

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 817**

51 Int. Cl.:

C07C 251/08 (2006.01)

C07F 15/06 (2006.01)

C08F 36/06 (2006.01)

C08F 136/06 (2006.01)

C08F 4/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2013 PCT/IB2013/061078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14097167**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2013 E 13828830 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 2935206**

54 Título: **Complejo oxo-nitrogenado de cobalto, sistema catalítico que comprende el complejo y proceso de oxo-nitrogenado para la (co)polimerización de dienos conjugados**

30 Prioridad:

20.12.2012 IT MI20122201

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

09.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 726 817 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 oxo-nitrogenado de cobalto, sistema catalítico que comprende el complejo y proceso de oxo-nitrogenado para la (co)polimerización de dienos conjugados

La presente invención se refiere a un complejo oxo-nitrogenado de cobalto.

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

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

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

- 15 También se sabe que entre los diversos polímeros que se pueden obtener a partir de la polimerización estereoespecífica del 1,3-butadieno (es decir, 1,4-cis, 1,4-trans, 1,2 sindiotáctico, 1,2 isotáctico, 1,2 atáctico, estructura mixta 1,4-cis/1,2 con un contenido variable de unidades 1,2), se producen industrialmente y se comercializan solo 1,4-cis polibutadieno y 1,2 polibutadieno sindiotáctico. Se pueden encontrar más detalles relacionados con estos polímeros, por ejemplo, en: Takeuchi Y. et al., "New Industrial Polymers", "American Chemical Society Symposium Series" (1.974), Vol. 4, páginas 15-25; Halasa A. F. et al., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (1.989), 4ª Edición, Kroschwitz J. I. Ed., John Wiley and Sons, Nueva York, Vol. 8, páginas 1.031-1.045; Tate D. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (1.989), 2ª Edición, Mark H. F. Ed., John Wiley and Sons, Nueva York, Vol. 2, páginas 537-590; Kerns M. et al., "Butadiene Polymers", en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (2.003), Mark H. F. Ed., Wiley, Vol. 5, páginas 317-356.

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

- 30 El 1,4-cis polibutadieno se prepara generalmente a través de procesos de polimerización que usan varios sistemas catalíticos que comprenden catalizadores a base de titanio (Ti), cobalto (Co), níquel (Ni), neodimio (Nd). Los sistemas catalíticos que comprenden catalizadores a base de cobalto tienen una alta actividad catalítica y estereoespecificidad y se pueden considerar como los más versátiles entre los enumerados anteriormente, ya que, al variar su formulación, son capaces de proporcionar todos los estereoisómeros posibles del polibutadieno indicados anteriormente, tal como se describe, por ejemplo, en: Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1.989), Eastmond G.C. et al. Ed., Pergamon Press, Oxford, Reino Unido, Vol. 4, Parte II, páginas 53-108; Thiele S. K. H. et al., "Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews" (2.003), C43, páginas 581-628; Osakada, K. et al., "Advanced Polymer Science" (2.004), Vol. 171, páginas 137-194; Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2.007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2.011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 39-81.

- 45 El sistema catalítico bis-acetilacetato de cobalto/cloruro de di-etilaluminio/agua $[\text{Co}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}]$, por ejemplo, proporciona un polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual aproximadamente al 97 % y es el que normalmente se usa para la producción industrial de este polímero como se describe, por ejemplo, en Racanelli P. et al., "European Polymer Journal" (1.970), Vol. 6, páginas 751-761. El sistema catalítico tris-acetilacetato de cobalto/metilaluminóxano de cobalto $[\text{Co}(\text{acac})_3/\text{MAO}]$ también proporciona un polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual aproximadamente al 97 %, como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1991), Vol. 32, páginas 514-517.

- 50 El sistema catalítico tris-acetilacetato de cobalto/tri-etilaluminio/agua $[\text{Co}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}]$, por otro lado, proporciona un polibutadieno con una estructura equibinaria mixta de 1,4-cis/1,2 como se describe, por ejemplo, en: Furukawa J. et al., "Polymer Journal" (1.971), Vol. 2, páginas 371-378. Dicho sistema catalítico, en presencia de disulfuro de carbono (CS_2), por otra parte, se usa en procesos para la producción industrial de polibutadieno 1,2-sindiotáctico altamente cristalino: se pueden encontrar más detalles relacionados con estos procesos, por ejemplo, en: Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1.983), Vol. 21, páginas 1.853-1.860; Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1.983), Vol. 21, páginas 1.951-1.972; Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1.983), Vol. 21, páginas 1.973-1.988; Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1.983), Vol. 21, páginas 1.989-1.995.

Se puede obtener un sistema catalítico extremadamente activo y estereoespecífico para la preparación de polibutadieno 1,2-sindiotáctico mediante la combinación del complejo alilo de cobalto ($\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$) ($\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{13}$) Co descrito, por ejemplo, por Natta G. et al., "Chemical Communications" (1.967), Número 24, páginas 1.263-1.265, con disulfuro de carbono (CS_2), como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1.988), Vol. 29, páginas 305-307. Dicho sistema catalítico es capaz de dimerizar 1,3-butadieno a temperatura ambiente, como se describe, por ejemplo, en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 5.879.805, pero sólo es capaz de dar polímeros 1,2-sindiotácticos cuando funciona a bajas temperaturas (-30°C) como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1.988), Vol. 29, páginas 305-307.

Los polibutadienos 1,2-sindiotácticos también se pueden producir usando sistemas catalíticos obtenidos por una combinación de dicloruro de cobalto (CoCl_2) o dibromuro de cobalto (CoBr_2) con compuestos orgánicos de aluminio (por ejemplo, compuestos de alquilo de aluminio), agua y fosfinas (por ejemplo, trifenilfosfina) como se describe, por ejemplo, en los siguientes Documentos de Patente de los EE.UU. de Números: US 5.879.805, US 4.324.939, US 3.966.697, US 4.285.833, US 3.498.963, US 3.522.332, US 4.182.813, US 5.548.045, US 7.009.013. La regiorregularidad y la cristalinidad de los polibutadienos obtenidos con dichos sistemas catalíticos son mucho menores (por ejemplo 80 % - 90 % de unidades 1,2, punto de fusión (T_m) que varía de 75°C a 90°C) que con respecto a los polibutadienos obtenidos con el sistema catalítico descrito en: Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1.988), Vol. 29, páginas 305-307, arriba indicado.

Detalles adicionales relacionados con la polimerización del 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con varias fosfinas se proporcionan, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Macromolecules" (2.005), Vol. 38, páginas 1.064-1.070; Ricci G. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2.005), Vol. 690, páginas 1.845-1.854; Takeuchi M. et al., "Polymer International" (1.992), Vol. 29, páginas 209-212; Takeuchi M. et al., "Polymer International" (1.995), Vol. 36, páginas 41-45; Takeuchi M. et al., "Macromolecular Chemistry and Physics" (1.996), Vol. 197, páginas 729-743; o en los Documentos de Patente de Italia de Números IT 1.349.141, IT 1.349.142, IT 1.349.143. El uso de diferentes fosfinas se deriva del hecho de que es bien sabido cómo las propiedades estéricas y electrónicas de las fosfinas dependen en gran medida del tipo de sustituyente en el átomo de fósforo como se describe, por ejemplo, en: Dierkes P. et al., "Journal of Chemical Society, Dalton Transactions" (1.999), páginas 1.519-1.530; van Leeuwen P. et al., "Chemical Reviews" (2.000), Vol. 100, páginas 2.741-2.769; Freixa Z. et al., "Dalton Transactions" (2.003), páginas 1.890-1.901; Tolman C., "Chemical Reviews" (1.977), Vol. 77, páginas 313-348.

Los documentos relacionados con el uso de fosfinas indicados anteriormente muestran cómo el uso de complejos de fosfina de cobalto combinado con metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés) puede permitir la gestión de la microestructura del polibutadieno, lo que permite obtener polibutadienos con diferentes estructuras, dependiendo del tipo de fosfina coordinada con el átomo de cobalto.

La polimerización del 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas alifáticas estéricamente impedidas (por ejemplo, P^iBu_3 , P^iPr_3 , $\text{P}^i\text{Bu}_2\text{Me}$, PCy_3 , PCyp_3 en donde P = fósforo, ^iBu = *tert*-butilo, ^iPr = iso-propilo, Cy = ciclohexilo y Cyp = ciclopentilo), proporciona polibutadienos con una estructura predominantemente de 1,4-cis, mientras que los polibutadienos con una estructura mixta de 1,4-cis/1,2 se han obtenido usando sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas con un impedimento estérico inferior (por ejemplo, PCy_2H ; $\text{P}^i\text{Bu}_2\text{H}$; PEt_3 ; P^nPr_3 en donde P = fósforo, Cy = ciclohexilo, ^iBu = *tert*-butilo, Et = etilo y ^nPr = *n*-propilo), como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2.007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU. páginas 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2.010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. et al., "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2.005), Vol. 226, páginas 235-241; y en la Solicitud de Documento de Patente de Italia de Número IT 1.349.141.

Se han obtenido polibutadienos con un alto contenido de unidades 1,4-cis (aproximadamente el 95 %) con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas bidentadas [por ejemplo, CoCl_2 [$\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$]/MAO, en donde Co = cobalto, Cl = cloro, R = metilo, etilo, fenilo, $n = 1$ o 2 , P = fósforo y MAO = metilaluminoxano), independientemente del tipo de fosfina bidentada coordinada con el átomo de cobalto, como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2.007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2.010), Vol. 254, páginas 661-676; y en la Solicitud de Documento de Patente de Italia de Número IT 1.349.141.

Los sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con ligandos seleccionados a partir de fosfinas aromáticas [por ejemplo, $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2$ /MAO (en donde Co = cobalto, Cl = cloro, P = fósforo, R = metilo, *n*-propilo, etilo, iso-propilo, ciclohexilo, Ph = fenilo, y MAO = metilaluminoxano) han demostrado, por otro lado, ser extremadamente activos para la polimerización del 1,3-butadieno como se describe, por ejemplo, en Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2.007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2.010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. et al., "Macromolecules" (2.005), Vol. 38, páginas 1.064-1.070; Ricci G. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2.005), Vol. 690, páginas 1.845-1.854; o en la Solicitud de Documento de Patente de Italia de Número IT 1.349.143. Usando estos sistemas catalíticos, de hecho, se han obtenido polibutadienos con una estructura esencialmente 1,2 (dentro de un intervalo del 70 % al 88 %), con un contenido variable de unidades 1,2 en relación con el tipo de

complejo y de las condiciones de polimerización. También se ha observado que la tácticidad de los polibutadienos obtenidos depende en gran medida del tipo de complejo, es decir, del tipo de fosfina unida al átomo de cobalto y que el índice de sindiotacticidad (expresado como un porcentaje de tríadas sindiotácticas "rr"), determinado mediante espectros de ^{13}C -RMN, aumenta con el aumento del requerimiento estérico del grupo alquilo unido al átomo de fósforo.

Los 1,2 polibutadienos obtenidos con sistemas de cobalto menos impedidos estéricamente con ligandos de fosfina (por ejemplo, PMePh_2 ; PEtPh_2 ; P^nPrPh_2 en donde P = fósforo, Me = metilo, Ph = fenilo, ^nPr = *n*-propilo) han demostrado ser amorfos, mientras que los polibutadienos obtenidos con sistemas catalíticos que usan ligandos de fosfina con un impedimento estérico más alto (por ejemplo, P^iPrPh_2 , PCyPh_2 en donde P = fósforo, ^iPr = *iso*-propilo, Ph = fenilo, Cy = ciclohexilo), han demostrado ser cristalinos, con un punto de fusión (T_m) de 110°C - 120°C , dependiendo de las condiciones de polimerización.

La polimerización del 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas aromáticas con la fórmula $\text{CoCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_2/\text{MAO}$ (en donde Co = cobalto, Cl = cloro, R = metilo, etilo, ciclohexilo, Ph = fenilo, MAO = metilaluminoxano), también se ha estudiado, como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2.007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., EE.UU., páginas 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2.010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. et al., "Journal of Organometallic Chemistry" (2.005), Vol. 690, páginas 1.845-1.854; o en la Solicitud de Documento de Patente de Italia de Número IT 1.349.143. Usando dichos sistemas catalíticos, se han obtenido esencialmente 1,2-polibutadienos, pero el índice de sindiotacticidad de los polímeros, con las mismas condiciones de polimerización, generalmente ha demostrado ser ligeramente más bajos que el del $\text{CoCl}_2(\text{PRPh})_2/\text{MAO}$ descrito anteriormente.

Más recientemente, tras el éxito obtenido usando los sistemas catalíticos anteriores que comprenden complejos de fosfina de cobalto, se han estudiado diferentes sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con ligandos que contienen nitrógeno u oxígeno como átomo donador.

Kim J. S. et al., en "e-Polymer" (European Polymer Federation) (2.006), N° 27, por ejemplo, describen la polimerización del 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con bis(imina)piridina y ligandos de sesquicloruro de etilaluminio $[\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3]$ (EASC, por sus siglas en inglés). Dichos sistemas catalíticos han demostrado ser particularmente activos, proporcionando polibutadienos de alto peso molecular con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 96,4 %.

Los sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con la fórmula $(\text{Salen})\text{Co}(\text{II})$ (en donde Salen = bis(salicilaldehído) etilendiiminato, Co = cobalto) y metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés), caracterizados por una alta actividad y selectividad por 1,4-cis, se describen, por ejemplo, por Endo K. et al., en "Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry" (2.006), Vol. 44, páginas 4.088-4.094.

Cariou R. et al., en "Dalton Transactions" (2.010), Vol. 39, páginas 9.039-9.045, describen la síntesis y la caracterización de una serie de complejos de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{II})]$ con bis(benzimidazol) que, cuando se combinan con metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés), han demostrado ser altamente selectivos para la polimerización 1,4-cis del 1,3-butadieno.

La síntesis y la caracterización de una serie de complejos de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{II})]$ con ligandos de dibenzimidazol y su uso, combinados con sesquicloruro de etilaluminio (EASC, por sus siglas en inglés), para la polimerización del 1,3-butadieno, se describen por Appukuttan et al., in "Polymer" (2.009), Vol. 50, páginas 1.150-1.158: los sistemas catalíticos obtenidos se caracterizan por una alta actividad catalítica y también por una alta selectividad 1,4-cis (hasta el 97 %).

Los complejos de cobalto con ligandos de 2,6-bis[1-(iminofenil)etil] piridina se sintetizaron y caracterizaron por Gong D. et al., como se describe en "Polymer" (2.009), Vol. 50, páginas 6.259-6.264. Dichos complejos, combinados con metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés), se probaron para la polimerización del 1,3-butadieno, proporcionando sistemas catalíticos capaces de dar 1,4-cis o 1,4-trans polibutadieno, en relación con la relación MAO/Co. Cuando se operaba con una relación molar MAO/Co igual a 50, de hecho, se obtuvo esencialmente 1,4-trans polibutadieno (aproximadamente el 94,4 %), mientras que, cuando se operaba con una relación molar MAO/Co igual a 100, se obtuvo prevalentemente 1,4-cis polibutadieno (aproximadamente el 79 %).

En "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2.010), Vol. 325, páginas 84-90, Appukuttan V. et al., describen una serie de complejos con la fórmula general $[\text{Py}(\text{Bm-R})_2]\text{CoCl}_2$ (en donde Py = piridilo, Bm benzimidazolilo, R = hidrógeno, metilo, benzimidazol, Co = cobalto, Cl = cloro), capaces de proporcionar, cuando se combinan con metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés), 1,4-cis polibutadieno de alto peso molecular.

En "Journal of Organometallic Chemistry" (2.011), Vol. 696, páginas 1.584-1.590, Gong D. et al., describen una serie de complejos de 2,6-bis(imino) piridina de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{II})]$ que, cuando se combinan con metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés) como co-catalizador, muestran una actividad relativamente buena en la polimerización del 1,3-butadieno, permitiendo obtener un polibutadieno, con una microestructura 1,4-cis en un intervalo del 77,5 % al 97 %, con control tanto del peso molecular y también de la distribución del peso molecular.

Finalmente, Jie S. et al., en "Dalton Transactions" (2.011), Vol. 40, páginas 10.975-10.982 y Ai P. et al., en "Journal of Organometallic Chemistry" (2.012), Vol. 705, páginas 51-58, han descrito recientemente la posibilidad de obtener polibutadieno con un alto contenido de unidades 1,4-cis ($> 96\%$) con sistemas catalíticos que comprenden catalizadores a base de complejos de cobalto con ligandos de 3-ariliminometil-2-hidroxibenzaldehído, o con ligandos del tipo NNO (alcoholes imino- o amino-piridílicos), respectivamente.

Además, Chandran D. et al. en "Polimerization of 1,3-butadiene by bis(salicylaldimine)cobalt(II) catalysts combined with organoaluminium cocatalysts", Vol. 131, N° 1-4, páginas 505-512, describieron la posibilidad de obtener cis-1,4-polibutadieno de alta calidad (PBD, por sus siglas en inglés) usando catalizadores a base de complejos de Co con 3-terc-butil-salicilaldehído en conjunción con sesquicloruro de etil-aluminio (EAS, por sus siglas en inglés).

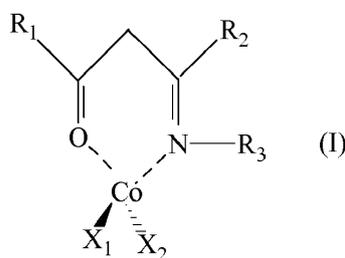
De nuevo, el Documento de Patente de Número WO 2011/086580 A2 describe un proceso mejorado para la producción de cis-1,4-polibutadieno de alta calidad relativamente libre de gel por polimerización del monómero de 1,3-butadieno en presencia de un sistema de catalizador de organocobalto-alquil aluminio y disolvente de cicloalcano, comprendiendo la mejora en llevar a cabo dicho proceso en una secuencia predeterminada que evita el alquil- o alcoxi- benceno sustituido como regulador de la polimerización.

Como ya se indicó anteriormente, como (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno y poliisopreno con un alto contenido de unidades 1,4-cis, son los polímeros más usados a escala industrial, en particular para la producción de neumáticos, el estudio de nuevos sistemas catalíticos capaces de proporcionar estos (co)polímeros sigue siendo de gran interés.

El Solicitante ha considerado el problema de encontrar un nuevo complejo de cobalto que se pueda usar en un sistema catalítico capaz de dar (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, en particular polibutadieno lineal o ramificado, con un alto contenido de unidades 1,4-cis, es decir, un contenido de unidades 1,4-cis $\geq 96\%$.

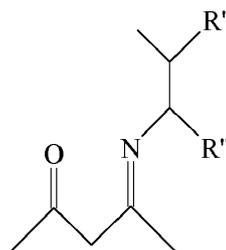
El Solicitante ha encontrado ahora un nuevo complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) definida a continuación, capaz de dar (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, en particular polibutadieno lineal o ramificado, con un alto contenido de unidades 1,4-cis, es decir, un contenido de unidades 1,4-cis $\geq 96\%$.

Un objeto de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I):



en donde:

- 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} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_{15} , opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- R_3 representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_{15} , opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos; o R_3 representa un grupo cetoimina con la fórmula:



en donde R' and R'' , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_{15} , lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;

- X_1 y X_2 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo.

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

- 5 Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "que comprende" también incluye los términos "que consisten esencialmente en" o "que consiste en".

10 El término "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, s-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, n-nonilo, n-decilo, 2-butiloctilo, 5-metilhexilo, 4-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo.

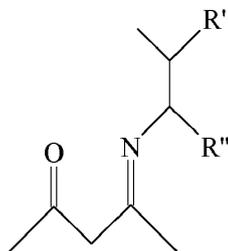
15 El término "grupos alquilo C_1-C_{20} opcionalmente halogenados" se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, saturados o insaturados, en donde al menos uno de los átomos de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferiblemente flúor, cloro. Ejemplos específicos de grupos alquilo C_1-C_{20} opcionalmente halogenados son: fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, 2, 2,3,3,3-pentafluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorocetilo, perfluorodecilo.

20 El término "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. Ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, hexametilciclohexilo, pentametilciclopentilo, 2-ciclooctiletilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo.

25 El término "grupos arilo" se refiere a 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; grupos hidroxilo; grupos alquilo C_1-C_{12} ; grupos alcoxilo C_1-C_{12} , 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, fenilinaftilo, fenantreno, antraceno.

30 Según una realización preferida de la presente invención, en dicho complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I):

- R_1 and R_2 , iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente son un grupo metilo;
- R_3 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, o grupos fenilo opcionalmente sustituidos con grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente sustituidos con uno o más grupos metilo, etilo, iso-propilo; o R_3 representa un grupo cetoimina con la fórmula:



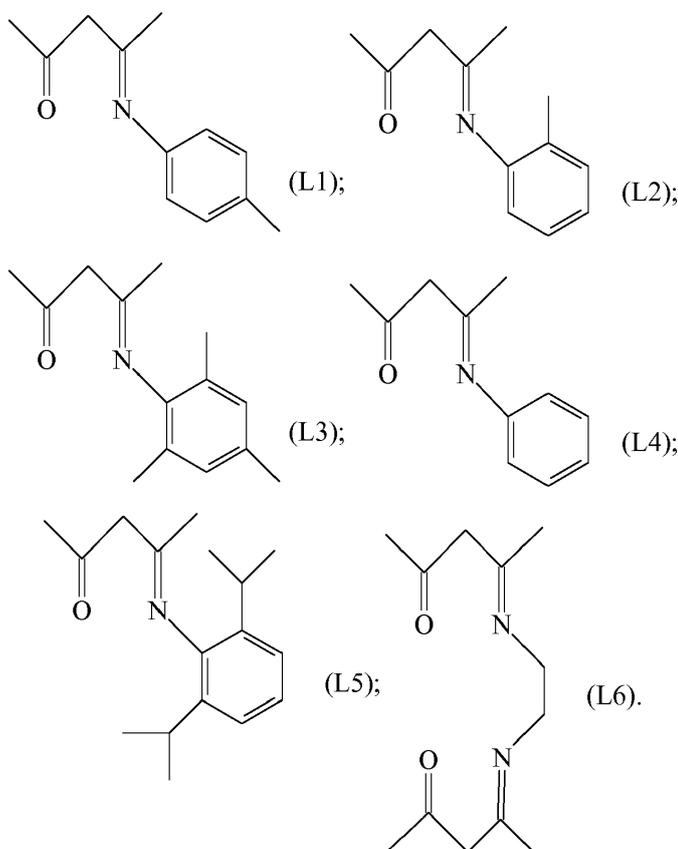
en donde R' y R'' , iguales entre sí, representan un átomo de hidrógeno;

- X_1 y X_2 , iguales entre sí, son un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro.

40 El complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I), se debe considerar, según la presente invención, que está en cualquier forma física tal como, por ejemplo, en la forma de un sólido aislado y purificado, solvatado con un disolvente adecuado, o soportado sobre sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, preferiblemente con una forma física granular o en polvo.

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

Ejemplos específicos de ligandos que se pueden usar para el objetivo de la presente invención son aquellos que tienen las siguientes fórmulas (L1)-(L6):



5

Dichos ligandos con las fórmulas (L1)-(L6) se pueden preparar por medio de procedimientos conocidos en la técnica. Dichos ligandos con las fórmulas (L1)-(L6) se pueden preparar, por ejemplo, por medio de reacciones de condensación entre aminas primarias y dicetonas, como se describe, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Internacional de Número WO 2001/10875; o por: Parks J. E. y Holm R. H. en "Inorganic Chemistry" (1.968), Vol 7(7), páginas 1.408-1.416; Roberts E. y Turner E. E. en "Journal of Chemical Society" (1.927), páginas 1.832-1.857; Dudek G. O. y Holm R. H. en "Journal of the American Chemical Society" (1961), Vol. 83, Número 9, páginas 2.099-2.104.

10

El complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) se puede preparar por medio de procedimientos conocidos en la técnica. Dicho complejo oxo-nitrogenado de cobalto se puede preparar, por ejemplo, mediante la reacción entre compuestos de cobalto con la fórmula general $\text{Co}(\text{X})_2$ en donde X es un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro, como tal o complejado con éteres [por ejemplo, dietiléter, tetrahydrofurano (THF, por sus siglas en inglés), dimetoxietano], con los ligandos con las fórmulas (L1)-(L6) indicadas anteriormente, en una relación molar de ligando (L)/cobalto (Co) que varía de 1 a 1,5, y que funciona preferiblemente en presencia de al menos un disolvente que se puede seleccionar, por ejemplo, de: disolventes clorados (por ejemplo, cloruro de metileno), disolventes de éter [por ejemplo, tetrahydrofurano (THF, por sus siglas en inglés)], disolventes de alcohol (por ejemplo, butanol), disolventes hidrocarbonados (por ejemplo, tolueno), o mezclas de los mismos, a temperatura ambiente o superior. El complejo oxo-nitrogenado de cobalto así obtenido se puede recuperar posteriormente por medio de métodos conocidos en la técnica tal como, por ejemplo, precipitación por medio de un no-disolvente (por ejemplo, pentano), seguido de separación por medio de filtración o decantación y disolución posterior opcional en un disolvente adecuado seguido de cristalización a una temperatura baja.

20

25

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

30

Como ya se especificó anteriormente, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende dicho complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I).

Un objeto adicional 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 oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I);

(b) al menos un co-catalizador seleccionado de compuestos orgánicos de un elemento M' diferente del carbono, seleccionándose dicho elemento M' de elementos que pertenecen a los grupos 2, 12, 13 o 14, de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente de: boro, aluminio, cinc, magnesio, galio, estaño, incluso más preferiblemente aluminio, boro.

La formación del sistema catalítico que comprende el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) y el co-catalizador (b) se lleva a cabo en general y preferiblemente en un medio líquido inerte, más preferiblemente en un disolvente hidrocarbonado. La elección del complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) y del co-catalizador (b), así como el método particular usado, puede variar en relación con las estructuras moleculares y el resultado deseado, según lo que se describe de manera análoga en la literatura específica disponible para expertos en el campo para otros complejos de metales de transición con ligandos de imina, como se describe, por ejemplo, por L. K. Johnson et al. en "Journal of the American Chemical Society" (1.995), Vol. 117, páginas 6.414-6.415, y por G. van Koten et al. en "Advances in Organometallic Chemistry" (1.982), Vol. 21, páginas 151-239.

Según una realización preferida adicional de la presente invención, dicho co-catalizador (b) se puede seleccionar de (b₁) alquilos de aluminio con la fórmula general (II):



en donde X' representa un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; R₅ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, 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.

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

Según una realización preferida adicional de la presente invención, dicho co-catalizador (b) se puede seleccionar de (b₃) compuestos organometálicos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' diferente del carbono capaz de reaccionar con el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con fórmula general (I), extrayendo de él un sustituyente X₁ o X₂ unido por σ, para formar, por un lado, al menos un compuesto neutro, y por el otro, un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Co) coordinado por el ligando, y un anión orgánico no coordinante que contiene el metal M', en donde la carga negativa se deslocaliza en una estructura multicéntrica.

Cabe señalar que, para el objetivo de la presente invención y de las siguientes reivindicaciones, el término "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la versión de la IUPAC de "Periodic Table of Elements" de fecha 22 de junio de 2.007, que se proporciona en el siguiente sitio web de Internet www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf.

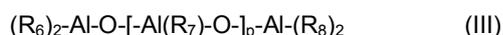
Ejemplos específicos de alquilos de aluminio con la fórmula general (II) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: tri-metil-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-hexil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-pentil)-aluminio, 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, por sus siglas en inglés), 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-octilo-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, por sus siglas en inglés), hidruro de di-hexil-aluminio, hidruro de di-iso-hexil-aluminio, hidruro de di-octilo-aluminio, hidruro de di-isoctil-aluminio, dihidruro de etil-aluminio, dihidruro de n-propil-aluminio, dihidruro de iso-butil-aluminio, cloruro de di-etil-aluminio (DEAC, por sus siglas en inglés), dicloruro de mono-etil-aluminio (EADC, por sus siglas en inglés), cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-iso-butil-aluminio, dicloruro de iso-butil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio (EASC, por sus siglas en inglés), y también los compuestos correspondientes en los que uno de los sustituyentes de hidrocarburo está sustituido con un átomo de hidrógeno y aquellos en los que uno o dos de los sustituyentes de hidrocarburos están sustituidos con un grupo iso-butilo. Son particularmente preferidos cloruro de di-etil-aluminio (DEAC, por sus siglas en inglés), dicloruro

de mono-etil-aluminio (EADC, por sus siglas en inglés), sesquicloruro de etil-aluminio (EASC, por sus siglas en inglés).

5 Cuando se usa para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítico según la presente invención, los alquilos de aluminio con la fórmula general (II) se ponen preferiblemente en contacto con un complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I), en proporciones tales que la relación molar entre el cobalto presente en el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) y el aluminio presente en los alquilos de aluminio con la fórmula general (II) puede variar de 5 a 5.000, preferiblemente de 10 a 1.000. La secuencia con la que el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) y el alquilo de aluminio con la fórmula general (II) se ponen en contacto, no es particularmente crítica.

10 Se pueden encontrar detalles adicionales relacionados con los alquilos de aluminio con la fórmula general (II) en la Solicitud de Documento de Patente Internacional de Número WO 2011/061151.

Según una realización particularmente preferida, dichos (b₂) compuestos orgánicos oxigenados se pueden seleccionar de aluminóxanos con la fórmula general (III):



15 en donde R₆, R₇ y R₈, 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 C₁-C₂₀ lineal o ramificado, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o de germanio; y p es un número entero que varía de 0 a 1.000.

20 Como se sabe, los aluminóxanos son compuestos que contienen enlaces Al-O-Al, con una relación variable O/Al, que se pueden obtener por medio de procesos conocidos en la técnica tal como, por ejemplo, por reacción, en condiciones controladas, de un alquilo de aluminio, o de un haluro de alquilo de aluminio, con agua o con otros compuestos que contienen cantidades predeterminadas de agua disponible, tales como, por ejemplo, en el caso de la reacción del trimetilo de aluminio con sulfato de aluminio hexahidrato, sulfato de cobre pentahidrato, o sulfato de hierro pentahidrato.

25 Dichos aluminóxanos, y particularmente el metil aluminóxano (MAO, por sus siglas en inglés) son compuestos que se pueden obtener por medio de procesos químicos organometálicos conocidos tales como, por ejemplo, mediante la adición de trimetilo de aluminio a una suspensión de sulfato de aluminio hidrato en hexano.

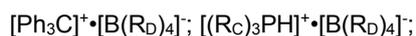
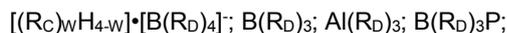
30 Cuando se usan para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítico según la presente invención, los aluminóxanos con la fórmula general (III) se ponen preferiblemente en contacto con un complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I), en proporciones tales que la relación molar entre el aluminio (Al) presente en el aluminóxano con la fórmula general (III) y el cobalto presente en el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) puede variar de 10 a 10.000, preferiblemente de 100 a 5.000. La secuencia con la que el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) y el aluminóxano con la fórmula general (III) se ponen en contacto, no es particularmente crítica.

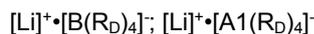
35 Además de los aluminóxanos preferidos anteriores con la fórmula general (III), la definición del compuesto (b₂) según la presente invención también puede incluir galioxanos, en donde, en la fórmula general (III), el galio está presente en sustitución del aluminio, y estannoxanos, en donde, en la fórmula general (III), el estaño está presente en sustitución del aluminio, cuyo uso como co-catalizadores en la polimerización de olefinas en presencia de complejos de metaloceno, es conocido. Se pueden encontrar detalles adicionales relacionados con dichos galioxanos y estannoxanos, por ejemplo, en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números US 5.128.295 y US 5.258.475.

45 Ejemplos específicos de aluminóxanos con la fórmula general (III) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: metilaluminóxano (MAO, por sus siglas en inglés), etil-aluminóxano, n-butil-aluminóxano, tetra-iso-butil-aluminóxano (TIBAO), terc-butil-aluminóxano, tetra-(2,4,4-tri-metil-pentil)-aluminóxano (TIOAO, por sus siglas en inglés), tetra-(2,3-di-metil-butil) aluminóxano (TDMBAO, por sus siglas en inglés), tetra-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminóxano (TTMBAO, por sus siglas en inglés). Es particularmente preferido el metilaluminóxano (MAO, por sus siglas en inglés).

Se pueden encontrar detalles adicionales relacionados con los aluminóxanos con la fórmula general (III) en la Solicitud de Documento de Patente Internacional de Número WO 2011/061151.

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





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

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

Dichos compuestos o mezclas de compuestos (b_3), especialmente cuando X_1 y X_2 en el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) son diferentes de alquilo, se deben usar en combinación con un aluminóxano que tenga la fórmula general (III) tal como, por ejemplo, metilaluminóxano (MAO, por sus siglas en inglés), o, preferiblemente, con un alquilo de aluminio con la fórmula general (II), más preferiblemente con un trialquilo de aluminio que tiene de 1 a 8 átomos de carbono en cada resto alquilo, tal como, por ejemplo, tri-metil-aluminio, tri-etil-aluminio, tri-*iso*-butil-aluminio (TIBA, por sus siglas en inglés).

Ejemplos de los métodos generalmente usados para la formación de un sistema de (co)polimerización catalítica según la presente invención, cuando se usan compuestos o mezclas de compuestos (b_3), se esquematizan cualitativamente en la siguiente lista, que sin embargo no limita en modo alguno el alcance general de la presente invención:

(m_1) reacción de un complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) con al menos un alquilo de aluminio con la fórmula general (II), preferiblemente un trialquilo de aluminio, usado en un exceso molar de 10/1 a 300/1, seguido de la reacción con un ácido de Lewis fuerte, tal como, por ejemplo, tris(pentafluorofenil) boro [compuesto (b_3)], en una cantidad casi estequiométrica o en un ligero exceso con respecto al cobalto (Co);

(m_2) puesta en contacto y reacción de un complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) con un exceso molar de 10/1 a 1.000/1, preferiblemente de 100/1 a 500/1, de al menos un trialquilo de aluminio o un haluro de alquilo de aluminio representado por la fórmula $\text{AlR}''^m \text{Z}_{3-m}$ en donde R'' es un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ lineal o ramificado, o una mezcla de los mismos, Z es un halógeno, preferiblemente cloro o bromo y m es un número decimal comprendido entre 1 y 3, seguido de la adición, a la composición así obtenida, de al menos un compuesto o mezcla de compuestos (b_3) en cantidades tales que la relación entre dicho compuesto o mezcla de compuestos (b_3) o el aluminio de dicho compuesto o mezcla de compuestos (b_3) y el cobalto del complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) varía de 0,1 a 15, preferiblemente de 1 a 6.

Ejemplos de compuestos o mezclas de compuestos (b_3) capaces de producir un sistema catalítico iónico por reacción con un complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) según la presente invención, se describen, aunque con referencia a la formación de complejos de metaloceno iónico, en las siguientes publicaciones:

- W. Beck et al., "Chemical Reviews" (1.988), Vol. 88, páginas 1.405-1.421;
- S. H. Stares, "Chemical Reviews" (1.993), Vol. 93, páginas 927-942;
- Solicitudes de Documentos de Patente Europea de Número EP 277 003, EP 495 375, EP 520 732, EP 427 697, EP 421 659, EP 418044;
- Solicitudes de Documentos de Patente Internacional Publicada de Números WO 92/00333, WO 92/05208.

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

Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "mol" y "relación molar" se usan 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 sean científicamente más correctos.

- Para el objetivo de la presente invención, se pueden añadir 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 añadir en la preparación y/o formulación del sistema catalítico anterior, 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) seleccionados, por ejemplo, de olefinas no polimerizables, éteres estéricamente impedidos o electrónicamente pobres, agentes halogenantes tales como, por ejemplo, haluros de silicio, hidrocarburos halogenados, preferiblemente clorados; o mezclas de los mismos.
- Como ya se especificó anteriormente, dicho sistema catalítico se puede preparar según métodos conocidos en la técnica.
- Dicho sistema catalítico, por ejemplo, se puede preparar por separado (preformado) e introducirse posteriormente en el medio de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico se puede preparar haciendo reaccionar al menos un complejo oxo-nitrogenado de cobalto (a) con 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 varía de 20°C a 60°C, durante un tiempo que varía de 10 segundos a 10 horas, preferiblemente de 30 segundos a 5 horas. Se pueden encontrar detalles adicionales sobre la preparación de dicho sistema catalítico en los ejemplos que se proporcionan a continuación.
- Alternativamente, dicho sistema catalítico se puede preparar *in situ*, es decir, directamente en el medio de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico se puede preparar introduciendo el complejo oxo-nitrogenado de cobalto (a) con la fórmula general (I), el co-catalizador (b), y el(los) dieno(s) conjugado(s) preseleccionado(s) a (co)polimerizar, por separado, operando bajo las condiciones en que se lleva a cabo la (co)polimerización.
- Para el objetivo de la presente invención, los sistemas catalíticos anteriores también se pueden soportar en sólidos inertes, preferiblemente consistentes en compuestos de óxidos de silicio y/o aluminio, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina o silicato de aluminio. Se pueden usar las técnicas de soporte conocidas para soportar dichos sistemas catalíticos, que generalmente comprenden poner en contacto, en un medio líquido inerte adecuado, 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, ya que el complejo oxo-nitrogenado de cobalto (a) con la fórmula general (I) solo, o el co-catalizador (b) solo, puede estar presente en la superficie del soporte. En este último caso, el componente omitido sobre la superficie se pone posteriormente en contacto con el componente soportado, en el momento en que se forma el catalizador activo para la polimerización.
- El complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) y los sistemas catalíticos basados en él, que se han soportado en un sólido mediante la funcionalización de este último y la formación de un enlace covalente entre el sólido y el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I), también se incluyen en el alcance de la presente invención.
- La presente invención también se refiere a un proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados, caracterizado por el uso de dicho sistema catalítico.
- La cantidad de complejo oxo-nitrogenado de cobalto (a) con la fórmula general (I) y del co-catalizador (b) que se puede usar en la (co)polimerización de dienos conjugados varía según el proceso de (co)polimerización a llevar a cabo. Dicha cantidad es, en cualquier caso, tal como para obtener una relación molar entre el cobalto presente en el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) y el metal presente en el co-catalizador (b), por ejemplo, aluminio cuando el co-catalizador (b) se selecciona de alquilos de aluminio (b₁) o aluminóxanos (b₂), boro cuando el co-catalizador (b) se selecciona de compuestos o mezclas de compuestos (b₃) con la fórmula general (III), incluida dentro de los valores indicados anteriormente.
- Ejemplos específicos de dienos conjugados que pueden ser (co)polimerizados usando el sistema catalítico según 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. Dienos conjugados (co)polimerizables preferidos son 1,3-butadieno, isopreno. Los dienos conjugados (co)polimerizables anteriores se pueden usar solos, o en una mezcla de dos o más dienos. En este último caso, es decir, al usar una mezcla de dos o más dienos, se obtiene un copolímero.
- Según una realización particularmente preferida, la presente invención se refiere a un proceso para la polimerización del 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado por el uso de dicho sistema catalítico.
- Dicho proceso de (co)polimerización generalmente se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente de polimerización, generalmente seleccionado 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;

5 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, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno, o mezclas de los mismos. El disolvente de (co)polimerización se selecciona preferiblemente de hidrocarburos alifáticos saturados.

Alternativamente, dicha (co)polimerización se puede llevar a cabo usando, como disolvente de (co)polimerización, el(los) mismo(s) dieno(s) conjugado(s) a (co)polimerizar, según el proceso conocido como "proceso global".

10 La concentración del dieno conjugado a (co)polimerizar 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 conjugado y disolvente orgánico inerte.

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

En lo que respecta a la presión, es preferible operar a la presión de los componentes de la mezcla a ser (co)polimerizados.

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

Como se indicó anteriormente, dicho proceso permite obtener (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, en particular, polibutadieno lineal o ramificado, con un alto contenido de unidades 1,4-cis, es decir, un contenido de unidades 1,4-cis \geq 96 %.

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

Ejemplos

Reactivos y materiales

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

- 25
- anilina (Aldrich): destilada a presión reducida y conservada en una atmósfera inerte;
 - dicloruro de cobalto (CoCl_2) (Stream Chemicals); usado como tal;
 - tetrahidrofurano (THF, por sus siglas en inglés) (Carlo Erba, RPE): mantenido a temperatura de reflujo en potasio/benzofenona, y luego destilado bajo nitrógeno;
 - metanol (Carlo Erba, RPE): usado como tal;
- 30
- p-toluidina (Aldrich): destilada a presión reducida y conservada en una atmósfera inerte;
 - 2,4-pentandiona (Aldrich): usado como tal;
 - tolueno (Aldrich): puro, \geq 99,5 %, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 35
- 1,3-butadieno (Air Liquide): puro, \geq 99,5%, evaporado del recipiente antes de cada producción, secado haciéndolo pasar a través de una columna empacada con tamices moleculares y condensado dentro del reactor pre-enfriado a -20°C;
 - metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés) (disolución de tolueno al 10 % en peso) (Aldrich): usado como tal;
 - heptano (Aldrich): puro, \geq 99 %, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
 - pentano (Aldrich): puro, \geq 99 %, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 40
- hexano (Aldrich): puro, \geq 99 %, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
 - tetracloroetileno deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): usado como tal;
 - cloroformo deuterado (CDCl_3) (Acros): usado como tal;
 - etilenediamina (Aldrich): usado como tal;

- ácido clorhídrico en disolución acuosa al 37 % (Aldrich): usado como tal.

Se usaron los métodos de análisis y de caracterización indicados a continuación.

Análisis elemental

a) Determinación del Co

- 5 Para la determinación de la cantidad en peso de cobalto (Co) en los complejos oxo-nitrogenados de cobalto usados para el objetivo 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 ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 96 % y 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) al 70 %. El crisol se calentó luego en una placa, aumentando la temperatura hasta la
- 10 aparición de humos sulfúricos blancos (aproximadamente 200°C). La mezcla así obtenida se enfrió a temperatura ambiente (20°C-25°C), se añadió 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) al 70 % y la mezcla se calentó hasta que reaparecieron los humos. Después de repetir la secuencia dos veces más, se obtuvo una disolución límpida, casi incolora. Luego se añadieron 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) y aproximadamente 15 ml de agua, sin calor, y luego la
- 15 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 disolución en la que se llevó a cabo una determinación analítica instrumental usando un espectrómetro Advantage Duo de Thermo Optek IRIS con ICP-OES (plasma de detección óptica), en comparación con disoluciones a una concentración conocida. Para este objetivo, se preparó una curva de calibración para cada analito, dentro del intervalo de 0 ppm a 10 ppm, midiendo las disoluciones con un título conocido obtenidas por dilución en peso de disoluciones certificadas.
- 20 La disolución de la muestra preparada como se describe anteriormente se diluyó nuevamente en peso para obtener concentraciones cercanas a las usadas como referencia, antes de llevar a cabo la detección espectrofotométrica. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los datos individuales de las pruebas por duplicado no diferían en más del 2 % con respecto a su valor promedio.

b) Determinación del cloro

- 25 Para este objetivo, se pesaron exactamente muestras de los complejos oxo-nitrogenados de cobalto usados para el objetivo de la presente invención, aproximadamente 30 mg - 50 mg, en vasos de 100 ml en una caja seca bajo una corriente de nitrógeno. Se añadieron 2 g de carbonato de sodio (Na₂CO₃) y 50 ml de agua MilliQ, fuera de la caja seca. 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 diluido (H₂SO₄) 1/5 hasta que la reacción se volvió ácida y la
- 30 mezcla se tituló con nitrato de plata (AgNO₃) 0,1 N con un titulador potenciómetro.

c) Determinación del carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno

La determinación del carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno en los complejos oxo-nitrogenados de cobalto, usados para el objetivo de la presente invención, y también en los ligandos usados para el objetivo de la presente invención, se llevó a cabo por medio de un analizador automático Mod. 1106 de Carlo Erba.

35 Espectros de ¹³C-RMH y ¹H-RMH

- Los espectros de ¹³C-RMH y ¹H-RMH se registraron por medio de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear mod. Avance 400 de Bruker, usando tetracloroetileno deuterado (C₂D₂Cl₄) a 103°C, y hexametildisiloxano (HDMS, por sus siglas en inglés) como estándar interno, o usando cloroformo deuterado (CDCl₃), a 25°C y tetrametilsilano (TMS, por sus siglas en inglés) como estándar interno. Para el objetivo se usaron disoluciones
- 40 poliméricas que tenían concentraciones iguales al 10 % en peso con respecto al peso total de la disolución polimérica.

La microestructura de los polímeros [es decir, el contenido de unidades 1,4-cis (%)] se determinó mediante el análisis de los espectros anteriores sobre la base de lo que se indica en la literatura de Mochel, V. D., en "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1.972), Vol. 10, Número 4, páginas 1.009-1.018.

45 Espectros de I.R.

Los espectros de I.R. (FT-IR, por sus siglas en inglés) se registraron mediante espectrofotómetros Nexus 670 de Thermo Nicolet y IFS 48 de Bruker.

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

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

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

5 Análisis Térmico (DSC)

El análisis térmico DSC ("Differential Scanning Calorimetry", Calorimetría Diferencial de Barrido), para la determinación del punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) de los polímeros obtenidos, se llevó a cabo usando un calorímetro de barrido diferencial Pyris de Perkin Elmer. Para este objetivo, se analizaron 5 mg de polímero, con una velocidad de barrido que oscila entre 1°C/min y 20°C/min, en una atmósfera de nitrógeno inerte.

- 10 El análisis térmico DSC ("Differential Scanning Calorimetry", Calorimetría Diferencial de Barrido) para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros obtenidos se llevó a cabo mediante el calorímetro anterior, usando el siguiente programa térmico: isoterma durante 3 minutos a +70°C; enfriamiento de +70°C a -90°C a una velocidad de 10°C/min; isoterma durante 3 min a -90°C; calentamiento de -90°C a +70°C a una velocidad de 10°C/min.

15 Determinación del peso molecular

La determinación del peso molecular (MW) de los polímeros obtenidos se realizó mediante GPC ("Gel Permeation Chromatography", Cromatografía de Permeación en Gel") que opera en las siguientes condiciones:

- Bomba 1100 de Agilent;
 - Detector de I.R. 1100 de Agilent;
- 20
- Columnas Mixed-A de PL;
 - Disolvente/eluyente: tetrahidrofurano (THF, por sus siglas en inglés);
 - Caudal: 1ml/min;
 - Temperatura: 25°C;
 - Cálculo de la masa molecular: Método de Calibración Universal.
- 25 Se especifican el peso molecular promedio en peso (M_w) y el "Índice de Polidispersión", (PDI, por sus siglas en inglés) que se corresponden con la relación M_w/M_n (M_n = peso molecular promedio en número).

Determinación de la ramificación

La determinación de la ramificación de los polímeros obtenidos se llevó a cabo mediante la técnica GPC/MALLS (por sus siglas en inglés) obtenida mediante el acoplamiento de un detector de dispersión de luz de múltiples ángulos (MALLS, por sus siglas en inglés) con una elución SEC/RI tradicional, que opera en las siguientes condiciones:

- 30
- Bomba 1050 de Agilent;
 - Detector de I.R. 1050 de Agilent;
 - Detector-Tecnología MALLS Dawn-DSP Wyatt, $\lambda = 632,8$ nm;
 - Columnas (x4) Mixed-A de PL GEL;
- 35
- Disolvente/eluyente: tetrahidrofurano (THF, por sus siglas en inglés);
 - Caudal: 1ml/min;
 - Temperatura: 25°C.

- 40 Operando como se describió anteriormente, se puede llevar a cabo simultáneamente la medición absoluta del peso molecular y del radio de giro de las macromoléculas que se separan por el sistema cromatográfico: la cantidad de luz dispersada procedente de una especie macromolecular en disolución se puede usar directamente para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular en la dispersión está directamente relacionada con sus dimensiones medias. La relación fundamental que se usa está representada por la siguiente ecuación (1):

$$\frac{K * c}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w P_{\theta}} + 2A_2 c \quad (1)$$

en donde:

K^* es la constante óptica que depende de la longitud de onda de la luz usada, del índice de refracción (dn/dc) del polímero, y del disolvente usado;

- M_w es el peso molecular promedio en peso;

5 • c es la concentración de la disolución 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, igual a 1 para un ángulo θ igual a 0;

- A_2 es el segundo coeficiente del virial.

10 Para concentraciones muy bajas (típicas de un sistema GPC, por sus siglas en inglés), la ecuación (1) indicada anteriormente se reduce a la siguiente ecuación (2):

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

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

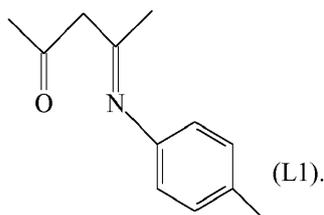
Además, como esta medición se lleva a cabo para cada segmento del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como del radio de giro.

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

25 La información relacionada con la macroestructura del polímero se deduce cualitativamente 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 con un alto contenido de unidades 1,4-cis, en tetrahidrofurano (THF, por sus siglas en inglés), es igual a 0,58-0,60.

Ejemplo 1

Síntesis del ligando con la fórmula (L1)



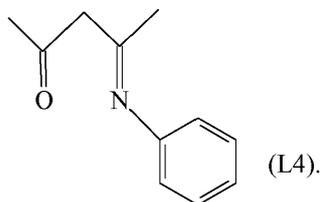
30 Se introdujeron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentandiona en un matraz de reacción equipado con una trampa Dean-Stark para la eliminación azeotrópica del agua, junto con 75 ml de benceno, unas pocas gotas de ácido clorhídrico y 5,5 g (51 mmoles) de p-toluidina: la mezcla obtenida se calentó a temperatura de reflujo, bajo nitrógeno, durante 24 horas. La mezcla se enfrió luego a temperatura ambiente, se filtró sobre un septum poroso, obteniéndose un filtrado que se evaporó a vacío, obteniéndose un aceite amarillo anaranjado. El aceite así obtenido se disolvió en éter etílico (10 ml)

35 y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniéndose un producto sólido que se filtró y se secó, a vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 6,1 g de un producto sólido amarillento (rendimiento = 64,5 %) con la fórmula (L1).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 75,74 % (76,16 %); H: 7,98 % (7,99 %); N: 7,31 % (7,40 %); O: 8,71 % (8,45 %).

40 Peso molecular (MW): 189,25.

FT-IR (nujol): 1.610 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); 1.570 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$).

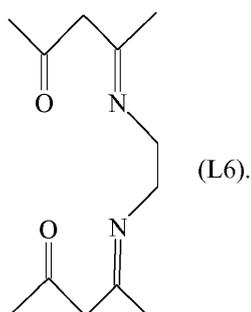
Ejemplo 2**Síntesis del ligando con la fórmula (L4)**

5 Se introdujeron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentandiona en un matraz de reacción equipado con una trampa Dean-Stark para la eliminación azeotrópica del agua, junto con 75 ml de benceno, unas pocas gotas de ácido clorhídrico y 4,66 g (50 mmoles) de anilina: la mezcla obtenida se calentó a temperatura de reflujo, bajo nitrógeno, durante 24 horas. La mezcla se enfrió luego a temperatura ambiente, se filtró sobre un septum poroso, obteniéndose un filtrado que se evaporó a vacío, obteniéndose un aceite naranja. El aceite así obtenido se disolvió en éter etílico (10 ml) y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniéndose un producto sólido que se filtró y se secó, a vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 4,3 g de un producto sólido amarillento (rendimiento = 62 %) con la fórmula (L4).

10 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 75,20 % (75,40 %); H: 7,50 % (7,48 %); N: 8,0 % (7,99 %); O: 9,12 % (9,13 %).

Peso molecular (MW): 175,23.

FT-IR (nujol): 1.620 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$; 1.577 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

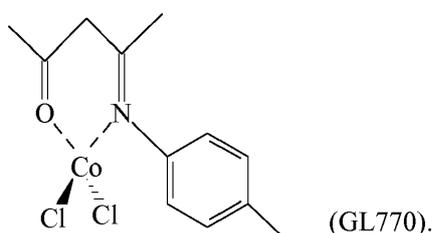
15 Ejemplo 3**Síntesis del ligando con la fórmula (L6)**

20 Se introdujeron 6 g (100 mmoles) de etilendiamina en un matraz de reacción junto con 20 ml de 2,4-pentandiona: la mezcla obtenida se mantuvo bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 6 horas. La mezcla se puso luego en un congelador, obteniendo la precipitación de un producto sólido blanco que se recrystalizó en agua, se lavó con agua y se secó, a vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 22 g de un producto sólido blanco (rendimiento = 98 %) con la fórmula (L6).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 64,30 % (64,26 %); H: 8,91 % (8,99 %); N: 12,60 % (12,49 %); O: 14,0 % (14,27 %).

25 Peso molecular (MW): 224,3.

FT-IR (nujol): 1.606 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$; 1.575 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

Ejemplo 4**Síntesis del CoCl₂ (L1) [muestra GL770]**

Se introdujo dicloruro de cobalto anhidro (CoCl_2) (0,397 g; 3,06 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF, por sus siglas en inglés) (50 ml). El conjunto se mantuvo bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y posteriormente se añadió el ligando con la fórmula (L1) (0,681 g; 3,6 mmoles; relación molar L1/Co = 1,2) obtenido como se describe en el Ejemplo 1. Tras la adición del ligando, se formó inmediatamente una suspensión de color azul oscuro, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 1 día. El disolvente se eliminó luego al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío, a temperatura ambiente, y luego se cargó en el septum poroso de un extractor caliente para sólidos y se extrajo, en continuo, con pentano a punto de ebullición, durante 24 horas con el fin de eliminar el ligando no reaccionado. Después, el residuo que quedaba en el septum poroso se extrajo nuevamente, en continuo, con diclorometano a punto de ebullición durante 24 horas, obteniendo una disolución de color verde. El diclorometano se eliminó al vacío y el residuo sólido que quedaba en el septum poroso se recuperó y se secó al vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 0,89 g de un producto sólido verde oscuro correspondiente al complejo CoCl_2 (L1), igual a una conversión del 91,4 % con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

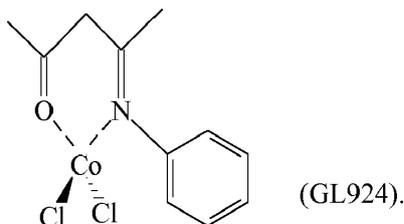
Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 44,60 % (45,17 %); H: 4,20 % (4,74 %); Cl: 21,70 % (22,22 %); Co: 18,10 % (18,47 %); N: 4,20 % (4,39 %); O: 4,90 % (5,01 %).

Peso molecular (MW): 319,09

FT-IR (nujol): 1.591 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$; 1.555 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

Ejemplo 5

Síntesis del CoCl_2 (L4) [muestra GL924]



Se introdujo dicloruro de cobalto anhidro (CoCl_2) (0,415 g; 3,2 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF, por sus siglas en inglés) (70 ml). El conjunto se mantuvo bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y posteriormente se añadió el ligando con la fórmula (L4) (0,615 g; 3,51 mmoles; relación molar L4/Co = 1,1) obtenido como se describe en el Ejemplo 2. Tras la adición del ligando, se formó inmediatamente una suspensión de color índigo, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 1 día. El disolvente se eliminó luego al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío, a temperatura ambiente, y luego se cargó en el septum poroso de un extractor caliente para sólidos y se extrajo, en continuo, con pentano a punto de ebullición, durante 24 horas con el fin de eliminar el ligando no reaccionado. El residuo que quedaba en el septum poroso se recuperó posteriormente y se secó al vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 0,87 g de un producto sólido índigo correspondiente al complejo CoCl_2 (L4), igual a una conversión del 89,1 % con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 42,90 % (43,31 %); H: 4,20 % (4,30 %); Cl: 22,90 % (23,24 %); Co: 18,90 % (19,32 %); N: 4,20 % (4,59 %); O: 5,0 % (5,24 %).

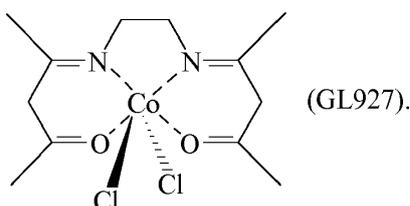
Peso molecular (MW): 305,07

FT-IR (nujol): 1.603 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$; 1.551 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

La Figura 1 muestra el espectro FT-IR (por sus siglas en inglés) del complejo CoCl_2 (L4) obtenido (se han restado las bandas del nujol).

Ejemplo 6

Síntesis del CoCl_2 (L6) [muestra GL927]



40

Se introdujo dicloruro de cobalto anhidro (CoCl_2) (0,830 g; 6,39 mmoles) en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF, por sus siglas en inglés) (70 ml). El conjunto se mantuvo bajo agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos y posteriormente se añadió el ligando con la fórmula (L6) (1,57 g; 7 mmoles; relación molar L6/Co = 1,1) obtenido como se describe en el Ejemplo 3. Tras la adición del ligando, se formó inmediatamente una suspensión de color azul claro, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 1 día. El disolvente se eliminó luego al vacío y el residuo obtenido se secó al vacío, a temperatura ambiente, y luego se cargó en el septum poroso de un extractor caliente para sólidos y se extrajo, en continuo, con pentano a punto de ebullición, durante 24 horas con el fin de eliminar el ligando no reaccionado. El residuo que quedaba en el septum poroso se recuperó posteriormente y se secó al vacío, a temperatura ambiente, obteniéndose 1,81 g de un producto sólido azul claro correspondiente al complejo $\text{CoCl}_2(\text{L6})$, igual a una conversión del 80 % con respecto al dicloruro de cobalto cargado.

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 40,40 % (40,70 %); H: 5,40 % (5,69 %); Cl: 19,80 % (20,02 %); Co: 16,40 % (16,64 %); N: 7,60 % (7,91 %); O: 8,90 % (9,04 %).

Peso molecular (MW): 354.14

FT-IR (nujol): 1.606 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$; 1.575 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

La Figura 2 muestra el espectro FT-IR (por sus siglas en inglés) del complejo $\text{CoCl}_2(\text{L6})$ obtenido (se han restado las bandas del nujol).

Ejemplo 7 (GL780)

Se condensaron 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 8,1 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C . Luego se añadió metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual aproximadamente a 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L1) [muestra GL770] (1,6 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual aproximadamente a 3,2 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 35 minutos. La polimerización se detuvo luego mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló luego mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obteniendo 1,15 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 98 %: las características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La Figura 3 muestra los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 8 (GL815)

Se condensaron 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 8,1 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 50°C . Luego se añadió metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual aproximadamente a 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L1) [muestra GL770] (1,6 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual aproximadamente a 3,2 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C , durante 10 minutos. La polimerización se detuvo luego mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló luego mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obteniendo 0,94 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 97,3 %: las características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 9 (GL980/1)

Se condensaron 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 8,1 ml de heptano, y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 50°C . Luego se añadió metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual aproximadamente a 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L1) [muestra GL770] (1,6 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual aproximadamente a 3,2 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C , durante 10 minutos. La polimerización se detuvo luego mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló luego mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obteniendo 0,98 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 96,7 %: las características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La Figura 4 muestra los diagramas de DSC (por sus siglas en inglés) del polibutadieno obtenido.

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

Ejemplo 10 (GL968)

5 Se condensaron 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 8,1 ml de tolueno, y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C . Luego se añadió metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual aproximadamente a 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L4) [muestra GL924] (1,56 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual aproximadamente a 3,12 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 5. El conjunto se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 45 minutos. La polimerización se detuvo luego mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló luego mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 97,2 %: las características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La Figura 6 muestra los diagramas de DSC (por sus siglas en inglés) del polibutadieno obtenido.

15 La Figura 7 muestra los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 11 (GL979)

20 Se condensaron 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 8,1 ml de tolueno, y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 50°C . Luego se añadió metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual aproximadamente a 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L4) [muestra GL924] (1,56 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual aproximadamente a 3,12 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 5. El conjunto se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C , durante 10 minutos. La polimerización se detuvo luego mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló luego mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obteniendo 1,34 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 97,2 %: las características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La Figura 8 muestra los espectros de FT-IR (por sus siglas en inglés) del polibutadieno obtenido.

La Figura 9 muestra los diagramas de DSC (por sus siglas en inglés) del polibutadieno obtenido.

30 Ejemplo 12 (GL969)

35 Se condensaron 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 7,9 ml de tolueno, y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C . Luego se añadió metilaluminoxano (MAO, por sus siglas en inglés) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual aproximadamente a 0,58 g), y posteriormente el complejo CoCl_2 (L6) [muestra GL927] (1,8 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual aproximadamente a 3,6 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 6. El conjunto se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 90 minutos. La polimerización se detuvo luego mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló luego mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-cis igual al 97,9 %: las características adicionales del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La Figura 10 muestra los diagramas de DSC (por sus siglas en inglés) del polibutadieno obtenido.

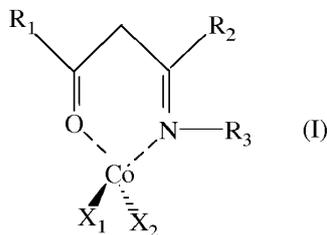
Tabla 1: Polimerización del 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto

Ejemplo	Tiempos (min)	Conversión (%)	N ^(a) (h ⁻¹)	T _m ^(b) (°C)	T _c ^(c) (°C)	M _w (g _x mol ⁻¹)	M _w /M _n	α ^(e)
7	35	82	3.644	-13,7	-50,2	195.000	2,3	0,53
8	10	67	10.422	-16,2	-65,2	169.000	2,2	0,52
9	10	70	10.889	-17,5	-66,6	171.000	2,0	0,52
10	45	100	3.457	-12,6	-48,0	185.000	2,1	0,53
11	10	96	14.933	-18,0	-66,1	110.000	2,0	0,52
12	90	100	1.728	-12,4	-45,5	186.000	2,3	0,51

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

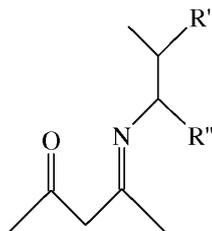
REIVINDICACIONES

1. Un complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I):



en donde:

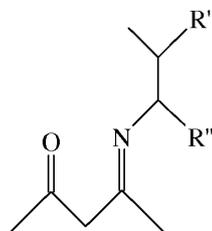
- 5 - R₁ y R₂, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- 10 - R₃ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados opcionalmente halogenados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo seleccionados de grupos carbocíclicos aromáticos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcóxilo C₁-C₁₂, grupos ciano; grupos amino; grupos nitro; o R₃ representa un grupo cetoimina con la fórmula:



- 15 en donde R' y R'', iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- X₁ y X₂, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo.

2. El complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) según la reivindicación 1, en donde:

- 20 - R₁ y R₂, iguales entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferiblemente son un grupo metilo;
- R₃ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, o grupos fenilo opcionalmente sustituidos con grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferiblemente sustituidos con uno o más grupos metilo, etilo, *iso*-propilo; o R₃ representa un grupo cetoimina con la fórmula:



- 25 en donde R' y R'', iguales entre sí, representan un átomo de hidrógeno;
- X₁ y X₂, iguales entre sí, representan un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro.

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

- (a) al menos un complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2;
- 30 (b) al menos un co-catalizador seleccionado de compuestos orgánicos de un elemento M' diferente del carbono, seleccionándose dicho elemento M' de elementos que pertenecen a los grupos 2, 12, 13 o 14, de la Tabla Periódica

de los Elementos, preferiblemente de: boro, aluminio, cinc, magnesio, galio, estaño, incluso más preferiblemente aluminio, boro.

4. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 3, en donde dicho co-catalizador (b) se selecciona de (b₁) alquilos de aluminio con la fórmula general (II):



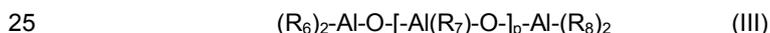
en donde X' representa un átomo de halógeno tal como, cloro, bromo, yodo, flúor; R₅ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y n es un número entero de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

10 5. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 3, en donde dicho co-catalizador (b) se selecciona de (b₂) compuestos orgánicos oxigenados de un elemento M' diferente del carbono que pertenece a los grupos 13 o 14 de la Tabla Periódica de Elementos, preferiblemente compuestos de aluminio, galio, estaño.

15 6. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 3, en donde dicho co-catalizador (b) se selecciona de (b₃) compuestos organometálicos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' diferente del carbono capaz de reaccionar con el complejo oxo-nitrogenado de cobalto con la fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2, extrayendo de ella un sustituyente X₁ o X₂ unidos por σ, para formar por una parte al menos un compuesto neutro, y por otra parte un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Co) coordinado por el ligando, y un anión orgánico no coordinante que contiene el metal M', en donde la carga negativa se deslocaliza en una estructura multicéntrica.

20 7. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 4, en donde dichos alquilos de aluminio (b₁) con la fórmula general (II) son cloruro de di-etil-aluminio (DEAC), dicloruro de monoetil-aluminio. (EDAC), sesquicloruro de etilaluminio (EASC).

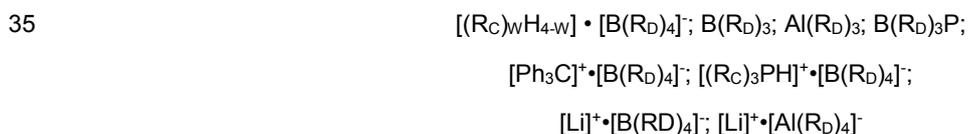
8. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 5, en donde dichos compuestos orgánicos oxigenados (b₂) se seleccionan de aluminóxanos con la fórmula general (III):



en donde R₆, R₇ y R₈, los mismos o diferentes, 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, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o de germanio; y p es un número entero que varía de 0 a 1.000.

30 9. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 8, en donde dicho compuesto orgánico oxigenado (b₂) es metilaluminóxano (MAO).

10. Sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 6, en donde dichos compuestos o mezclas de compuestos (b₃) se seleccionan de compuestos orgánicos de aluminio y especialmente de boro, tales como los representados por las siguientes fórmulas generales:



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

11. Un proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados, **caracterizado porque** usa un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones de 4 a 10.

45 12. El proceso de (co)polimerización según la reivindicación 11, en donde dichos dienos conjugados son 1,3-butadieno, isopreno.

13. Un proceso de polimerización del 1,3-butadieno o isopreno, **caracterizado porque** usa un sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones de 4 a 10.

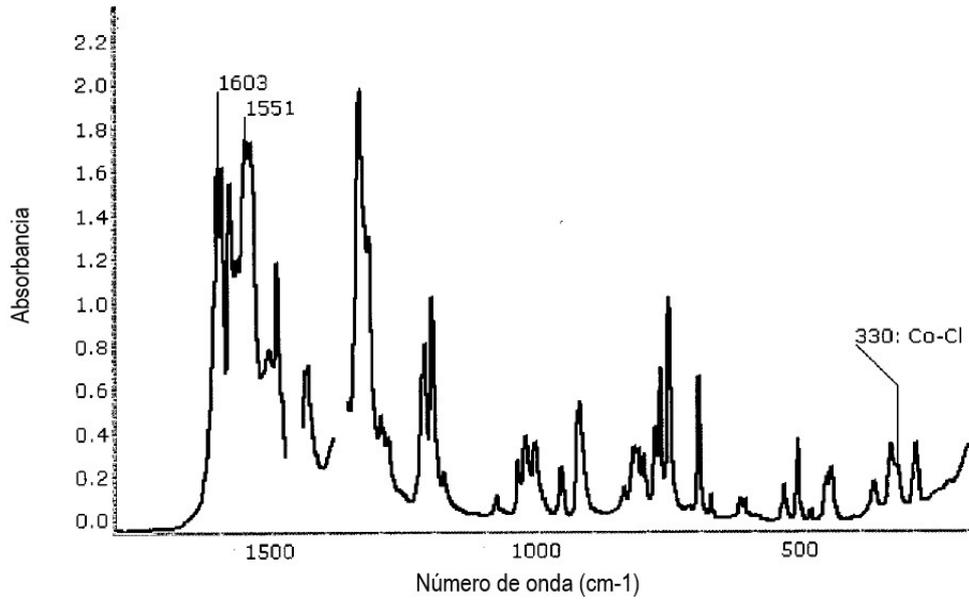


Figura 1

Espectro FT-IR del complejo $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ [muestra GL924] (Ejemplo 5) (se han restado las bandas del nujol)

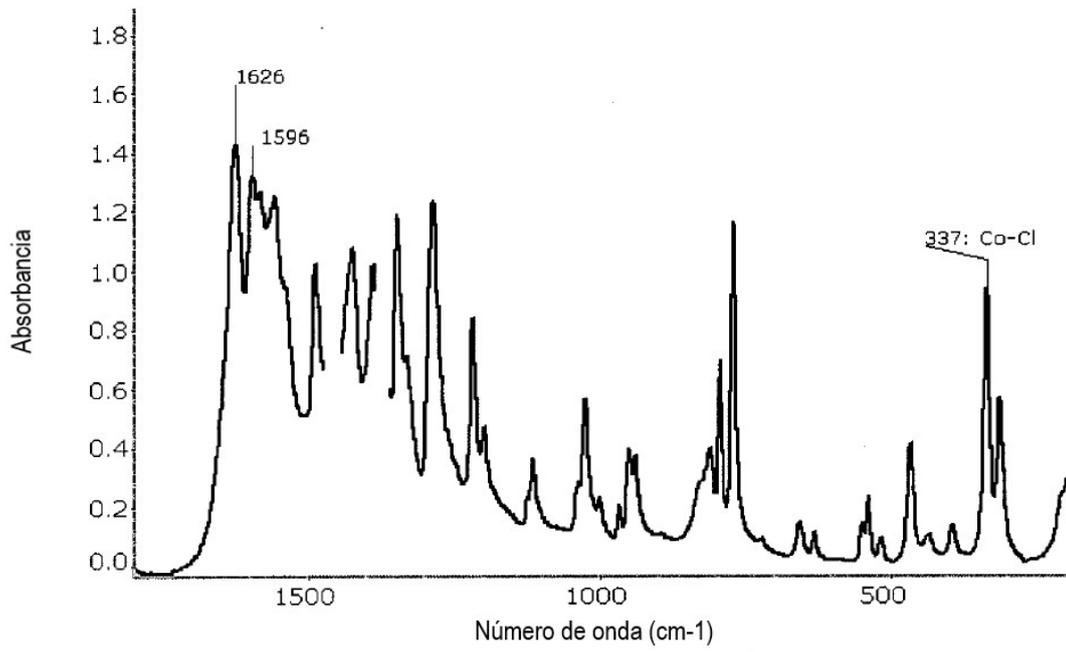


Figura 2

Espectro FT-IR del complejo $\text{CoCl}_2(\text{L6})$ [muestra GL927] (Ejemplo 6) (se han restado las bandas del nujol)

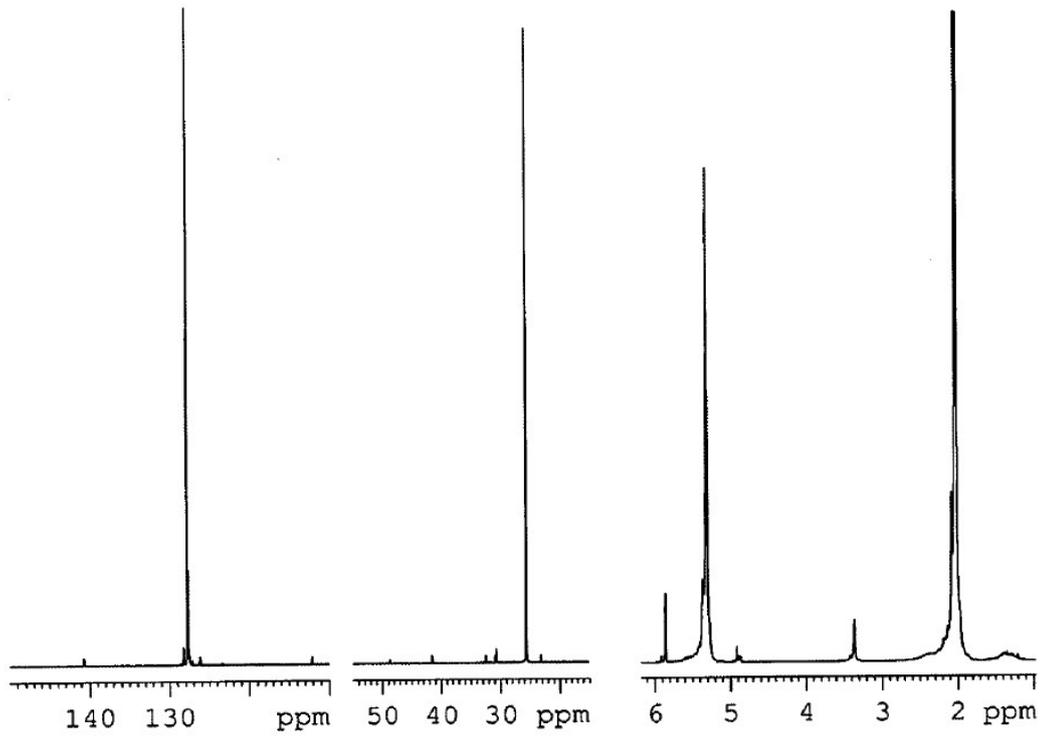
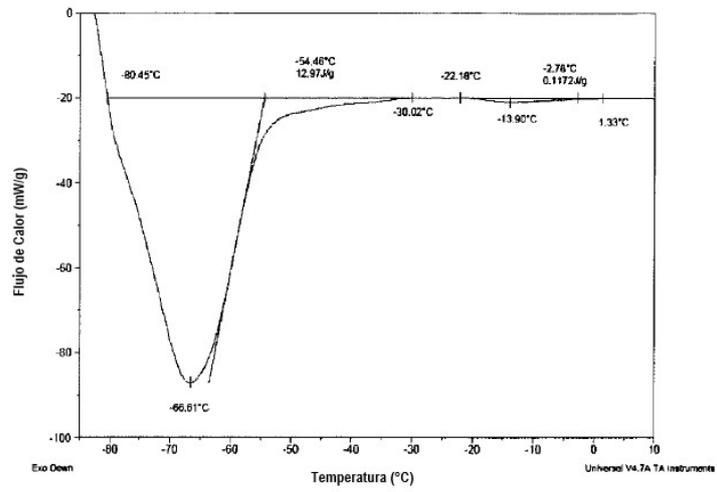
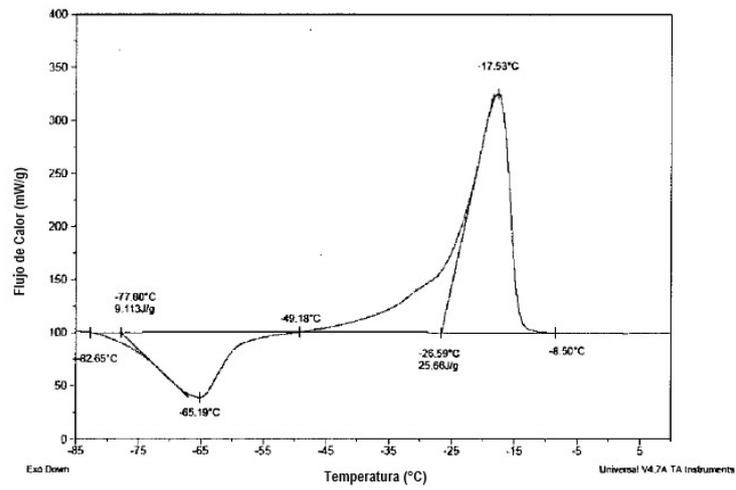


Figura 3

Espectro ^{13}C -RMN (a la izquierda) y espectro ^1H -RMN (a la derecha) del polibutadieno del Ejemplo 7



(A)



(B)

Figura 4

Diagramas DSC del polibutadieno del Ejemplo 9; (A) cristalización; (B) fusión

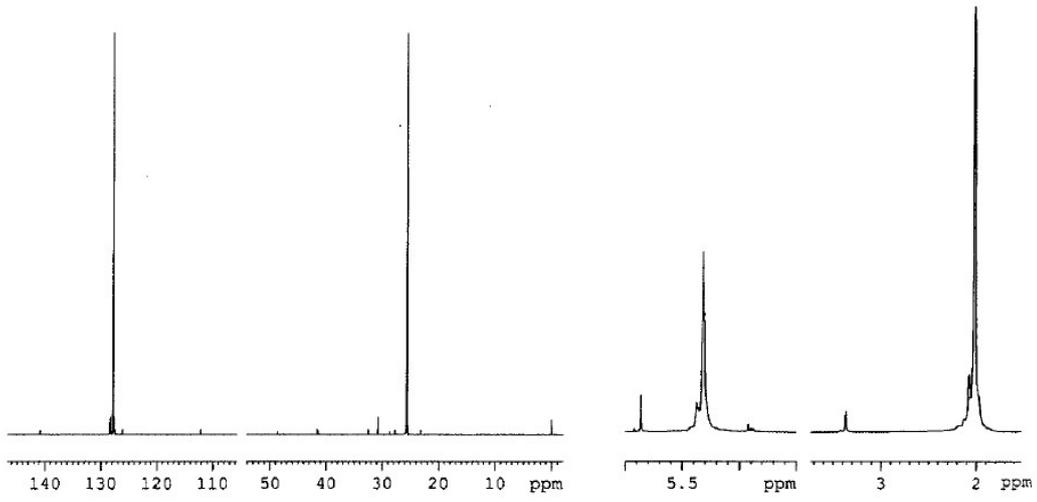
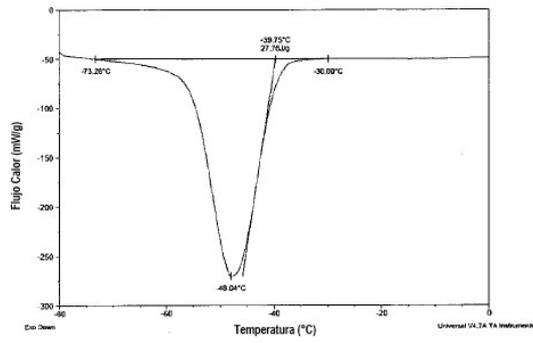
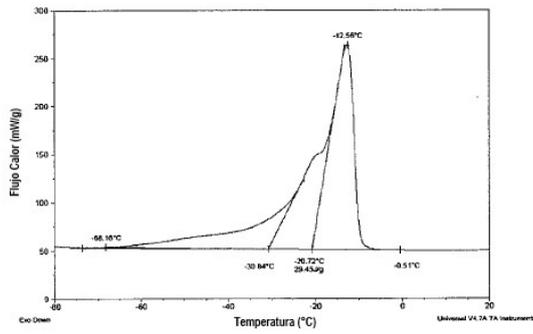


Figura 5

Espectro ^{13}C -RMN (a la izquierda) y espectro ^1H -RMN (a la derecha) del polibutadieno del Ejemplo 9



(A)



(B)

Figura 6

Diagramas DSC del polibutadieno del Ejemplo 10; (A) cristalización; (B) fusión

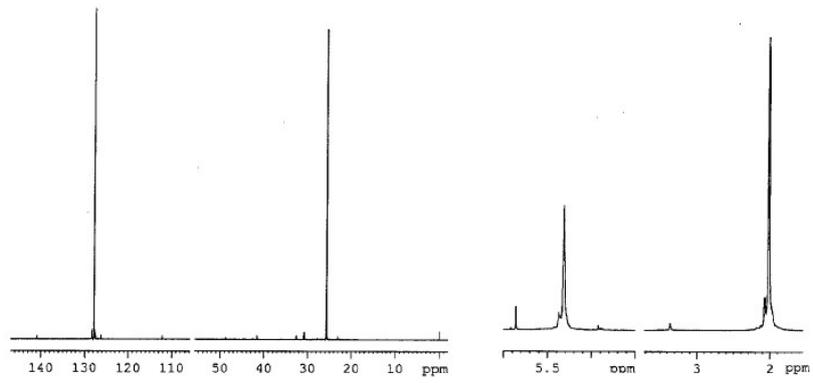


Figura 7

Espectro ^{13}C -RMN (a la izquierda) y espectro ^1H -RMN (a la derecha) del polibutadieno del Ejemplo 10

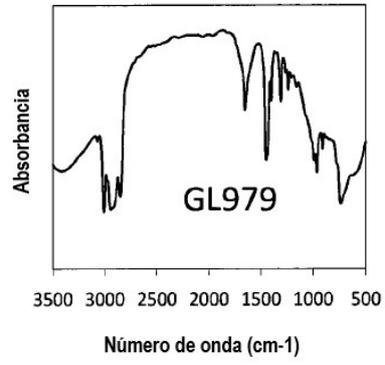
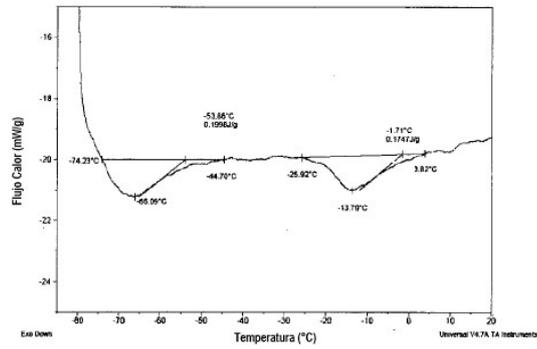
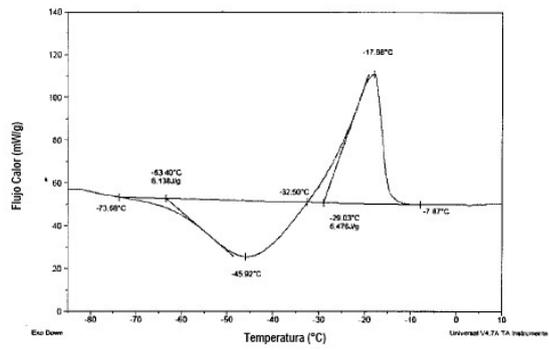


Figura 8

Espectro FT-IR del polibutadieno del Ejemplo 11 (GL929)



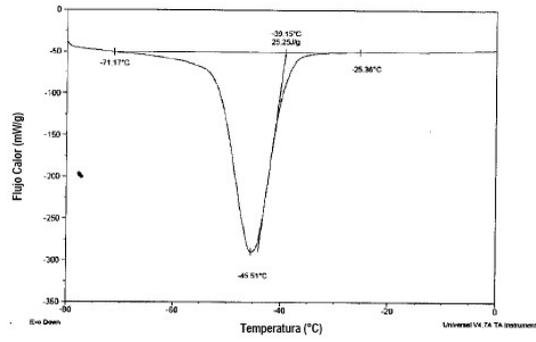
(A)



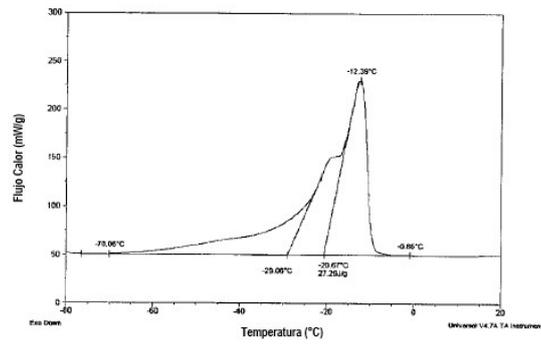
(B)

Figura 9

Diagramas DSC del polibutadieno del Ejemplo 11: (A) cristalización; (B) fusión



(A)



(B)

Figura 10

Diagramas DSC del polibutadieno del Ejemplo 12: (A) cristalización; (B) fusión