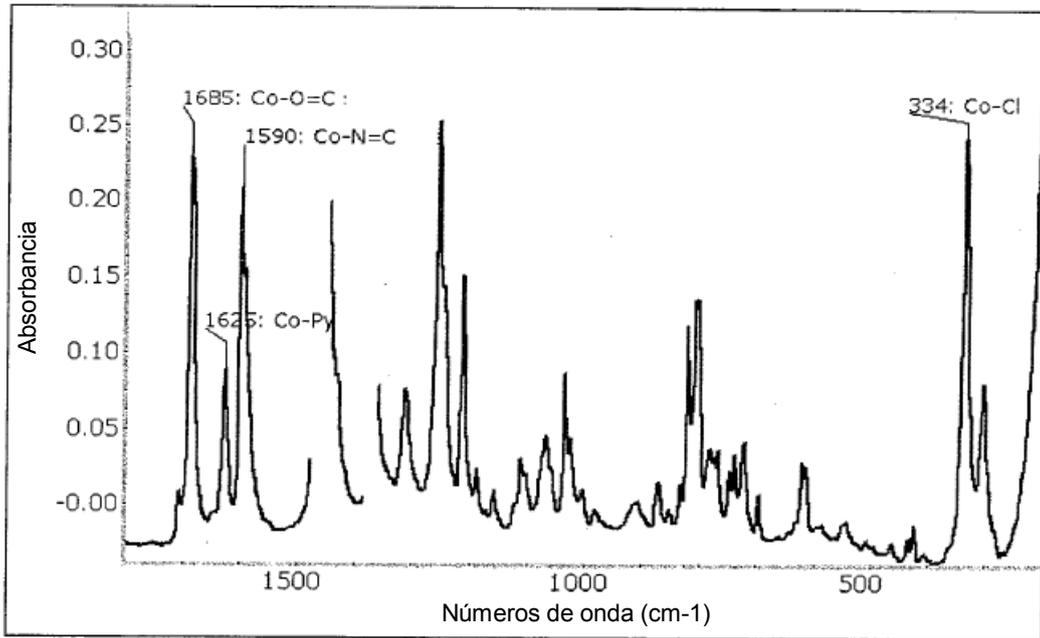


Figura 1

Espectro FT-IR del complejo CoCl_2 (L6) [muestra GL926] (Ejemplo 4)
(las bandas de nujol han sido sustraídas)

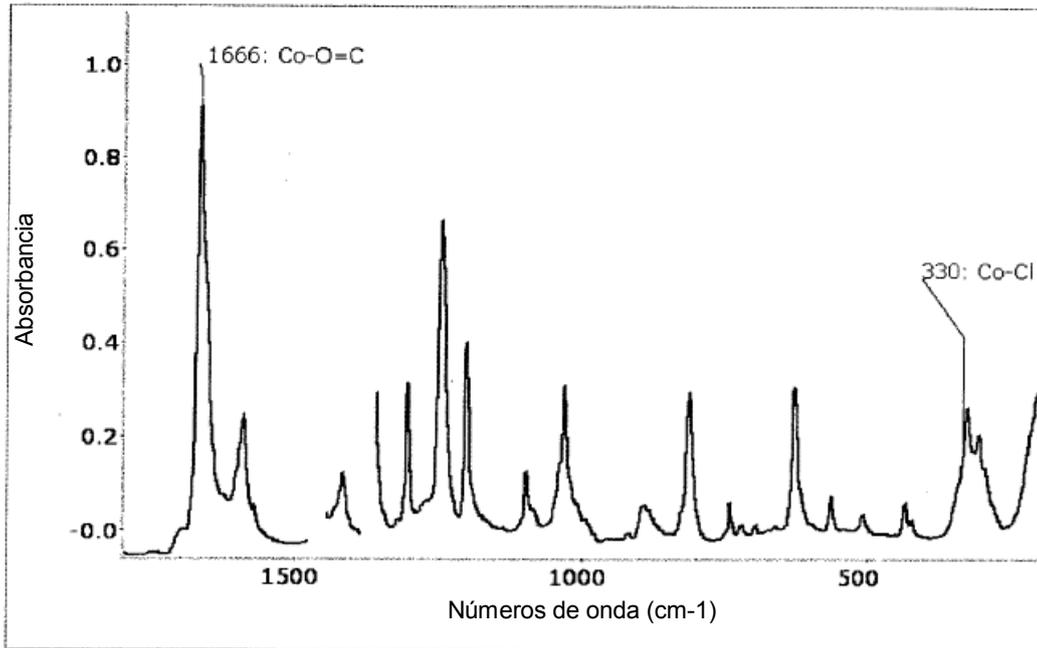


Figura 2

Espectro FT-IR del complejo CoCl_2 (L4) [muestra GL922] (Ejemplo 5)

(las bandas de nujol han sido sustraídas)

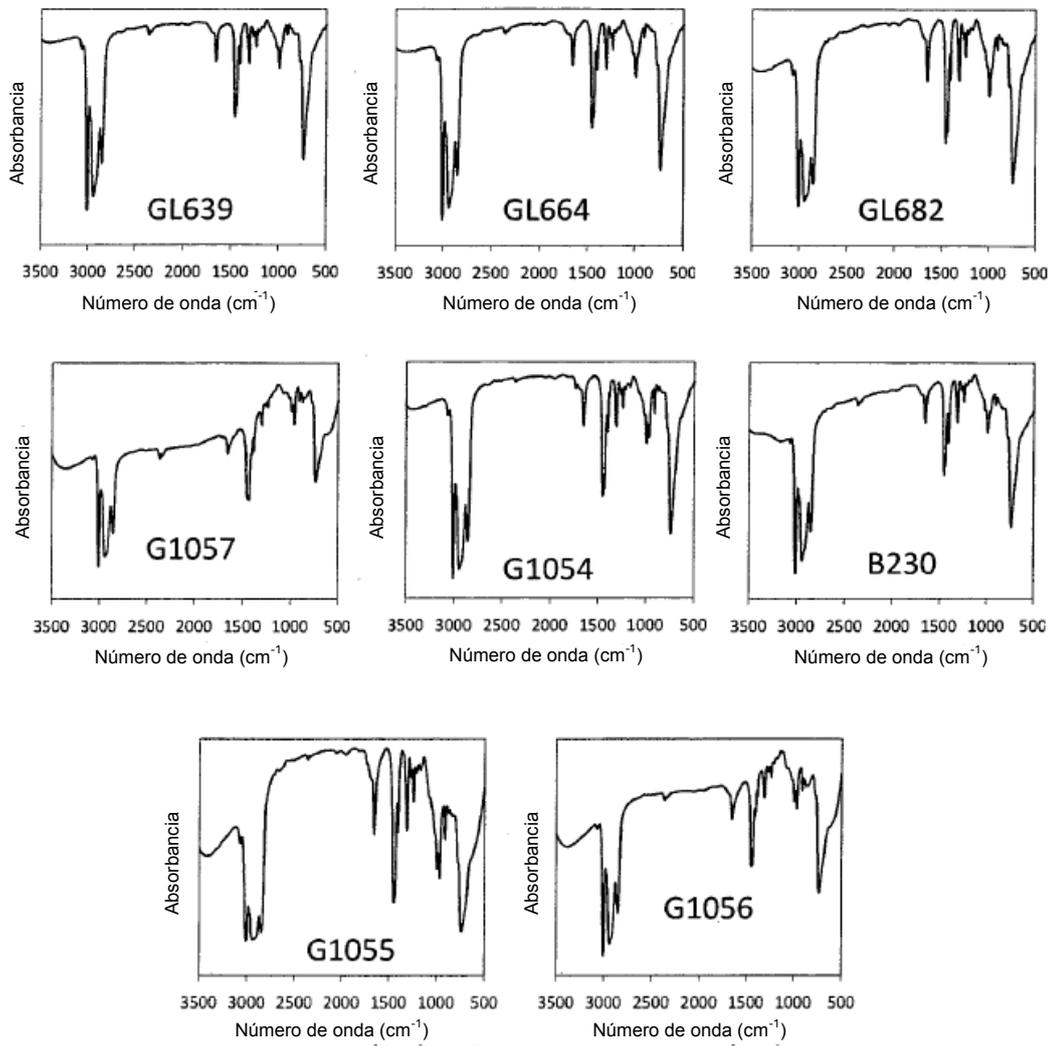


Figura 3

Espectros FT-IR de polibutadienos obtenidos: GL639 (Ejemplo 6); GL664 (Ejemplo 7); GL682 (Ejemplo 8); G1057 (Ejemplo 17); G1054 (Ejemplo 13); B230 (Ejemplo 10); G1055 (Ejemplo 14); G1056 (Ejemplo 16)

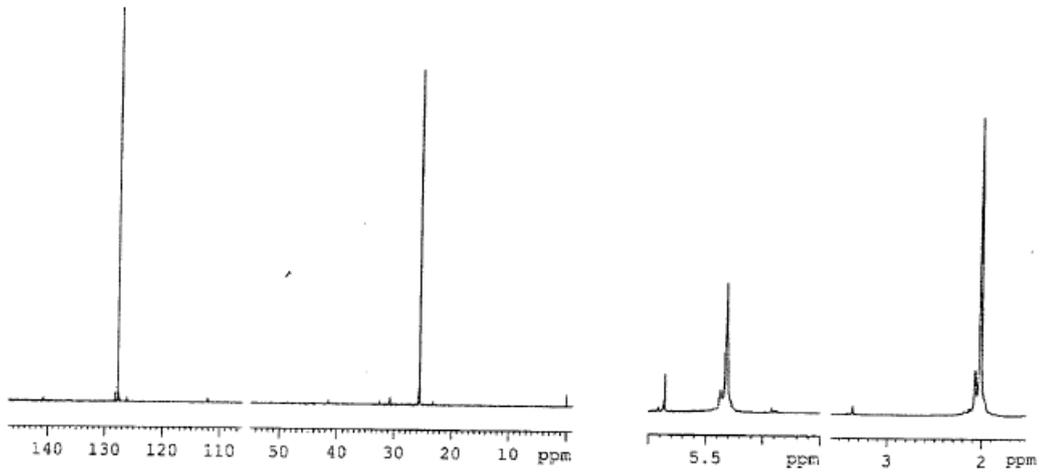


Figura 4

Espectros ^{13}C -NMR (a la izquierda) y ^1H -NMR (a la derecha)
del polibutadieno del Ejemplo 12

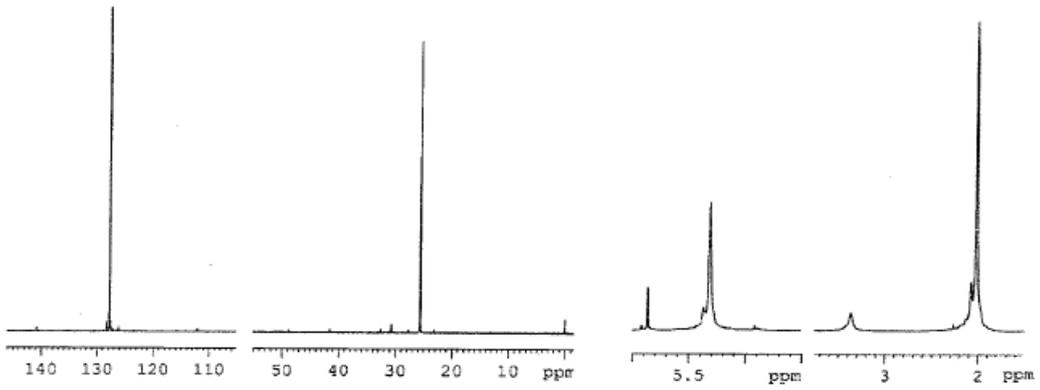
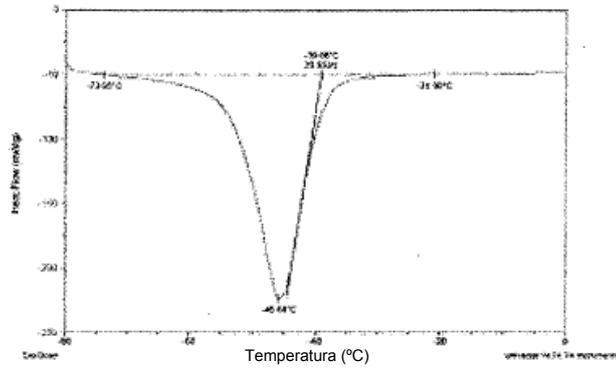
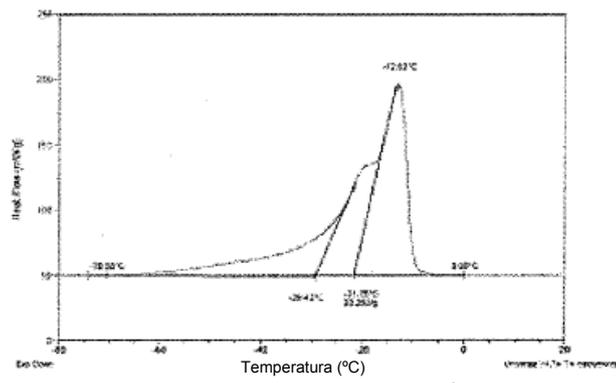


Figura 5

Espectros ^{13}C -NMR (a la izquierda) y ^1H -NMR (a la derecha)
del polibutadieno del Ejemplo 15



(A)



(B)

Figura 6

Diagramas DSC del polibutadieno del Ejemplo 15: (A) cristalización; (B) fusión