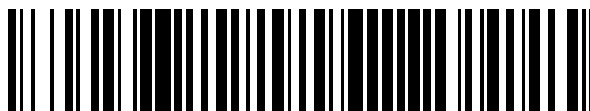


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 227**

51 Int. Cl.:

C08F 4/68 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

C08F 136/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2012 PCT/EP2012/067992**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2013 WO13037913**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2012 E 12759125 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2756011**

54 Título: **Complejo de bis-imina piridino de lantánidos, sistema catalítico que comprende dicho complejo de bis-imina piridino y procedimiento para la (co)polimerización de dienos conjugados**

30 Prioridad:

14.09.2011 IT MI20111651

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

08.08.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 722 227 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

Complejo de bis-imina piridino de lantánidos, sistema catalítico que comprende dicho complejo de bis-imina piridino y procedimiento para la (co)polimerización de dienos conjugados

5 La presente invención, según las reivindicaciones 1 a 10, se refiere a un complejo de bis-imina piridina de lantánidos.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un complejo de bis-imina piridina de lantánidos y su uso en un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados.

La presente invención también se refiere a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende dicho complejo de bis-imina piridina de lantánidos.

10 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de (co)polimerización de dienos conjugados, en particular, un procedimiento para la polimerización de 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado porque utiliza dicho sistema catalítico.

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

15 Se sabe, por ejemplo, que el polibutadieno 1,4-cis es un elastómero sintético cuyas propiedades son muy similares a las del caucho natural. Desde los comienzos de la polimerización estereoespecífica, se han utilizado numerosos sistemas catalíticos para la producción de este elastómero, como se describe, por ejemplo, en Porri L. et al. in: "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, pp. 53-108.

20 Un primer sistema catalítico capaz de dar lugar a un polibutadieno con un contenido de 1,4-trans del 70% al 90% se describe en la patente estadounidense US 3,050,513 y está basada en compuestos de titanio que contienen yodo, tales como el tetrayoduro de titanio (TiI₄), combinado con un hidruro de aluminio tal como, por ejemplo, el hidruro de litio-aluminio, hidruro de sodio-aluminio, hidruro de potasio-aluminio, hidruro de rubidio-aluminio, hidruro de cesio-aluminio.

25 Por lo tanto, se ha realizado esfuerzos en la técnica para encontrar sistemas catalíticos capaces de dar un polibutadieno con un alto contenido en unidades 1,4-cis.

Los sistemas catalíticos capaces de dar polibutadienos con un contenido de 1,4-cis igual a aproximadamente el 93% están descritos, por ejemplo, en W. Cooper en "The Stereo Rubbers" (1977), Ed. W. M. Saltman, Wiley, New York, p. 21 (sistema catalítico: Al₃Bu₃-TiI₄); W. Marconi et al., en "Chimica Industriale" (1963), Vol. 45, p. 522 (sistema catalítico: AlEt₃-AlEt₂I-TiCl₄); W. Marconi et al., en "Journal of Polymer Science" (1965), Part A, Vol. 3, p. 735 (sistema catalítico: AlHCl₂-OEt₂-TiCl₄-AlI₃).

30 La formación de sistemas catalíticos caracterizados por una mayor estereoespecificidad capaz de dar polibutodieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente el 96%, se describe, por ejemplo: con respecto a los sistemas catalíticos que comprenden cobalto, en la patente italiana IT 592,477 y en Gippin M. et al. en "Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Development" (1962), Vol. 1(1), pp. 32-39; con respecto a los sistemas catalíticos que comprenden níquel, en Ueda et. al., en "Koogyo Kagaku Zasshi" (1963), Vol. 66, p. 1103, y en Throckmorton et al. en "Rubber Chemistry and Technology" (1972), Vol. 45, pp. 268-277.

Algunos trabajos relacionados con el uso de sistemas catalíticos que comprenden lantánidos para la polimerización 1,4-cis de dienos conjugados se publicaron en la primera mitad de los años sesenta'.

40 Saltman et al. en "Rubber Chemistry and Technology" (1973), Vol. 46, p. 1055 y Throckmorton et al. in "Kautschuk und Gummi Kunststoffe" (1969), Vol. 22, p. 293, por ejemplo, describen el uso de sistemas catalíticos que comprenden cerio. Estos sistemas catalíticos, sin embargo, pronto fueron abandonados como resultado de los residuos metálicos que quedaban en el polímero, los cuales causaban la oxidación del propio polímero.

45 El uso de sistemas catalíticos que comprenden lantánidos tales como, por ejemplo, neodimio, praseodimio y gadolinio, también se conoce, como se describe, por ejemplo, en: Hsieh H. L. et al. en "Rubber Chemistry and Technology" (1985), Vol. 58(1), pp. 117-145. El polibutadieno obtenido usando estos sistemas catalíticos tiene un contenido de unidades 1,4-cis de aproximadamente 98%, una buena procesabilidad y una distribución del peso molecular relativamente grande.

50 También se conoce el uso de sistemas catalíticos que comprenden alilo de uranio capaces de proporcionar un polibutadieno con un contenido muy alto de unidades 1,4-cis (es decir, $\geq 99\%$) como se describe, por ejemplo, en Lugli et al. en "Die Makromolekulare Chemie" (1974), Vol. 175, Issue 7, pp. 2021-2027; De Chirico A. et al. en "Die Makromolekulare Chemie" (1974), Vol. 175, Issue 7, pp. 2029-2038; Bruzzone M. et al. en "Rubber Chemistry and Technology" (1974), Vol. 47, p. 1175; Mazzei A. en "Die Makromolekulare Chemie" (1981), Vol. 4, Issue Supplement 3, pp. 61-72. Sin embargo, estos sistemas catalíticos también se abandonaron debido a la presencia de residuos

radioactivos en los polímeros obtenidos.

De los documentos anteriores se desprende, sin embargo, que el uso de sistemas catalíticos que comprenden lantánidos proporciona ciertas ventajas con respecto al uso de catalizadores de titanio, cobalto y níquel, previamente propuestos y todavía en uso en este momento. En particular, sistemas catalíticos que comprendían lantánidos, como se mencionó anteriormente, fueron capaces de dar lugar a polímeros, en particular polibutadieno, con un mayor contenido de unidades 1,4-cis ($\geq 97\%$), con una estructura más lineal y, en consecuencia, más adecuado para la producción de neumáticos, que representa la aplicación más importante (alrededor del 80%) del uso de polibutadieno 1,4-cis. Además, los sistemas catalíticos anteriores que comprenden lantánidos no tenían ninguna actividad catiónica y mostraron que presentaban una mayor actividad cuando se usaban en la polimerización en solución en presencia de disolventes alifáticos en lugar de disolventes aromáticos, como se describe, por ejemplo, en Ricci G. et al., en "Die Makromolekulare Chemie", Rapid Communications, (1986), Vol. 7, p. 335.

Luego, se llevaron a cabo otros estudios con el objetivo de encontrar nuevos sistemas catalíticos que comprendieran lantánidos y/o mejoraran la actividad catalítica de los sistemas catalíticos ya conocidos.

En particular, se llevaron a cabo estudios principalmente en sistemas catalíticos que comprendían neodimio, ya que estos sistemas catalíticos tenían una mayor actividad catalítica con respecto a los sistemas catalíticos que comprendían otros lantánidos y fueron capaces de proporcionar polímeros que, después de la vulcanización, tenían una mayor resistencia al envejecimiento con respecto a los polímeros obtenidos con sistemas catalíticos que comprendían titanio, cobalto y níquel. Además, estos estudios también fueron respaldados por su gran disponibilidad y el bajo precio de los precursores, incluido el neodimio.

La patente europea EP 0 076 535, por ejemplo, describe un mejor procedimiento para la (co)polimerización de diolefinas conjugadas que comprende el uso de un sistema catalítico particular que incluye al menos un compuesto de un metal seleccionado de los del Grupo III B del Sistema Periódico con un número atómico entre 21 y 103, preferiblemente neodimio, un derivado de un haluro orgánico y un compuesto organometálico que contiene aluminio tal como, por ejemplo, hidruro de alquil aluminio o hidruro de trialquil aluminio. Dicho procedimiento permite que se obtengan (co)polímeros con un alto contenido de unidades 1,4-cis ($> 98\%$) y una alta linealidad.

La patente estadounidense US 4.242.232 describe un catalizador que comprende (a) una mezcla de reacción formada por la reacción de un carboxilato de un metal con un número atómico entre 57 y 71, tal como, por ejemplo, lantano, cerio, praseodimio, neodimio con un tri-alquilo de aluminio, (b) un alquil aluminio y/o un hidruro de alquil aluminio y (c) un ácido de Lewis. El polibutadieno obtenido usando dicho catalizador tiene un contenido de 1,4-cis que varía de 80 a 99%.

En su forma más simple, los sistemas catalíticos que comprenden neodimio se obtienen por la reacción entre tricloruro de neodimio, como tales o complejados con donantes (por ejemplo, alcoholes, éteres, fosfato de tri-butilo, alquilsulfóxidos, amidas, piridina) y tri-alquilo de aluminio (por ejemplo, tri-iso-butilo de aluminio, tri-etil aluminio, trimetil aluminio): en este caso, estos son sistemas catalíticos binarios. Dichos sistemas catalíticos binarios se describen, por ejemplo, en Yang J. H. et al., en "Macromolecules" (1982), Vol. 15(2), pp. 230-233; Porri L. et al. en "Macromolecular Symposia" (1998), Vol. 128, Issue 1, pp. 53-61.

Alternativamente, el cloruro de neodimio se puede obtener por la reacción de un compuesto de neodimio (por ejemplo, alcoholato, carboxilato) con un donante de cloro (por ejemplo, cloruro de di-etilaluminio, dicloruro de etil-aluminio, tricloruro de bis-aluminio tri-etilo, cloruro de t-butilo) y luego haciéndolo reaccionar con un alquilo de aluminio o un tri-alquilo de aluminio: en este caso, estos son sistemas catalíticos terciarios. Dichos sistemas catalíticos terciarios están descritos, por ejemplo, en: Cabassi F. et al. en "Transition Metal Catalyzed Polymerizations" (1988), Quirk R. P. Ed., Cambridge University Press, MA, USA, pp. 655-670; Ricci G. et al. en "Polymer Communications Guilford" (1987), Vol. 28, Issue 8, pp. 223-226; o en la patente italiana IT 1,197,465.

El orden para agregar los componentes (donante de cloro, alquil aluminio o tri-alquil aluminio) al compuesto de neodimio puede ser extremadamente importante para la naturaleza del sistema catalítico que se obtendrá. Al agregar primero el alquil hidruro de aluminio o el tri-alquilo de aluminio y solo posteriormente el donante de cloro, de hecho, se obtienen catalizadores homogéneos; viceversa, cuando se agrega el donante de cloro antes del alquil hidruro aluminio o el tri-alquilo de aluminio, se obtienen sistemas heterogéneos, como lo describe, por ejemplo, en Porri et al. en "ACS Symposium Series" (2000), Vol. 749, Chapter 2, pp. 15-30. El orden de adición de los componentes mencionados anteriormente también es decisivo para la actividad catalítica y para la polidispersidad de los polímeros resultantes.

Sin embargo, en los sistemas catalíticos binarios y ternarios mencionados anteriormente, el porcentaje de neodimio catalíticamente activo es relativamente bajo, normalmente oscila entre el 7% y el 8% (dicho porcentaje se refiere al porcentaje molar de neodimio activo con respecto al total de moles de neodimio cargado), como se describe, por ejemplo, en Marina N. G. et al., en "Doklady Akademii Nauk SSSR" (1982), Vol. 265, pp. 1431-1433.

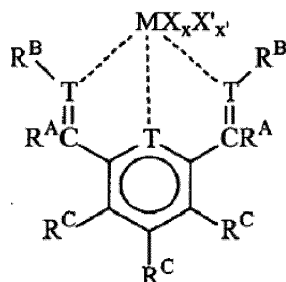
Se han obtenido sistemas catalíticos ternarios mucho más activos, que contienen un mayor porcentaje de neodimio catalíticamente activo, por reacción entre compuestos alílicos de neodimio, obtenidos por la reacción entre el complejo de cloruro de neodimio con tetrahidrofurano (THF) y alilos de Grignard y alquilos de aluminio [por ejemplo,

trialquil aluminio, metilaluminoxano (MAO), tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO)], como se describe, por ejemplo, en la patente italiana IT 1,228,442; o en: Porri L. et al. in "Macromolecular Symposia"(1993), Vol. 66, pp. 231-244; Porri L. et al. en "Polymer Preprints", "American Chemical Society Division Polymer Chemistry" (1998), Vol. 39, pp. 214-215; Porri L. en "Recent developments in Lanthanide catalysts for 1,3-diene polymerization", en "ACS Symposium Series 749 - Olefin Polymerization: Emerging Frontiers" (2000), P. Arjunan, J. C. McGrath and T. Hanlon Eds., Oxford University Press, USA, pp. 15-30. Dichos sistemas catalíticos ternarios proporcionan un polibutadieno que tiene una polidispersidad mucho menor que la obtenida por medio de los sistemas catalíticos ternarios clásicos mencionados anteriormente. Además, dichos sistemas catalíticos ternarios también pueden producir poliisopreno y/u otros polímeros derivados de la (co)polimerización de butadienos sustituidos, proporcionando (co)polímeros con un alto contenido de unidades 1,4-cis (es decir, un contenido $\geq 90\%$). En particular, se obtiene un polímero a partir de la polimerización del isopreno, que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente el 94%, que se puede usar de manera ventajosa para producir mezclas elastoméricas para la producción de neumáticos.

Como se mencionó anteriormente, debido al hecho de que los (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno y poliisopreno, con un alto contenido de unidades 1,4-cis, son los más utilizados a escala industrial, en particular para la producción de neumáticos, el estudio de nuevos sistemas catalíticos capaces de proporcionar dichos (co)polímeros sigue siendo de gran interés.

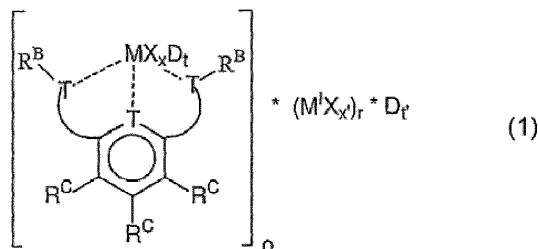
La solicitud de patente estadounidense US 2010/0286350 describe un sistema catalítico de polimerización con isopreno o butadieno cis 1,4-selectivo junto con su método de polimerización. Este sistema catalítico está compuesto por un complejo de metales de tierras raras de tipo pinza NCN-imina de fórmula $[2,6-(CH=N-R_1)_2-4-R_2-1-C_6H_2]LnX_2(THF)_n$ y reactivo de alquilación. En un disolvente hidrocarbonado o en condiciones a granel, a una temperatura de polimerización en un intervalo de $-20^\circ C-120^\circ C$, el dieno conjugado se polimeriza utilizando el sistema catalítico para producir un poliisopreno y un polibutadieno con un peso molecular promedio en número controlable, una distribución de peso molecular de 3,0 o menos, y un contenido de cis 1,4 del 95% o más, incluso 99% o más. El caucho crudo y el caucho vulcanizado del poliisopreno tienen una alta resistencia, capacidad de estiramiento, cristalización y transparencia.

La solicitud de patente europea EP 1 367 069 describe complejos metálicos de lantánidos y actínidos del Grupo 5, 8 y 9 que contienen un ligando de piridina o fosfabenceno correspondientes a la fórmula:



útiles para la polimerización de monómeros polimerizables por adición etilénicamente insaturados conjugados o la copolimerización de un tipo de monómero polimerizable por adición etilénicamente insaturado conjugado con al menos un tipo diferente de monómero polimerizable por adición etilénicamente conjugado o la copolimerización de al menos un tipo de monómero polimerizado por adición etilénicamente insaturado con monómeros polimerizables por adición etilénicamente monoinsaturados.

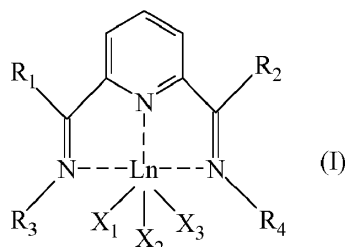
La solicitud de patente internacional WO 2004/074333 describe complejos metálicos, adecuados para su uso en polimerización, que corresponden a la Fórmula (1)



que se pueden combinar con uno o más compuestos activadores para preparar composiciones catalíticas que se pueden usar para fabricar polímeros con un alto porcentaje de la fracción de dobles enlaces olefínicos residuales que son unidades Z o cis y un bajo contenido de polibutadieno 1,2. Los polímeros son útiles para la modificación de plásticos y para la fabricación de una amplia gama de productos, incluidos neumáticos, pelotas de golf, mangueras, correas, juntas, sellos y zapatos.

El solicitante ha enfrentado el problema de encontrar un nuevo complejo de bis-imina piridina de lantánidos que se pueda usar en un sistema catalítico capaz de proporcionar (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno y poliisopreno, lineal o ramificado, con un alto contenido de unidades 1,4-cis, es decir, un contenido de unidades 1,4-cis $\geq 99\%$ en el caso del polibutadieno, y $\geq 98\%$ en el caso del poliisopreno. Además, dicho poliisopreno tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) similar a la del caucho natural.

Un objeto de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I):



donde:

- 10 • Ln representa un metal de la serie de lantánidos, preferiblemente seleccionado de neodimio (Nd), lantano (La), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd), europio (Eu), terbio (Tb), samario (Sm), erbio (Er), iterbio (Yb);
- R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente grupos alquilo C_1-C_{15} , grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- 15 • R_3 y R_4 , diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente grupos alquilo C_1-C_{15} , grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- o R_2 y R_4 pueden unirse opcionalmente entre sí para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con C_1-C_{20} lineal o ramificado, preferiblemente grupos alquilo C_1-C_{15} , dicho ciclo contiene opcionalmente otros heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;
- 20 • o R_1 y R_3 pueden unirse opcionalmente entre sí para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con C_1-C_{20} lineal o ramificado, preferiblemente grupos alquilo C_1-C_{15} , conteniendo dicho ciclo opcionalmente otros heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;
- 25 • X_1 , X_2 y X_3 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo; o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente grupos alquilo C_1-C_{15} , grupos -OCOR₅ o -OR₅ donde R_5 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_{15} .

Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los valores numéricos siempre incluyen los límites, a menos que se especifique lo contrario

Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "metal que pertenece a la familia de los lantánidos" significa cualquier metal que pertenece a la Tabla Periódica de Elementos que tiene un número atómico entre 57 y 71.

Cabe señalar que, para el objetivo de la presente invención y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "Tabla periódica de los elementos" se refiere a la versión de la IUPAC de la "Tabla periódica de los elementos" con fecha 22 de junio de 2007, proporcionada en el siguiente sitio web de internet www.iupac.org/reports/periodic_table.

La expresión "grupos alquilo C_1-C_{20} " se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos específicos de grupos alquilo C_1-C_{20} son: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, n-nonilo, n-decilo, 2-butilooctilo, 5-metilhexilo, 4-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo.

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 de: átomos de halógeno; grupos hidroxilo; grupos alquilo C_1-C_{12} ; grupos alcoxilo C_1-C_{12} ; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, hexametilciclohexilo, pentametilciclohexilo, 2-ciclooctililo, metilciclohexilo,

metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo.

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

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

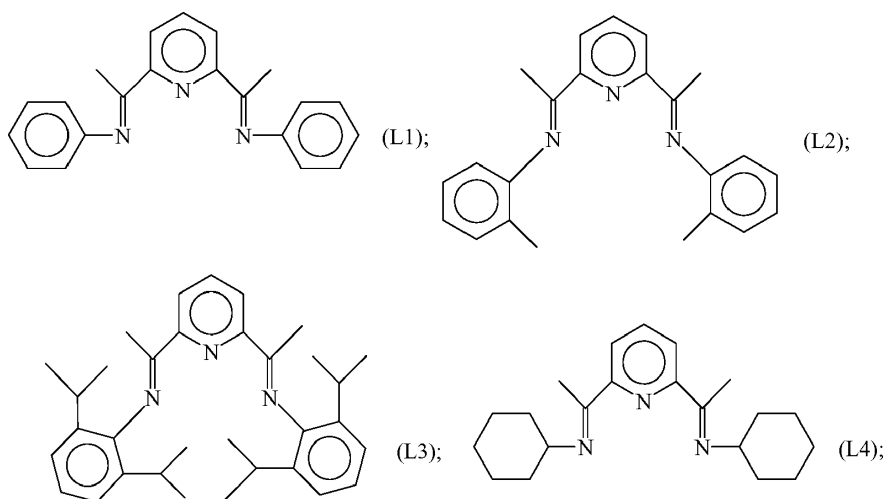
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicho complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tienen la fórmula general (I):

- Ln es neodimio (Nd), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd), lantano (La), preferiblemente neodimio (Nd);
- R₁ y R₂, iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, y son preferiblemente un grupo metilo; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;
- R₃ y R₄, diferentes entre sí, se seleccionan de grupos fenilo opcionalmente sustituidos; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;
- X₁, X₂ y X₃, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro.

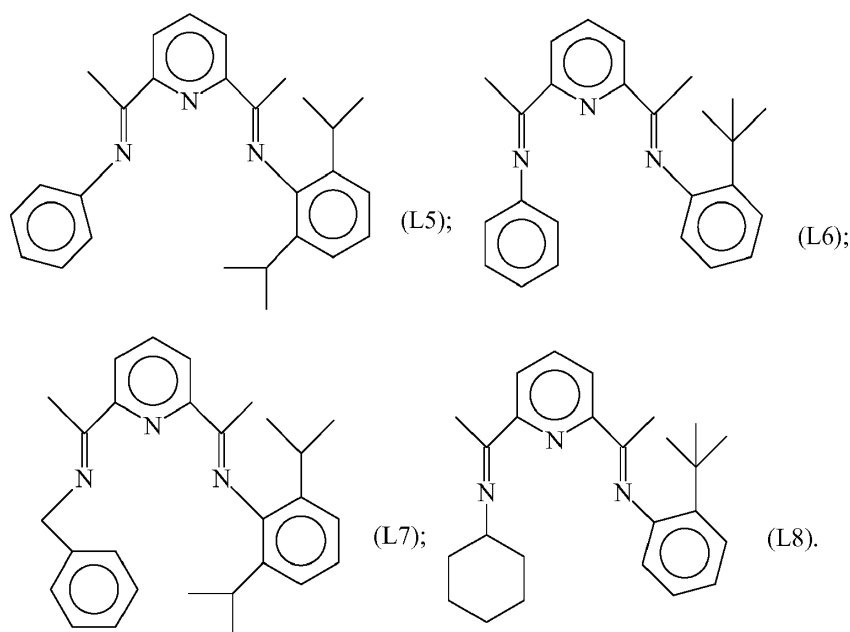
Se entiende que el complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I), según la presente invención, pueda estar en cualquier forma física tal como, por ejemplo, una forma sólida aislada y purificada, una forma solvatada con una disolvente adecuado, o soportada en sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, preferiblemente con una forma física granular o en polvo.

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

Ejemplos específicos de ligandos que pueden usarse para el objetivo de la presente invención son aquellos que tienen las siguientes fórmulas (L5)-(L8) :



30



Dichos ligandos que tienen fórmulas (L1)-(L8), pueden prepararse por medio de procedimientos conocidos en la técnica. Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L8) pueden prepararse, por ejemplo, por medio de reacciones de condensación entre aminas primarias y dicetonas como se describe, por ejemplo, en las solicitudes de patente internacional WO 2002/10133 y WO 2002/34701.

El complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) se puede preparar de acuerdo con los procedimientos conocidos en la técnica para la preparación de complejos análogos de otros metales tales como, por ejemplo, cobalto y níquel. Dicho complejo de bis-imina piridina de lantánidos puede prepararse, por ejemplo, por reacción entre compuestos de lantánidos que tienen la fórmula general $\text{Ln}(\text{X})_3$ en la que Ln y X tienen los mismos significados que los descritos anteriormente, como tales o complejados con éteres [por ejemplo, dietiléter, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano], con ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L8) indicadas anteriormente, en una relación molar ligando (L)/lantánido (Ln) que varía de 1 a 1,5, operando preferiblemente en presencia de al menos un disolvente de éter [por ejemplo, tetrahidrofurina (THF)], a temperatura ambiente o superior. El complejo de bis-imina piridina de lantánidos así obtenido se puede recuperar posteriormente por medio de métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, precipitación por medio de un no disolvente (por ejemplo, pentano), seguido de separación por filtración o decantación y posterior solubilización opcional en un disolvente adecuado, seguida de una cristalización a baja temperatura.

Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la frase "temperatura ambiente" significa una temperatura que varía de 20°C a 25°C.

Como se especificó anteriormente, la presente invención también se relaciona con un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprenden dicho complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I).

Un objeto más de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende:

(a) al menos un complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I);

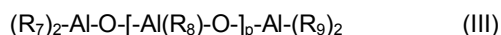
(b) al menos un co-catalizador seleccionado de:

(b₁) alquilo de aluminio que tienen la fórmula general (II):



en donde X' representa un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; R_6 se selecciona entre grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C_3 - C_{20} , grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y n es un número entero de 0 a 2;

(b₂) aluminoxanos que tienen la fórmula general (III):



en donde R_7 , R_8 y R_9 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C_3 - C_{20} , grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p es un número entero que va de 0 a 1000;

5 (b₃) compuestos que tienen la fórmula general (IV):



en donde D^+ representa un ácido de Bronsted que puede donar un protón y reaccionar irreversiblemente con el sustituyente X del complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I); E^- representa un anión compatible capaz de estabilizar las especies catalíticas activas que se generan por la reacción de los dos
10 componentes y que es lo suficientemente lábil como para poder ser eliminado por un monómero olefínico, preferiblemente un átomo de boro, incluso más preferiblemente un anión que tiene la fórmula $B(Ar)_4^{(-)}$ en donde los sustituyentes Ar, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos arilo tales como, por ejemplo, fenilo, pentafluorofenilo, bis(trifluorometil)fenilo.

Ejemplos específicos de alquilos de aluminio (b₁) 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-metil-butil)-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, di-hidruro de etil-aluminio, di-hidruro de n-propil-aluminio, di-hidruro de iso-butil-aluminio, cloruro de di-etil-aluminio, dicloruro de mono-etil-aluminio, cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-iso-butil-aluminio, dicloruro de iso-butil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, y también los compuestos correspondientes en los cuales uno de los sustituyentes hidrocarbonados es sustituido con un átomo de hidrógeno y aquellos en los que uno o dos de los sustituyentes hidrocarbonados están sustituidos con un grupo iso-butilo. Se prefieren particularmente el tri-iso-butil-aluminio (TIBA) y el hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH).

Ejemplos específicos de aluminóxanos (b₂) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: metilaluminóxano (MAO), etil-aluminóxano, n-butil-aluminóxano, tetra-iso-butil-aluminóxano (TIBAO), terc-butil-aluminóxano, tetra-(2,4,4-tri-metil-pentil)-aluminóxano (TIOAO), tetra-(2,3-di-metil-butil)-aluminóxano (TDMBAO), tetra-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminóxano (TTMBAO). Son particularmente preferidos el metilaluminóxano (MAO) y el tetra-iso-butil-aluminóxano (TIBAO). Dichos aluminóxanos pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos conocidos en la técnica. Dichos aluminóxanos pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar al menos un tri-alquil-aluminio o al menos un monocloruro de di-alquil aluminio con agua o con una sal que contiene agua de cristalización tal como, por ejemplo, pentahidrato de sulfato de cobre, hexadecahidrato de sulfato de aluminio, en presencia de al menos un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno.

Ejemplos específicos de los compuestos (b₃) que tienen la fórmula general (IV) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: tetraquis-pentafluorofenil-borato, tributilamonio-tetraquis-pentafluorofenil-aluminato, tributilamonio-tetraquis-[(3,5-di-(trifluorofenil))-borato, tributilamonio-tetraquis-(4-fluorofenil)-borato, N,N-dimetilbenzilamonio-tetraquis-pentafluorofenil-borato, N,N-di-metil-hexilamonio-tetraquis-pentafluorofenil-borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis-(pentafluorofenil)-borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis-(pentafluorofenil)-aluminato, di-(propil)-amonio-tetraquis-(pentafluorofenil)-borato, di-(ciclohexil)-amonio-tetraquis-(pentafluorofenil)-borato, trifenil-carbenio-tetraquis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenilcarbenio-tetraquis-(penta-fluorofenil)-aluminato. Se prefiere el tetraquis-pentafluorofenil-borato.

Alternativamente, los compuestos (b₃) pueden seleccionarse de los compuestos que tienen la fórmula $B(Ar)_3$ en la que Ar tiene los mismos significados que los descritos anteriormente; o a partir de compuestos que tienen la fórmula $B(Ar)_3P$ en donde Ar tiene los mismos significados que los descritos anteriormente y P es un radical pirrol
55 opcionalmente sustituido.

Se pueden encontrar detalles adicionales relacionados con alquilos de aluminio (b₁), aluminóxanos (b₂) y los compuestos (b₃), en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "moles" y la expresión

"relación molar" se utilizan con referencia a compuestos que consisten en moléculas y también con referencia a átomos e iones, omitiendo, para estos últimos, los términos átomo gramo o relación atómica, aunque científicamente sea más correcto.

5 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo de bis-imina piridina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y el aluminio presente en la co-catalizador (b) seleccionado de alquilos de aluminio (b_1) o aluminoxanos (b_2), puede variar de 5 a 5.000, preferiblemente de 10 a 1.000.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo bis-imina pirimidina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y el boro presente en el co-catalizador (b) seleccionado de los compuestos (b_3) que tienen la fórmula general (IV), puede variar de 0,1 a 15, preferiblemente de 0,5 a 10.

15 Para el objetivo de la presente invención, se pueden agregar opcionalmente otros aditivos o componentes al sistema catalítico anterior con el fin de adaptarlo para satisfacer requisitos prácticos específicos. Los sistemas catalíticos así obtenidos deben, por lo tanto, considerarse como incluidos en el alcance de la presente invención. Los aditivos y/o componentes que se pueden agregar en la preparación y/o formulación del sistema catalítico objeto de la presente invención son, por ejemplo, disolventes inertes, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos; éteres alifáticos y/o aromáticos; aditivos de coordinación débil (por ejemplo, Bases de Lewis) seleccionadas, por ejemplo, a partir de olefinas no polimerizables; éteres estéricamente bloqueados o electrónicamente pobres; agentes halogenantes tales como, por ejemplo, haluros de silicio, hidrocarburos hidrogenados, preferiblemente cloro; o mezclas de los mismos.

20 Dicho sistema catalítico se puede preparar de acuerdo con métodos conocidos en la técnica.

25 Dicho sistema catalítico, por ejemplo, puede prepararse por separado (preformarse) e introducirse posteriormente en el entorno de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico puede prepararse haciendo reaccionar al menos un complejo de bis-imina piridina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) con al menos un co-catalizador (b), opcionalmente en presencia de otros aditivos o componentes seleccionados de los enumerados anteriormente, en presencia de un disolvente tal como, por ejemplo, tolueno, heptano, a una temperatura que oscila entre 20°C y 60°C, durante un tiempo que oscila entre 10 segundos y 10 horas, preferiblemente entre 30 segundos y 5 horas. Más detalles sobre la preparación de dicho sistema catalítico se pueden encontrar en los ejemplos proporcionados a continuación.

30 Alternativamente, dicho sistema catalítico se puede preparar *in situ*, es decir, directamente en el entorno de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico puede prepararse introduciendo el compuesto de bis-imina piridina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I), el co-catalizador (b) y el dieno o los dienos conjugados preseleccionados (co)polimerizados, por separado, operando bajo las condiciones en las que se lleva a cabo la (co)polimerización.

35 Para el objetivo de la presente invención, los sistemas catalíticos anteriores también pueden apoyarse en sólidos inertes, preferiblemente compuestos de óxidos de silicio y/o aluminio, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina o silico-aluminatos. Pueden usarse técnicas de apoyo conocidas para soportar dichos sistemas catalíticos, que generalmente comprenden el contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre el vehículo, opcionalmente activado por calentamiento a temperaturas superiores a 200°C, y uno o ambos componentes (a) y (b) del sistema catalítico objeto de la presente invención. Para el objetivo de la presente invención, no es necesario que ambos componentes estén soportados, como el complejo de bis-imina piridina de lantánidos (a) que tienen solo la fórmula general (I), o el co-catalizador (b) solo, pueden estar presentes en la superficie del vehículo. En este último caso, el componente faltante en la superficie se pone posteriormente en contacto con el componente soportado, en el momento en que se formará el catalizador activo para la polimerización.

40 El complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) y los sistemas catalíticos basados en el mismo, que se han apoyado en un sólido mediante la funcionalización de este último y la formación de un enlace covalente entre el sólido y el complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) también se incluyen en el objetivo de la presente invención.

45 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la (co)polimerización de dienos conjugados, caracterizado porque utiliza dicho sistema catalítico.

50 La cantidad de complejo de bis-imina piridina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y de co-catalizador (b) que se puede usar en la (co)polimerización de dienos conjugados varía de acuerdo con el procedimiento de (co)polimerización a realizar. Dicha cantidad es, en cualquier caso, como para obtener una relación molar entre el lantánido presente en el complejo de bis-imina piridina de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) y el metal presente en el co-catalizador (b); es decir, aluminio cuando el co-catalizador (b) se selecciona entre alquilos de aluminio (b_1) o aluminoxanos (b_2), boro cuando el co-catalizador (b) se selecciona entre los compuestos (b_3) que tienen la fórmula general (IV), comprendida dentro de los valores indicados anteriormente.

Ejemplos específicos de dienos conjugados que pueden ser (co)polimerizados usando el sistema catalítico de acuerdo con la presente invención son: 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. Los dienos conjugados (co)polimerizables preferidos son 1,3-butadieno e isopreno. Los dienos conjugados (co)polimerizables anteriores se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más dienos. En el último caso, es decir, utilizando una mezcla de dos o más dienos, se obtiene un copolímero.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización de 1, 3-butadieno o isopreno, caracterizado porque utiliza dicho sistema catalítico.

Dicha (co)polimerización generalmente se lleva a cabo en presencia de un disolvente de polimerización generalmente seleccionado a partir de disolventes orgánicos inertes tales como, por ejemplo, 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; mono-olefinas 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, tetra-cloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, cloro-tolueno o mezclas de los mismos. El disolvente de (co)polimerización se selecciona preferiblemente de hidrocarburos alifáticos saturados.

Alternativamente, dicha (co)polimerización puede llevarse a cabo utilizando como disolvente de (co)polimerización, el mismo o los mismos dienos conjugados que tienen que (co)polimerizarse, de acuerdo con el procedimiento conocido como "procedimiento global".

La concentración de dieno conjugado que se (co)polimeriza en dicho disolvente de (co)polimerización generalmente varía 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/disolvente conjugado.

En general, dicha (co)polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura que varía de -70°C a +100°C, preferiblemente de -20°C a + 80°C.

En lo que se refiere a la presión, es preferible operar a la presión de los componentes de la mezcla que se (co)polimerizan.

Dicha (co)polimerización se puede llevar a cabo de forma continua o por lotes.

Como se indicó anteriormente, el uso del complejo bis-imina pirimida de lantánidos que tiene la fórmula general (I) permite que se obtengan (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno lineal y ramificado y poliisopreno, con un alto contenido de unidades 1,4-cis, es decir, un contenido de unidades 1,4-cis $\geq 99\%$ en el caso de polibutadieno, y $\geq 98\%$ en el caso de poliisopreno.

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

35 Ejemplos

Reactivos y materiales

Los reactivos y materiales utilizados en los siguientes ejemplos de la invención se indican en la siguiente lista, junto con su pretratamiento opcional y su proveedor:

- anilina (Aldrich): destilada antes de usar;
- 40 • complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [NdCl₃ (2THF)]: obtenido mediante la extracción de tricloruro de neodimio (NdCl₃) (Strem Chemicals) con tetrahidrofurano (THF) en el punto de ebullición, como lo describe Yang J. H. et al., en "Macromolecules" (1982), Vol. 15(2), pp. 230-233;
- tetrahidrofurano (THF) (Carlo Erba, RPE): se mantiene a temperatura de reflujo en potasio/benzofenona y luego se destila bajo nitrógeno;
- 45 • metanol (Carlo Erba, RPE): utilizado como tal;
- etanol (Carlo Erba, RPE): utilizado como tal;
- alcohol isopropílico (Carlo Erba, RPE): utilizado como tal;
- ácido fórmico (85%) (Carlo Erba, RPE): utilizado como tal;

- o-toluidina (Aldrich): utilizado como tal;
 - 2-terc-butilanilina (Aldrich): utilizado como tal;
 - 2,4,6-trimetilanilina (Aldrich): utilizado como tal;
 - 2,6-di-isopropilanilina (Aldrich): utilizado como tal;
- 5
- ciclohexilamina (Aldrich): utilizado como tal;
 - bencilamina (Aldrich): utilizado como tal;
 - 2,6-diacetilpiridina (Aldrich): utilizado como tal;
 - ácido acético glacial (Aldrich): utilizado como tal;
 - tolueno (Aldrich): puro, $\geq 99,5\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 10
- 1,3-butadieno (Air Liquide): puro, $\geq 99,5\%$, evaporado desde el recipiente antes de cada producción, secado al pasarlo a través de una columna empacada con tamices moleculares y condensado dentro del reactor previamente enfriado a -20°C ;
 - isopreno (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, sometido a reflujo sobre hidruro de calcio y luego destilado "trampa a trampa" y mantenido en una atmósfera de nitrógeno;
- 15
- tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) (Akzo Nobel): solución de ciclohexano al 10% en peso;
 - metilaluminoxano (MAO) (Aldrich): solución de tolueno al 10% en peso;
 - hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (Aldrich): utilizado como tal;
 - Nd-2-etilhexanoato $[\text{Nd}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{15})_3]$ (Aldrich): solución 0,05 M en heptano;
 - heptano (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 20
- pentano (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
 - cloruro de di-etil aluminio $[\text{AlEt}_2\text{Cl}]$ (Akzo Nobel): utilizado como tal;
 - tri-iso-butil aluminio [TIBA] (Akzo Nobel): utilizado como tal;
 - tetracloroetileno deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): utilizado como tal;
 - deuterato de cloroformo deuterado (CDCl_3) (Acros): utilizado como tal.
- 25
- Se utilizaron los métodos de análisis y caracterización indicados a continuación.

Análisis elemental

a) Determinación de Nd

- 30 Para la determinación de la cantidad de peso del metal Nd en los complejos de bis-imina piridina de los lantamidas objeto de la presente invención, se colocó una alícuota pesada exactamente, operando en una caja seca bajo un flujo de nitrógeno, de aproximadamente 30-50 mg de muestra, 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 sulfúrico (H_2SO_4) al 96% y 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70%. El crisol se calentó luego en una placa, aumentando la temperatura hasta la aparición de humos sulfúricos blancos (aproximadamente 200°C). La mezcla así obtenida se enfrió a temperatura ambiente (20°C - 25°C), se agregó 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70% y la mezcla se calentó hasta la aparición de humos.
- 35 Después de repetir la secuencia dos veces más, se obtuvo una solución límpida, casi incolora. Luego se agregaron 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) y aproximadamente 15 ml de agua, sin calor, y luego la mezcla se calentó a 80°C durante aproximadamente 30 minutos. La muestra así preparada se diluyó con agua, con una pureza MilliQ, hasta un peso de aproximadamente 50 g, se pesó exactamente para obtener una solución en la que se llevó a cabo una determinación analítica instrumental utilizando un Espectrómetro Thermo Optek IRIS Advantage Duo ICP-OES
- 40 (plasma de detección óptica), en comparación con soluciones a una concentración conocida. Para este propósito, se preparó una curva de calibración para cada analito, dentro del intervalo de 0 ppm - 10 ppm, midiendo soluciones con un título conocido obtenido por dilución en peso de soluciones certificadas.

La solución de la muestra preparada como se describió anteriormente se diluyó nuevamente en peso para obtener concentraciones cercanas a las utilizadas como referencia, antes de llevar a cabo la detección espectrofotométrica. Todas las muestras fueron preparadas por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los datos individuales de las pruebas por duplicado no diferían en más del 2% en relación con su valor promedio.

5 **b) Determinación de cloro**

Para este objetivo, las muestras de los complejos de bis-imina piridina de los lantánidos objeto de la presente invención, aproximadamente 30 mg - 50 mg, se pesaron exactamente en vasos de 100 ml en una caja seca bajo una corriente de nitrógeno. Se agregaron 2 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y, fuera de la caja seca, 50 ml de agua MillQ. La mezcla se llevó al punto de ebullición, en una placa con agitación magnética, durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó enfriar, se añadió ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido 1/5, hasta que la reacción se hizo ácida y la mezcla se valoró con nitrato de plata (AgNO_3) 0,1N con un potenciómetro Titrimeter.

10 **c) Determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno**

La determinación del carbono, hidrógeno y nitrógeno, en los complejos de bis-imina piridina de lantánidos objeto de la presente invención, y también en los ligandos utilizados para el objetivo de la presente invención, se realizó mediante un analizador automático Carlo Erba Mod. 1106.

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

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

La microestructura de los polímeros [es decir, el contenido de las unidades 1,4-cis (%)] se determinó mediante el análisis de los espectros anteriores en base a lo que se indica en la bibliografía de Mochel, V. D., en "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, Issue 4, pp. 1009-1018, para polibutadieno; y en Sato, H., et al., en "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1979), Vol. 17, Issue 11, pp. 3551-3558 para poliisopreno.

Espectros I.R.

Los espectros I.R. (FT-IR) se registraron mediante un espectrofotómetro Bruker IFS 48.

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

Los espectros I.R. (FT-IR) de los complejos de bis-imina piridina de lantánidos objeto de la presente invención, se obtuvieron mediante la dispersión del complejo de bis-imina piridina de lantánidos para analizar en bromuro de potasio anhidro (KBr) (discos de KBr), o en una suspensión de nujol.

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

Análisis térmico (DSC)

40 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 de barrido diferencial de Perkin Elmer Pyris. Para este objetivo, se analizaron 5 mg de polímero, con una velocidad de barrido que oscilaba entre 1°C/min y 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 y del caucho natural (NR), se llevó a cabo mediante el calorímetro anterior, utilizando los siguientes programas térmicos: 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 mediante GPC ("cromatografía de permeación de gel") que funcionaba en las siguientes condiciones:

- bomba Agilent 1100;

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

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

Determinación de la ramificación

10 La determinación de la ramificación de los polímeros obtenidos se realizó mediante la técnica GPC/MALLS obtenida mediante el acoplamiento de un detector de dispersión de luz de múltiples ángulos (MALLS) con un sistema tradicional de elución SEC/RI, que funcionaba bajo las siguientes condiciones:

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

20 Operando como se describió anteriormente, la medida absoluta se puede realizar simultáneamente del peso molecular y del radio de giro de las macromoléculas que están separadas por el sistema cromatográfico: la cantidad de luz dispersada de una especie macromolecular en solución se puede utilizar directamente para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular en la dispersión está directamente relacionada con sus dimensiones promedio. La relación fundamental que se utiliza se representa mediante la siguiente ecuación (1):

$$25 \quad \frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2c \quad (1)$$

donde:

- K^* es la constante óptica que depende de la longitud de onda de la luz utilizada, el índice de refracción (dn/dc) del polímero, el disolvente utilizado;
- M_w es el peso molecular promedio en peso;
- 30 • 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 se mide, para un ángulo θ igual a 0; - A_2 es el segundo coeficiente virial.

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

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

donde K^* , c , R_θ , M_w y P_θ , tienen los mismos significados definidos anteriormente, y al realizar la medición en varios ángulos, la extrapolación al 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.

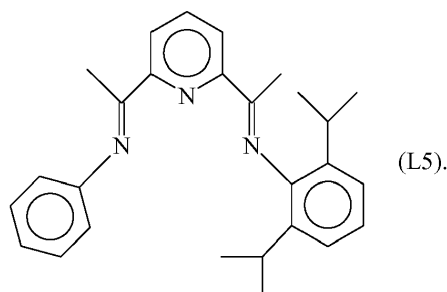
Además, como esta medición se realiza para cada corte del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como del radio de giro.

5 Las dimensiones macromoleculares en solución están directamente correlacionadas con su grado de ramificación: para el mismo peso molecular, cuanto más pequeñas sean las dimensiones de la macromolécula con respecto a las correspondientes lineales, mayor será el grado de ramificación.

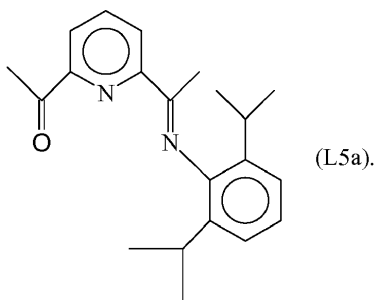
10 La información relativa a la macroestructura del polímero se deduce cualitativamente a partir del valor del parámetro α , que representa la pendiente de la curva que correlaciona el radio de giro con el peso molecular: cuando, en las mismas condiciones de análisis, este valor disminuye con respecto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

Ejemplo 1

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L5)



15 Se introdujeron 2,13 ml (0,012 moles) de 2,6-diisopropilanilina en un matraz de reacción junto con 5 ml de metanol y 3 gotas de ácido fórmico, obteniéndose una solución. Se añadieron posteriormente 20 ml de metanol que contenían 1,93 g (0,012 moles) de 2,6-diacetilpiridina, gota a gota, a temperatura ambiente, a dicha solución, obteniéndose la precipitación de un sólido microcristalino amarillo: después de 1 hora, dicho sólido amarillo se recuperó por filtración, se lavó con metanol frío y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 2,53 g de un sólido amarillo
20 (rendimiento = 80%) con la fórmula (L5a):



Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 77,8% (78,2%); H: 8,29% (8,13%); N: 8,51% (8,69%).

Peso molecular (MW): 322,45.

FT-IR (nujol): 1699 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$, 1645 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$

25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,16(d, 6H), 1,17(d, 6H), 2,28 (s, 3H), 2,74 (m, 2H), 2,81 (s, 3H), 7,08-7,22 (m, 3H), 7,95 (t, 1H), 8,16 (dd, 1H), 8,58 (dd, 1H).

30 2,0 g ($6,2 \times 10^{-3}$ moles) del compuesto que tiene la fórmula (L5a) obtenido como se describió anteriormente, se disolvieron en 100 ml de alcohol isopropil caliente y, posteriormente, se añadieron 5 gotas de ácido fórmico y, gota a gota, 0,62 g ($6,82 \times 10^{-3}$ moles) de anilina recién destilada: la mezcla entera se dejó a reflujo, durante 8 horas, obteniéndose 1,5 g de un sólido amarillo (rendimiento = 61%) con la fórmula (L5).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,10% (81,57%); H: 7,93% (7,86%); N: 10,40% (10,57%).

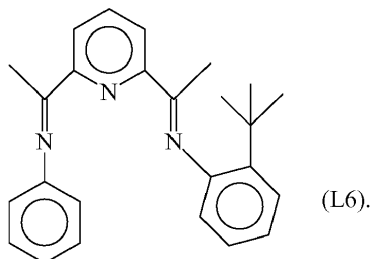
Peso molecular (MW): 397,56,

FT-IR (nujol): 1637 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$, 1639 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

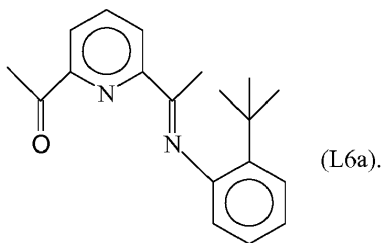
La figura 11 muestra el espectro FT-IR (Nujol) del ligando que tiene la fórmula (L5) obtenida.

Ejemplo 2

Síntesis del ligando con la fórmula (L6)



- 5 Fueron introducidos 5,37 g (0,036 moles) de 2-terc-butilanilina en un matraz de reacción junto con 15 ml de metanol y 5 gotas de ácido fórmico, obteniéndose una solución. Se añadieron posteriormente gota a gota 30 ml de metanol que contenían 5,87 g (0,036 moles) de 2,6-diacetilpiridina, a temperatura ambiente, a dicha solución, obteniéndose la precipitación de un sólido microcristalino amarillo: después de 1 hora, dicho sólido amarillo fue recuperado por filtración, lavado con metanol frío y secado, al vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 9,84 g de un sólido
10 amarillo claro (rendimiento = 93%) con la fórmula (L6a):



Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 78,0% (77,5%); H: 7,60% (7,53%); N: 9,65% (9,52%).

Peso molecular (MW): 294,4.

FT-IR (nujol): 1694 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$, 1644 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$

- 15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,39 (s, 9H), 2,41 (s, 3H), 2,80 (s, 3H), 2,54 (dd, 1H), 7,24 (m, 2H), 7,43 (dd, 1H), 7,95 (t, 1H), 8,13 (dd, 1H), 8,50 (dd, 1H).

- 6,90 g ($2,35 \times 10^{-2}$ moles) del compuesto que tiene la fórmula (L6a) obtenido como se describió anteriormente, fueron sometidos a reflujo en 100 ml de etanol absoluto, y se añadieron entonces gota a gota 2,19 g ($2,35 \times 10^{-2}$ moles) de anilina recién destilada: toda la mezcla se dejó en reflujo, durante 8 horas, obteniéndose 6,3 g de un sólido amarillo
20 (rendimiento = 73%) con la fórmula (L6).

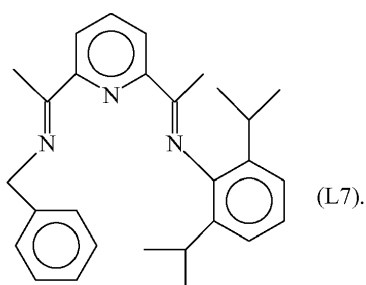
Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,20% (81,26%); H: 7,30% (7,37%); N: 11,47% (11,37%).

Peso molecular (MW): 369,50,

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

Ejemplo 3

- 25 **Síntesis del ligando (L7)**



Se introdujeron en un matraz de reacción con 100 ml de etanol absoluto 2,0 g ($6,2 \times 10^{-3}$ moles) del compuesto (L5a)

obtenido como se describió anteriormente, y se añadieron 0,75 g ($6,82 \times 10^{-3}$ moles) de bencilamina y 5 gotas de ácido acético glacial, en agitación: toda la mezcla se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, obteniéndose 5,74 g de un sólido amarillo claro (rendimiento = 65%) con la fórmula (L7).

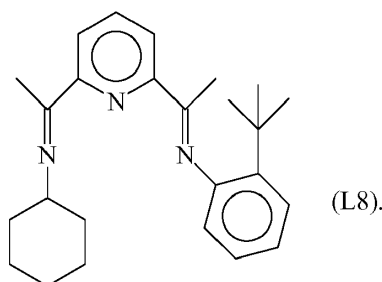
Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,2% (81,71%); H: 8,1% (8,08%); N: 9,7% (10,21%).

5 Peso molecular (MW): 411,59,

FT-IR (nujol): 1634 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

Ejemplo 4

Síntesis del ligando con la fórmula (L8)



10 Fueron sometidos a reflujo 6,90 g ($2,35 \times 10^{-2}$ moles) del compuesto (L6a) obtenido como se describió anteriormente en 100 ml de etanol absoluto y se añadieron gota a gota 2,30 g ($2,35 \times 10^{-2}$ moles) de ciclohexilamina: la mezcla entera se dejó a temperatura de reflujo, durante 8 horas, obteniéndose 5,74 g de un sólido amarillo (rendimiento = 65%) con la fórmula (L8).

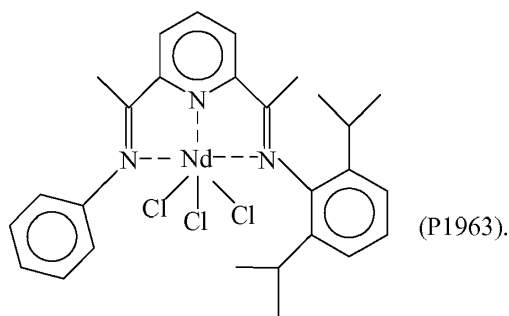
Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 80,05% (79,95%); H: 8,90% (8,86%); N: 11,20% (11,19%).

15 Peso molecular (MW): 375.55.

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

Ejemplo 5

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L5})$ [muestra P1963]



20 El complejo tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,557 g; $1,4 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (50 ml). Toda la mezcla se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante unos minutos, y el ligando con la fórmula (L5) (0,729 g; $1,83 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L5/ND = 1, 3), obtenido como se describe en el ejemplo 5, se añadió a continuación. Toda la mezcla se mantuvo bajo fuerte agitación a temperatura ambiente durante 4 días, obteniéndose una solución de color verde relativamente homogénea. Al final de la reacción, el disolvente se retiró parcialmente al vacío, se añadió pentano en exceso y la mezcla entera se filtró posteriormente obteniéndose un residuo sólido verdoso que se lavó varias veces con pentano con el fin de eliminar el ligando no reaccionado. El residuo verdoso restante en el filtro fue recuperado y secado bajo vacío obteniéndose 0,798 g de un producto sólido correspondiente al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L5})$, igual a una conversión del 87,9% con respecto al neodimio cargado.

30 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 50,10% (50,03%); H: 4,90% (4,82%); N: 6,60% (6,48%); Cl: 16,5% (16,41); Nd: 22,30% (22,25%).

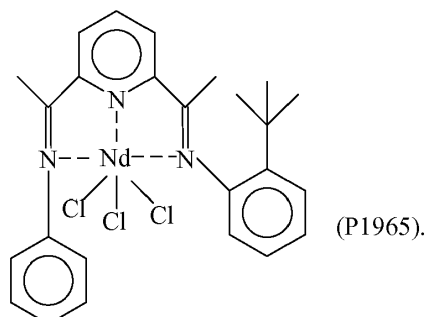
Peso molecular (MW): 648,16,

FT-IR (nujol) : 1643 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C}=\text{N}-\text{Nd})}$); 1605 cm^{-1} ($\nu_{(\text{Py})\text{N}-\text{Nd}}$).

La figura 12 muestra el espectro de la FT-IR del complejo $\text{NdCl}_3(\text{L5})$.

Ejemplo 6

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra P1965]



5 El complejo tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,497 g; $1,26 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (40 ml). Toda la mezcla se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante unos minutos, y el ligando con la fórmula (L6) (0,605 g; $1,64 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L6/Nd = 1, 3), obtenido como se describe en el ejemplo 6, se añadió a continuación. Toda la mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 días obteniéndose una solución verdosa relativamente homogénea. Al final de la reacción, el disolvente se retiró parcialmente al vacío, se añadió pentano en exceso y la mezcla entera se filtró posteriormente obteniéndose un residuo sólido verdoso que se lavó varias veces con pentano con el fin de eliminar el ligando no reaccionado. El residuo verdoso restante en el filtro fue recuperado y secado bajo vacío obteniéndose 0,692 g de un producto sólido correspondiente al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$, igual a una conversión del 88,5% con respecto al neodimio cargado.

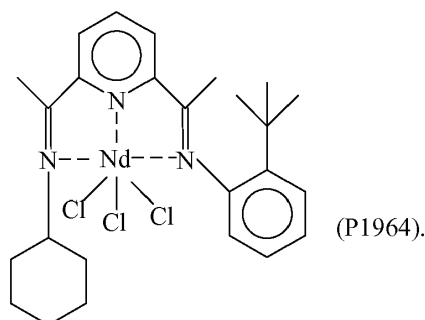
15 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 48,20% (48,42%); H: 4,30% (4,39%); N: 6,60% (6,78%); Cl: 17,2% (17,15%); Nd: 23,30% (23,26%).

Peso molecular (MW): 620,10,

FT-IR (nujol): 1645 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N-Nd}}$); 1605 cm^{-1} ($\nu_{(\text{Py})\text{N-Nd}}$).

Ejemplo 7

20 Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L8})$ [muestra P1964]



25 El complejo tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,522 g; $1,32 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (40 ml). Toda la mezcla se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante unos minutos, y el ligando con la fórmula (L8) (0,645 g; $1,72 \times 10^{-3}$ moles; molar ratio L8/Nd = 1,3), obtenido como se describe en el ejemplo 8, se añadió a continuación. Toda la mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 días obteniéndose una solución verdosa relativamente homogénea. Al final de la reacción, el disolvente se retiró parcialmente al vacío, se añadió pentano en exceso y la mezcla entera se filtró posteriormente obteniéndose un residuo sólido verdoso que se lavó varias veces con pentano con el fin de eliminar el ligando no reaccionado. El residuo verdoso restante en el filtro fue recuperado y secado bajo vacío obteniéndose 0,645 g de un producto sólido correspondiente al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L8})$, igual a una conversión del 78% con respecto al neodimio cargado.

30 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 48,10% (47,96%); H: 5,40% (5,31%); N: 6,90% (6,71%); Cl: 19,5% (19,59%); Nd: 26,50% (26,56%).

Peso molecular (MW): 626,15,

FT-IR (nujol) : 1643 cm^{-1} ($\text{V}_{\text{C}=\text{N-Nd}}$); 1604 cm^{-1} ($\text{V}_{(\text{Py})\text{N-Nd}}$).

Ejemplo 8 (GL734)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, fueron condensados, a una temperatura baja (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron 6,7 ml de heptano y la temperatura de la solución así obtenida fue llevada a 20°C . Se añadió a continuación tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g) en una solución de ciclohexano y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra P1965] (3,1 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,2 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 13. Toda la mezcla se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 12 horas. La polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (CIBA) obteniéndose 1,102 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 99,7%: otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

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

Ejemplo 9 (A001)

Fueron condensados 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. A continuación se añadieron 6,8 ml de tolueno y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 20°C . Metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) se añadió a continuación, y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra P1965] (3,1 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,2 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 11. Toda la mezcla se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 110 horas. La polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (CI-BA) obteniéndose 0,588 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis > 99%: otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 10 (A002)

Fueron condensados 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, a temperatura baja (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron 12,72 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida fue llevada a 20°C . Hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; se añadió 1 mmol, igual a aproximadamente 144 mg) y, posteriormente, el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra P1965] (3,1 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,2 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 13. Toda la mezcla se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 24 horas. La polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (CIBA) obteniéndose 0,605 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis > 99%: otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 11 (GL732)

Fueron condensados 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron 6,55 ml de heptano y la temperatura de la solución así obtenida fue llevada a 20°C . Tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; Se añadió a continuación 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L5})$ [muestra P1963] (3,25 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,5 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 12. Toda la mezcla se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 29 horas. La polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (CIBA) obteniéndose 0,462 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 99,9%: otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La figura 2 (c) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

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

Ejemplo 12 (A003)

Fueron condensados 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. A continuación se añadieron 6,45 ml de tolueno y la temperatura de la solución así obtenida se llevó a 20°C . Se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L5})$ [muestra P1963] (3,25 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,5 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 12. Toda la mezcla se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 116 horas. La

polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (CI-BA) obteniéndose 0,287 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis > 99%: otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

5 Ejemplo 13 (A004)

Fueron condensados 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron después 12,57 ml de heptano y la temperatura de la solución así obtenida fue llevada a 20°C. Se añadió a continuación hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1 mmol, igual a aproximadamente 144 mg), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}5)$ [muestra P1963] (3,25 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,5 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 12. Toda la mezcla se mantuvo bajo agitación magnética a 20°C durante 60 horas. La polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniéndose 0,435 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis > 99%: otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 14 (GL733)

Fueron condensados 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron entonces 6,65 ml de heptano y la temperatura de la solución así obtenida fue llevada a 20°C. Se añadió a continuación tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO) en una solución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}8)$ [muestra P1964] (3,15 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,3 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 14. Toda la mezcla se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 29 horas. La polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (CIBA) obteniéndose 0,280 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 99,6%: otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La figura 2 (d) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

La figura 4 muestra los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polibutadieno obtenido.

30 Ejemplo 15 (A005)

Fueron condensados 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g a una temperatura baja (-20°C) en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron 6,55 ml de heptano y la temperatura de la solución así obtenida fue llevada a 20°C. Se añadió a continuación metilaluminoxano (MAO) en una solución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}8)$ [muestra P1964] (3,15 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,3 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 14. Toda la mezcla se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 116 horas. La polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniéndose 0,312 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis > 99%: otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 16 (A006)

Fueron condensados 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. Se añadieron 12,67 ml de heptano y la temperatura de la solución obtenida fue llevada a 20°C. Se añadió a continuación hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1 mmol, igual a aproximadamente 144 mg), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}8)$ [muestra P1964] (3,15 ml de una solución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,3 mg) obtenido como se describe en el ejemplo 14. Toda la mezcla se mantuvo bajo agitación magnética a 20°C durante 60 horas. La polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniéndose 0,420 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis > 99%: otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 17

Preparación del sistema ternario preformado catalítico $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{tBu})_3$

Fueron introducidos 15 ml de una solución de heptano 0,05 M de 2-etilhexanoato de neodimio [$\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3$] ($7,5 \times 10^{-4}$ moles), 16,6 ml de heptano y 0,29 ml de cloruro de di-etil aluminio (AlEt_2Cl) ($2,3 \times 10^{-3}$ moles)

5 consecutivamente, en un tubo de ensayo de 50 ml. Tras la adición de cloruro de di-etil aluminio (AlEt₂Cl), se formó inmediatamente una suspensión blanquecina que se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente se añadió tri-iso-butilaluminio [Al(ⁱBu)₃] (5,63 ml; 2,25×10⁻² moles) y la solución obtenida se dejó reposar durante 2 horas en constante agitación a 20°C, obteniéndose una suspensión catalítica con una concentración de neodimio igual a 0,02 M.

Ejemplo 18 (comparativo)

10 Fueron condensados 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, a una temperatura baja (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. Luego se añadieron 7 ml de heptano y se mantuvo la temperatura de la solución a 20°C. El catalizador ternario preformado AlEt₂Cl/Nd(OCOC₇H₁₅)₃/Al(ⁱBu)₃ (0,5 ml; 1×10⁻⁵ moles de Nd), obtenido como se describe en el ejemplo 33, se añadió a continuación. Toda la mezcla se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 1,25 horas. La polimerización se inactivó por la adición de 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una solución de metanol que contenía un 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniéndose 0,780 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente el 96%; otras características del procedimiento y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

15 La figura 1 muestra el espectro ¹H-RMN del polibutadieno obtenido.

La figura 2 (a) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

Tabla 1 - Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos preparados *in situ*

Ex.	Al/Ln (relación molar)	Conversión (%)	N ^(a) (h ⁻¹)	M. P. ^(b) (°C)	T _c ^(c) (°C)	M _w x10 ⁻³ (g/mol ⁻¹)	M _w /M _n	α ^(d)
15	1000	43,1	279	-2,2	-22,2	877	8,6	0,61
16	1000	53,9	12	-3,1	-24,2	440	5,1	0,55
17	100	30,7	99	-1,9	-21,8	680	9,5	0,63
18	1000	87,1	141	-1,5	-20,4	348	11,4	0,62
19	1000	61,9	2	-2,8	-23,9	276	6,6	0,56
20	100	34,8	45	-2,1	-21,9	650	4,9	0,60
21	1000	47,7	165	-1,6	-20,7	780	7,2	0,61
22	1000	65,5	14	-2,7	-22,9	620	8,9	0,55
23	100	45,5	39	-3,7	-28,5	650	5,8	0,62
24	1000	78,7	170	-1,3	-20,2	760	6,5	0,63
25	1000	42	9	-2,1	-21,7	220	2,8	0,57
26	100	43,2	47	-1,6	-20,7	580	5,1	0,59
27	1000	33	30	-1,1	-19,9	690	7,1	0,60
28	1000	20,5	5	-1,9	-22	195	3,5	0,56
29	100	31,1	13	-1,5	-20,5	570	5,2	0,62
30	1000	20	18	-1,4	-20,4	720	6	0,61
31	1000	22,3	5	-2,0	-222,1	320	3,7	0,56
32	100	30	13	-1,8	-21,5	560	4,8	0,62
34 ^(e)	33	50	515	-6	-33	550	5	0,60

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

^(b) : punto de fusión;

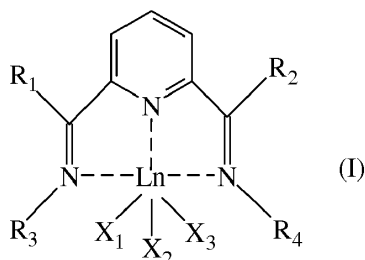
^(c) : temperatura de cristalización;

^(d) : índice de linealidad del polibutadieno;

^(e) : polimerización realizada con el catalizador preformado preparado como se describe en el Ejemplo 33.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I):



donde:

5 Ln representa un metal de la serie de lantánidos;

R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; or they are selected from linear or branched C₁-C₂₀ alkyl groups, cicloalkyl groups optionally substituted, aryl groups optionally substituted;

R₃ y R₄, diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; or they are selected from linear or branched C₁-C₂₀ alkyl groups, cicloalkyl groups optionally substituted, aryl groups optionally substituted;

10 o R₂ y R₄ pueden unirse opcionalmente entre sí para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, conteniendo dicho ciclo opcionalmente otros heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

15 o R₁ y R₃ pueden unirse opcionalmente entre sí para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados conteniendo dicho ciclo opcionalmente otros heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

20 X₁, X₂ y X₃, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos -OCOR₅ o -OR₅, en los que R₅ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados.

2. El complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) según la reivindicación 1, en donde Ln representa neodimio (Nd), lantano (La), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd), europio (Eu), terbio (Tb), samario (Sm), erbio (Er), iterbio (Yb).

25 3. El complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que:

Ln es neodimio (Nd), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd) y lantano (La);

R₁ y R₂, iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

30 R₃ y R₄, diferentes entre sí, se seleccionan de grupos fenilo, opcionalmente sustituidos; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

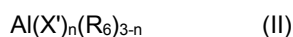
X₁, X₂ y X₃, iguales entre sí, son un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo.

4. Un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende:

al menos un complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

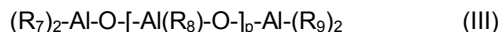
35 al menos un co-catalizador seleccionado de:

(b₁) alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (II):



40 donde X' representa un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo, flúor; R₆ se selecciona entre grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃-C₂₀ grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y n es un número entero de 0 a 2;

(b₂) oxanos de aluminio de fórmula general (III):



5 donde R₇, R₈ y R₉, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃-C₂₀ grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p es un número entero que oscila entre 0 y 1.000;

(b₃) compuestos que tienen la fórmula general (IV):



10 donde D⁺ representa un ácido de Bronsted capaz de liberar un protón y de reaccionar irreversiblemente con el sustituyente X del complejo de bis-imina piridina de lantánidos que tienen la fórmula general (I); E⁻ representa un anión compatible capaz de estabilizar las especies catalíticas activas generadas por la reacción de los dos componentes y que es lo suficientemente lábil como para ser eliminado por un monómero de olefina, como un átomo de boro, o un anión que tiene la fórmula general B(Ar)₄⁽⁻⁾ donde los sustituyentes Ar, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de grupos arilo tales como fenilo, pentafluorofenilo, bis (trifluorometil) fenilo.

15 **5.** The sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho cocatalizador (b) se selecciona entre: tri-iso-butil-aluminio (TIBA), hidruro de di-iso-butil-aluminio (DIBAH), metilaluminoxano (MAO), tetra-iso-butil-aluminoxano (TIBAO).

20 **6.** The sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, donde en dicho sistema catalítico la relación molar entre el lantánido presente en el complejo de bis-imina piridina de lantánidos (a) con la fórmula general (I) y el aluminio presente en el co-catalizador (b) seleccionados entre alquilos de aluminio (b₁) o aluminoxanos (b₂), oscilan entre 5 y 5.000.

25 **7.** The sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, donde en dicho sistema catalítico la relación molar entre el lantánido presente en el complejo de bis-imina piridina de lantánidos (a) con la fórmula general (I) y el boro presente en el co-catalizador (b) seleccionado de los compuestos (b₃) con la fórmula general (IV), varía de 0,1 a 15.

8. Un procedimiento de (co)polimerización de dienos conjugados, **caracterizado porque** utiliza el sistema catalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7.

9. El procedimiento de (co)polimerización de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dichos dienos conjugados son 1,3-butadieno, isopreno.

30 **10.** Un procedimiento de polimerización de 1,3-butadieno o isopreno, **caracterizado porque** caracterizado porque utiliza el sistema catalítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7.

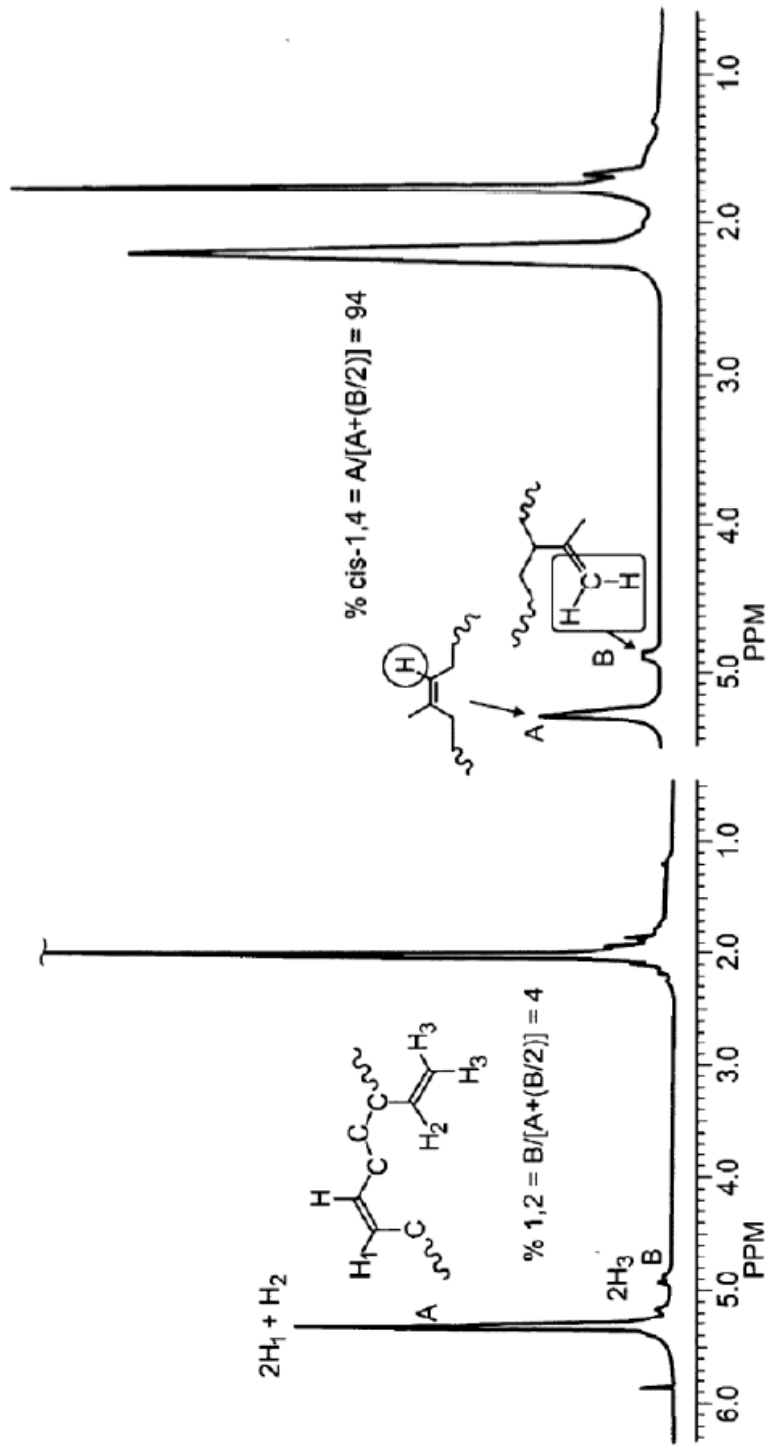


Fig. 1

Espectros ¹H-RMN de polibutadieno (a la izquierda; Tabla 1; Ejemplo 34) y poliisopreno (a la derecha; Tabla 2, Ejemplo 42) obtenidos por medios del sistema ternario clásico AlEt₂Cl/Nd(OCOC₇H₁₅)₃/Al(ⁱBu)₃

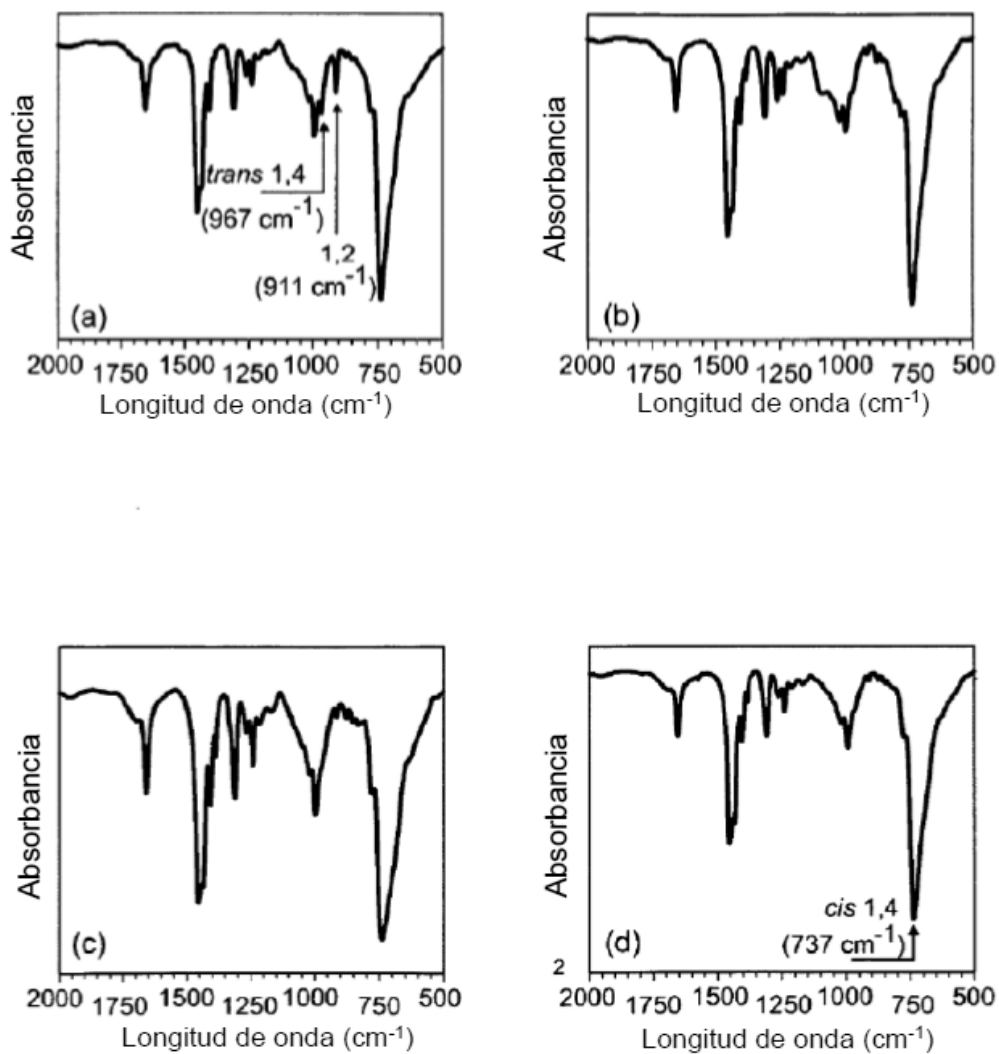


Fig. 2

Espectros FT-IR de polibutadienos obtenidos con (a) AlEt₂Cl/Nd(OCO₇H₁₅)₃/Al(^{*i*}Bu)₃ (Tabla 1, Ejemplo 34); (b) NdCl₃(L2)/TIBAO (Tabla 1, Ejemplo 18); NdCl₃(L5)/TIBAO (Tabla 1, Ejemplo 27); NdCl₃L8/TIBAO (Tabla 1, Ejemplo 30)

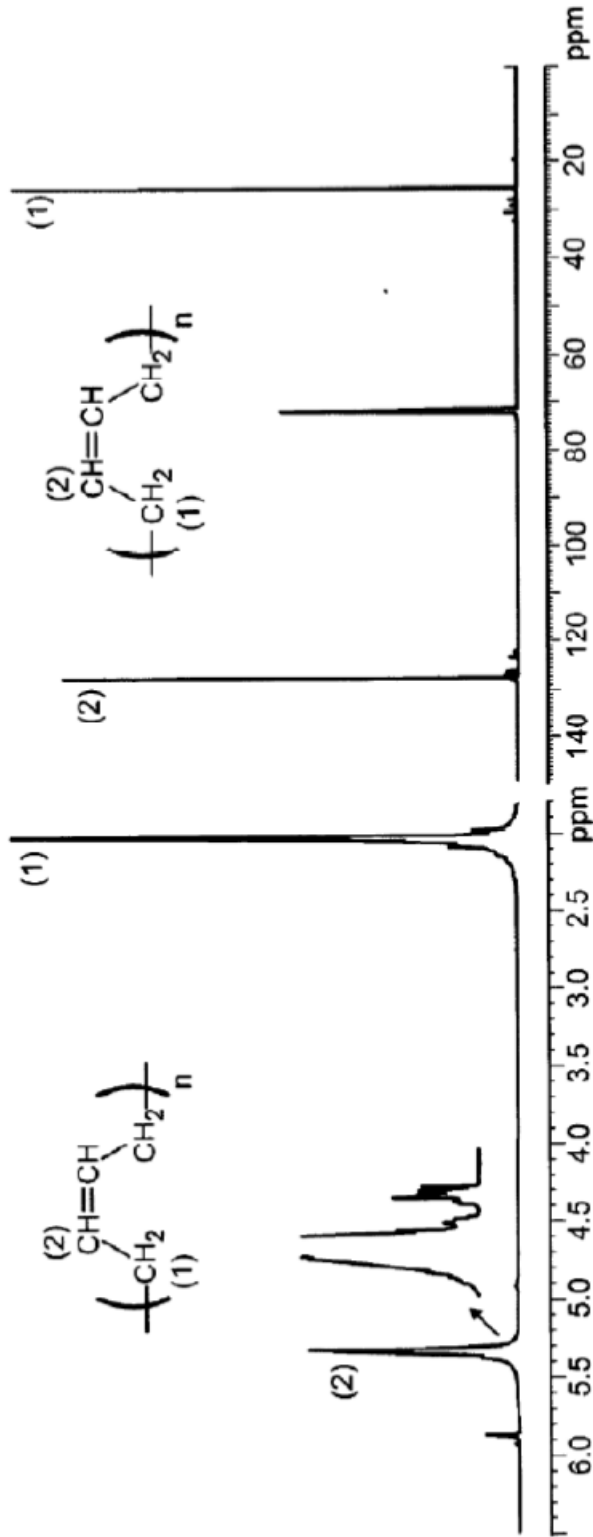


Fig. 3

Espectros ^1H -RMN (a la izquierda) y ^{13}C -RMN (a la derecha) de polibutadieno ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como disolvente deuterado, HMDS como patrón estándar, 103°C) obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L}4)/\text{DIBAH}$ (Tabla 1, Ejemplo 23) (contenido de unidades 1,4-cis igual a 99%).

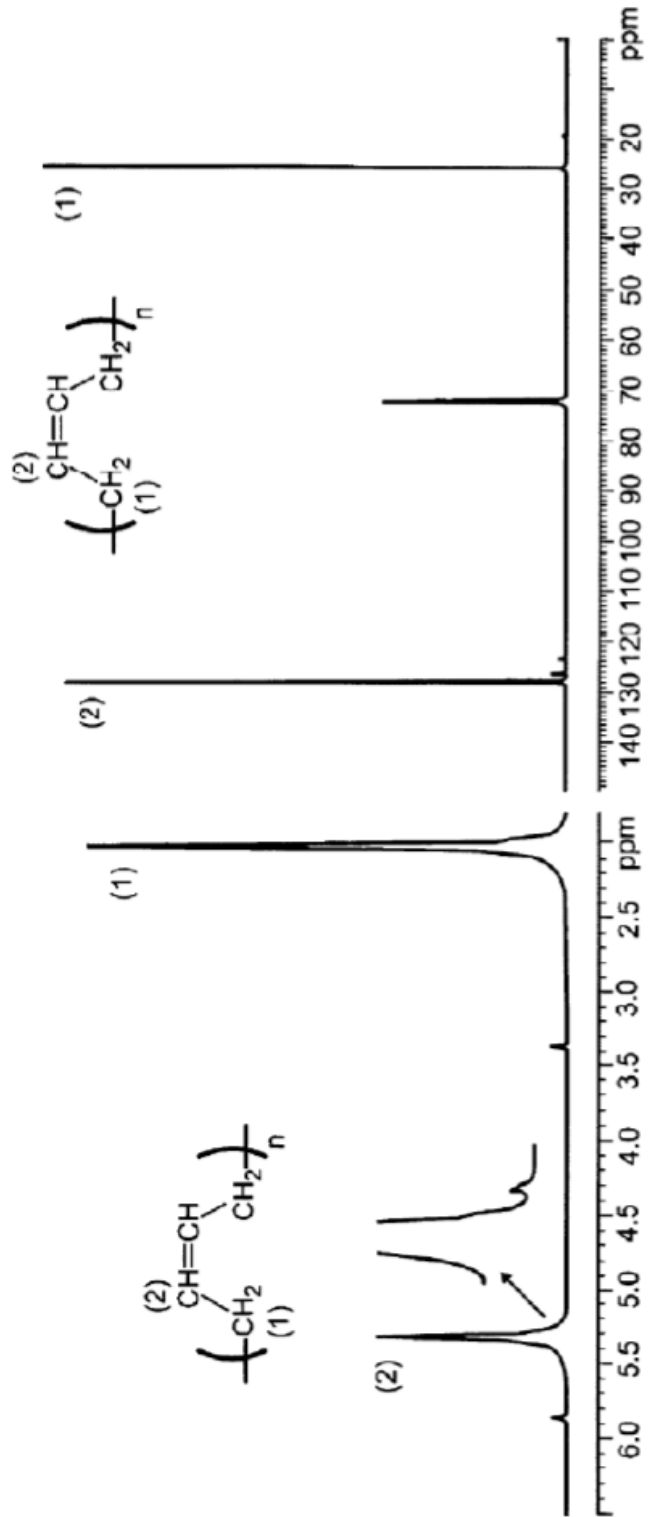


Fig. 4

Espectros ^1H -RMN (a la izquierda) y ^{13}C -RMN (a la derecha) ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como disolvente deuterado, HMDS como patrón estándar de polibutadieno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L8})/\text{TIBAO}$ (Tabla 1, Ejemplo 30) (contenido de unidades 1,4-cis igual a 99,6%).

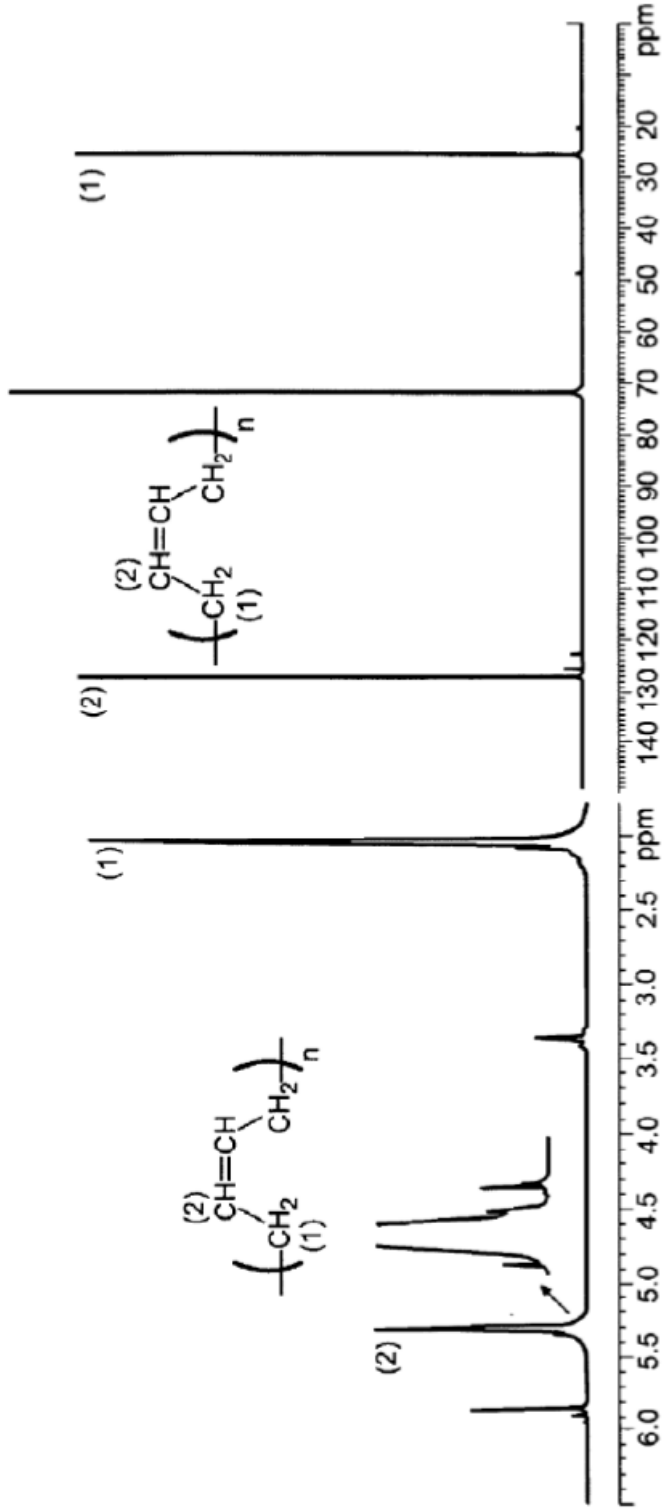


Fig. 5

Espectros ^1H -RMN (a la izquierda) y ^{13}C -RMN (a la derecha) ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como disolvente deuterado, HMDS como patrón estándar, 103°C) de polibutadieno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L6})/\text{TIBAO}$ (Tabla 1, Ejemplo 24) (contenido de unidades 1,4-cis igual a 99,7%).

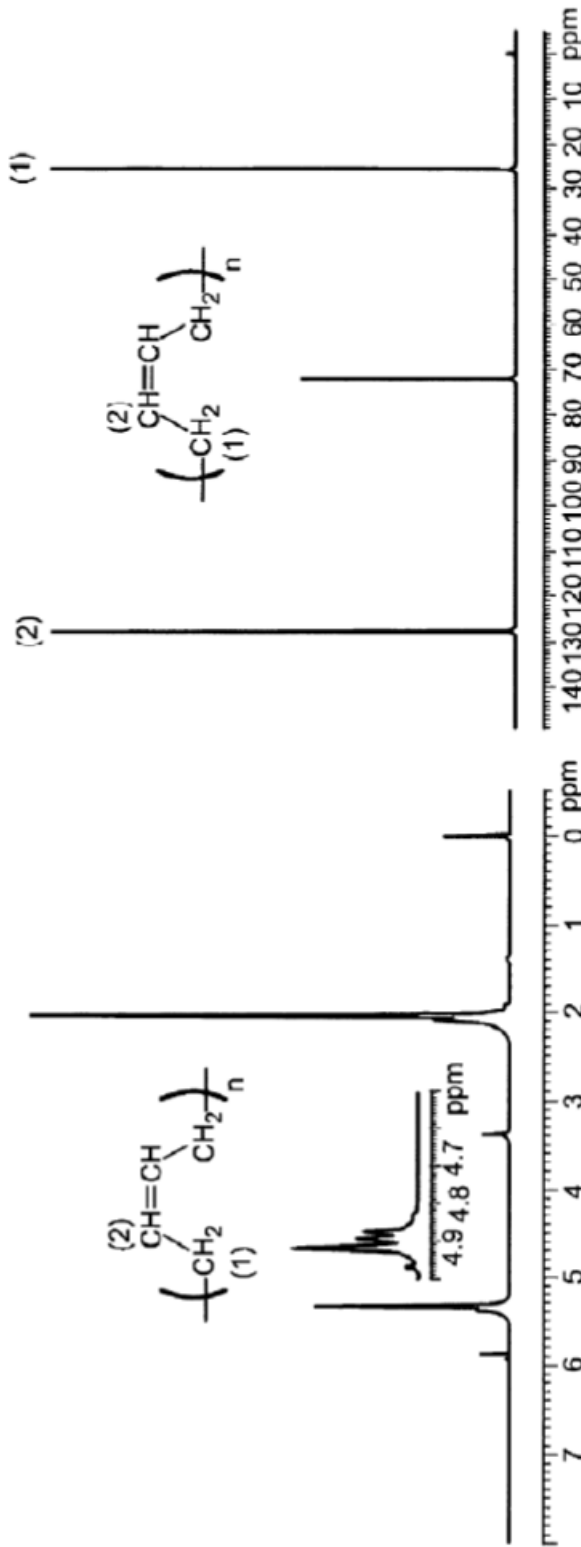


Fig. 6

Espectros ¹H-RMN (a la izquierda) y ¹³C-RMN (a la derecha) (C₂D₂Cl₄ como disolvente deuterado, HMDS como patrón estándar, 103°C) de polibutadieno obtenido con NdCl₃(L5)/TIBAO (Tabla 1, Ejemplo 27) (contenido de unidades 1,4-cis igual a 99,9%).

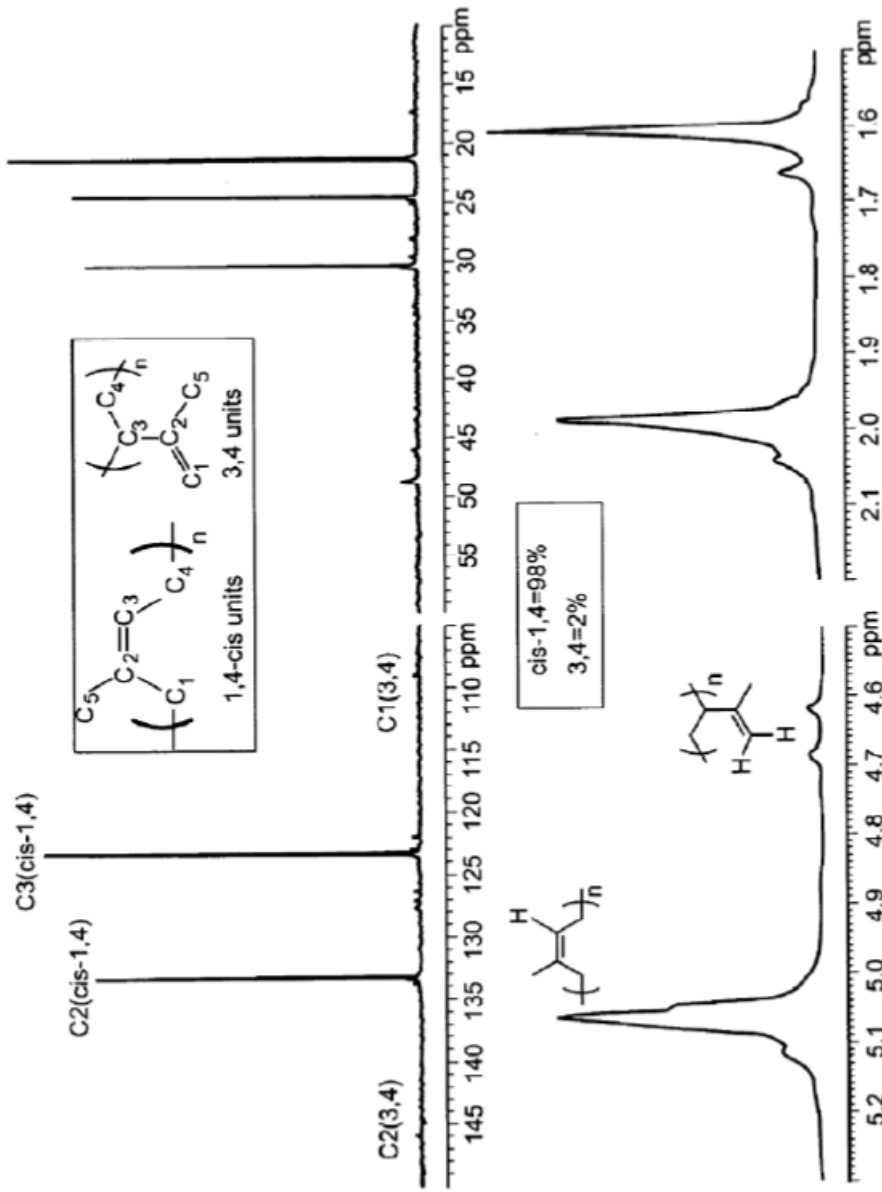


Fig. 7

Espectros ^1H -RMN (abajo) y ^{13}C -RMN (arriba) ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como disolvente deuterado, HMDS como patrón estándar, 103°C) de poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L}1)/\text{TIBAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 35) (contenido de unidades 1,4-cis igual a 98%).

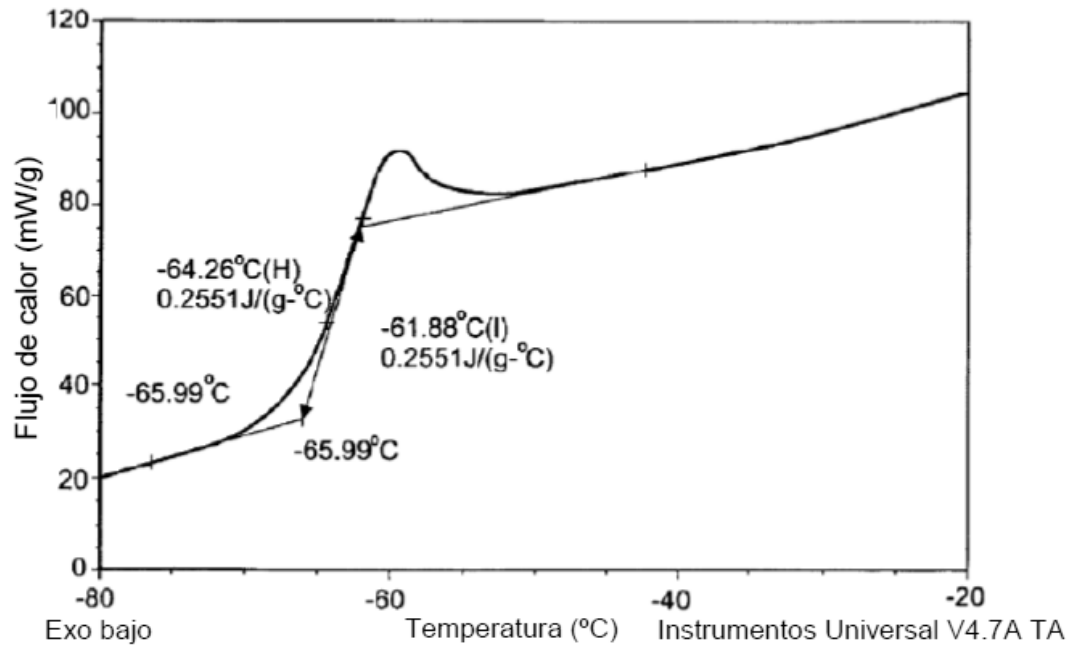


Fig. 8

Diagrama DSC de poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L1})/\text{TIBAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 36)

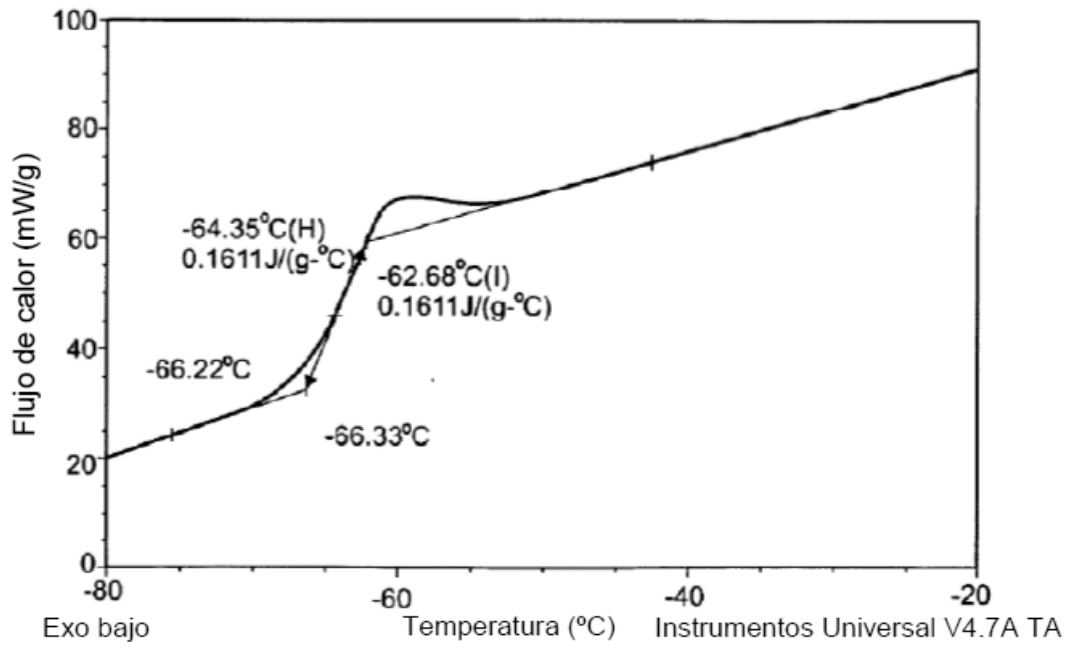


Fig. 9

Diagrama DSC de poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L4})/\text{TIBAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 40)

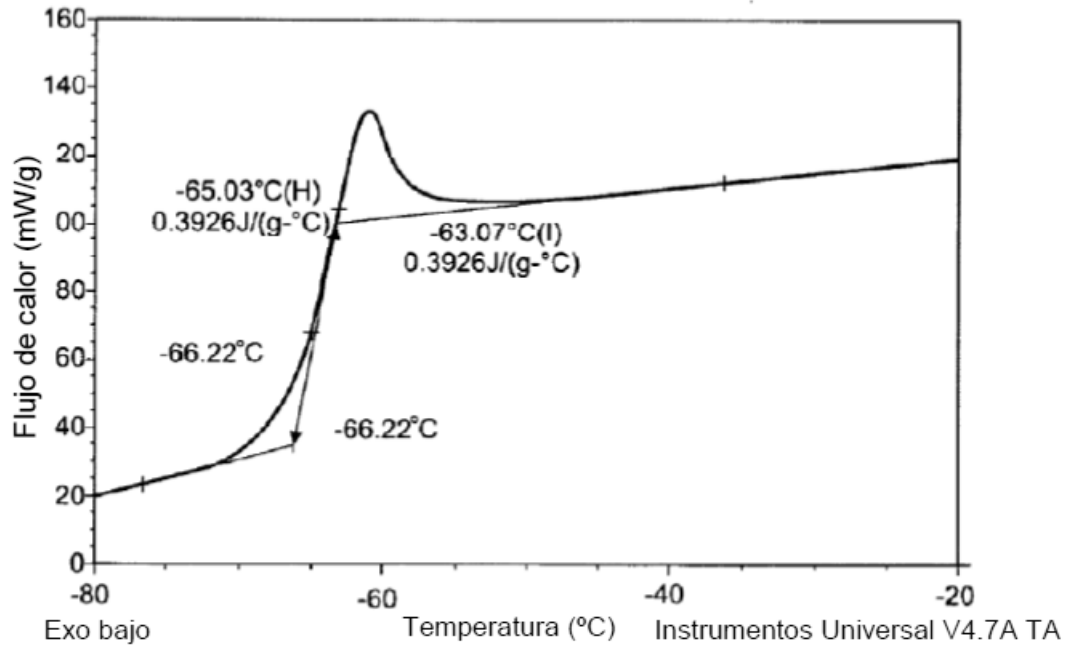


Fig. 10

Diagrama DSC de caucho natural (Tabla 2, Ejemplo NR)

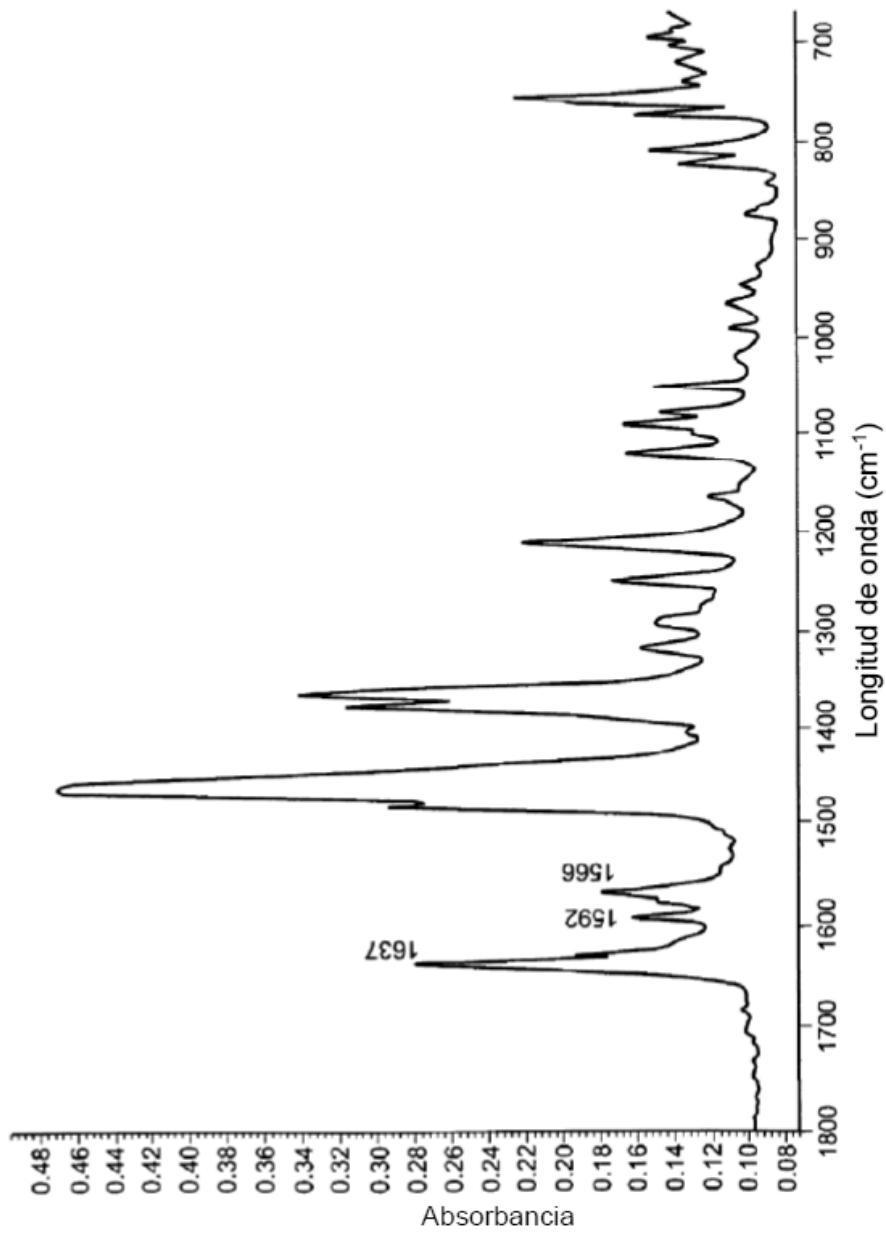


Fig. 11

Espectro FT-IR (nujol) del ligando (L5) (Ejemplo 5)

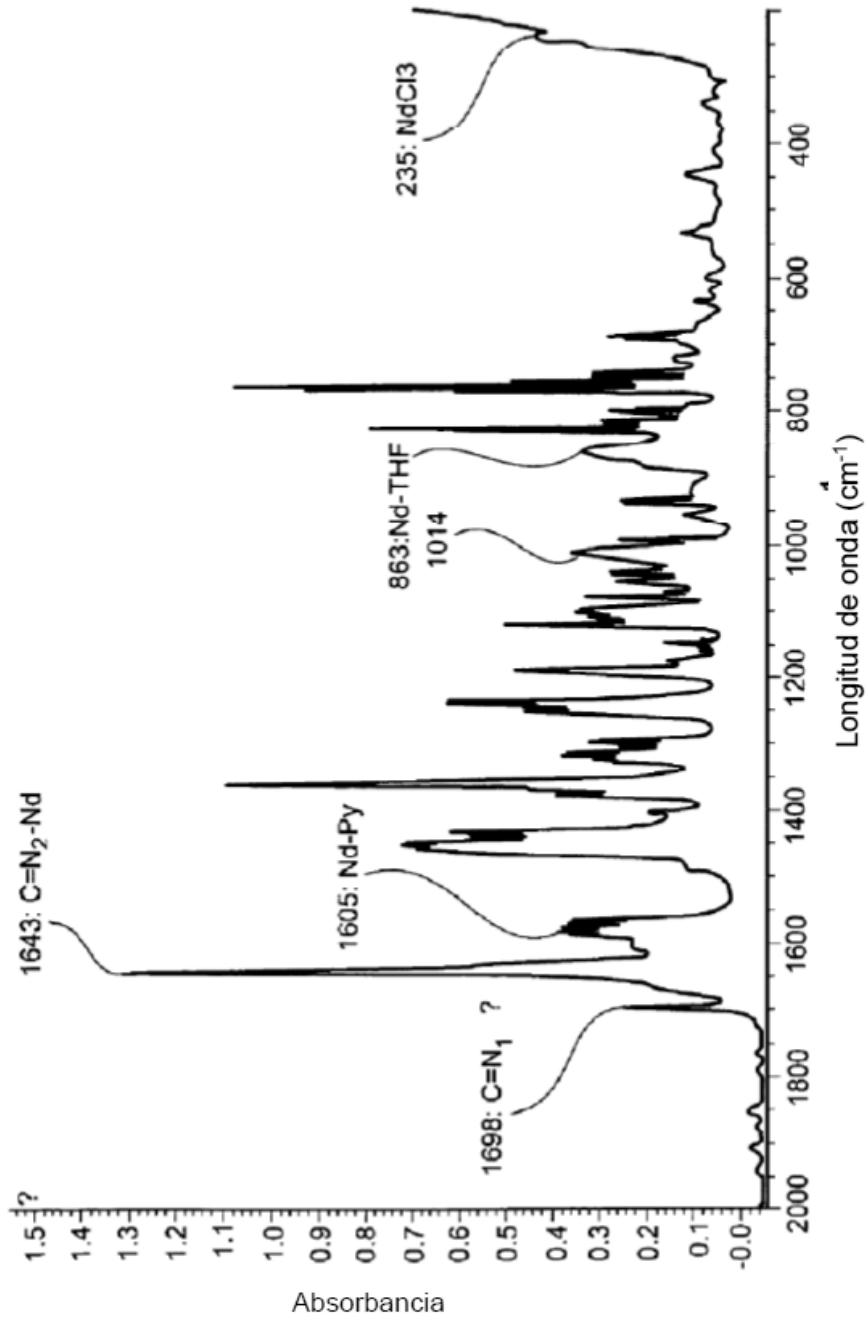


Fig. 12

Espectro FT-IR (nujol) del complejo NdCl₃(L5) (Ejemplo 5)