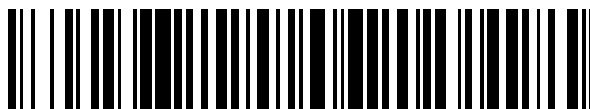


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 852**

51 Int. Cl.:

C08F 295/00 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 36/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2014 PCT/IB2014/065764**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15068094**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2014 E 14812612 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3066139**

54 Título: **Polibutadienos dibloque estereorregulares que tienen una estructura 1,4-cis/1,2 sindiotáctica por polimerización estereoespecífica**

30 Prioridad:

05.11.2013 IT MI20131828

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
20097 San Donato Milanese, Milán, IT**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 726 852 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

Polibutadienos dibloque estereorregulares que tienen una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica por polimerización estereoespecífica

La presente invención se refiere a un polibutadieno dibloque estereorregular que tiene una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica, que comprende someter 1,3 butadieno a polimerización estereoespecífica total o parcial en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas, y posteriormente añadir al menos una fosfina aromática monodentada y opcionalmente 1,3 butadieno, y continuar dicha polimerización estereoespecífica.

Dicho polibutadieno dibloque estereorregular se puede utilizar ventajosamente tanto en la industria del calzado (por ejemplo, en la producción de suelas para zapatos) como en la producción de neumáticos para vehículos a motor y/o camiones.

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

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

El polibutadieno 1,4-*cis* es un elastómero sintético que tiene generalmente un contenido de unidades 1,4-*cis* igual a 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) inferior a -100 °C, propiedades estas que son extremadamente similares a las del caucho natural, y cuyo uso principal se encuentra en la producción de neumáticos para vehículos a motor y/o camiones. En particular, en la producción de neumáticos se utiliza polibutadieno con alto contenido de unidades 1,4-*cis*.

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

Por ejemplo, el sistema catalítico bis-acetilacetato de cobalto/cloruro de dietilaluminio/agua [$\text{Co}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$], proporciona un polibutadieno que tiene un contenido de unidades 1,4-*cis* igual a aproximadamente 97%, y es el utilizado normalmente para la producción industrial de este polímero tal como se describe, por ejemplo, en Racanelli P. *et al.*, "European Polymer Journal" (1970), vol. 6, páginas 751-761. El sistema catalítico trisacetilacetato de cobalto/metilaluminoxano [$\text{Co}(\text{acac})_3/\text{MAO}$] también proporciona un polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-*cis* igual a aproximadamente 97%, tal como se describe, por ejemplo, en Ricci G. *et al.*, "Polymer Communication" (1991), vol. 32, páginas 514-517.

Por otra parte, el sistema catalítico trisacetilacetato de cobalto/trietilaluminio/agua [$\text{Co}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}$],

proporciona un polibutadieno que tiene una estructura mixta 1,4-*cis*/1,2 equibinaria tal como se describe, por ejemplo, en: Furukawa J. *et al.*, "Polymer Journal" (1971), vol. 2, páginas 371-378. No obstante, se utiliza este sistema catalítico, en presencia de disulfuro de carbono (CS₂), 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" (1983), vol. 21, páginas 1853-1860; Ashitaka H. *et al.*, "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), vol. 21, páginas 1951-1972; Ashitaka H. *et al.*, "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), vol. 21, páginas 1973-1988; Ashitaka H. *et al.*, "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), vol. 21, páginas 1989-1995.

Se puede obtener un sistema catalítico estereoespecífico extremadamente activo para preparar polibutadieno 1,2 sindiotáctico por la combinación del complejo de alilcobalto ($\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6$)($\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{13}$)Co descrito, por ejemplo, en Natta G. *et al.*, "Chemical Communications" (1967), número 24, páginas 1263-1265, con disulfuro de carbono (CS₂), tal como se describe, por ejemplo, en Ricci G. *et al.*, "Polymer Communication" (1988), vol. 29, páginas 305-307. Este complejo de alil-cobalto, solo, es capaz de dimerizar 1,3-butadieno a temperatura ambiente tal como se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. US 5.879.805, pero únicamente es capaz de proporcionar polibutadieno 1,2 sindiotáctico a baja temperatura (-30 °C) tal como se describe, por ejemplo, en Ricci G. *et al.*, "Polymer Communication" (1988), vol. 29, páginas 305-307.

También se pueden producir polibutadienos con una estructura 1,2 sindiotáctica o una estructura 1,4-*cis*/1,2 mixta, con las unidades 1,4-*cis* y 1,2 distribuidas al azar a lo largo de la cadena polimérica, empleando sistemas catalíticos obtenidos por la combinación de dicloruro de cobalto (CoCl₂) o de dibromuro de cobalto (CoBr₂) con compuestos orgánicos de aluminio (por ejemplo, compuestos alquílicos de aluminio o aluminóxanos), en presencia de fosfinas (por ejemplo, trifenilfosfina) tal como se describe, por ejemplo, en las siguientes patentes de EE. UU.: 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; o por Shiono T. *et al.*, en "Macromolecular Chemistry and Physics" (2002), vol. 203, páginas 1171-1177, "Applied Catalysis A: General" (2003), vol. 238, páginas 193-199, "Macromolecular Chemistry and Physics" (2003), vol. 204, páginas 2017-2022, "Macromolecules" (2009), vol. 42, páginas 7642-7643. La regiorregularidad y cristalinidad de los polibutadienos obtenidos con dichos sistemas catalíticos son mucho más bajas (por ejemplo, 80% - 90% de unidades 1,2, punto de fusión (T_m) en el intervalo de 75 °C a 90 °C) con relación a las de los polibutadienos obtenidos con el sistema catalítico descrito en Ricci G. *et al.* "Polymer Communication" (1988), vol. 29, páginas 305-307, indicado más arriba.

Se proporcionan detalles adicionales relativos a la polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos preformados de cobalto con diversas fosfinas, por ejemplo, en las patentes italianas IT 1.349.141, IT 1.349.142, IT 1.349.143, y en solicitud de patente internacional WO 2003/018649. El uso de distintas fosfinas se deriva del hecho de que es bien sabido que las propiedades estéricas y electrónicas de las fosfinas dependen en gran medida del tipo de sustituyentes sobre el átomo de fósforo, tal como se describe, por ejemplo, en: Dierkes P. *et al.* "Journal of Chemical Society, Dalton Transactions" (1999), páginas 1519-1530; van Leeuwen P. *et al.*, "Chemical Reviews" (2000), vol. 100, páginas 2741-2769; Freixa Z. *et al.*, "Dalton Transactions" (2003), páginas 1890-1901; Tolman C., "Chemical Reviews" (1977), vol. 77, páginas 313-348.

Los documentos relacionados con el uso de fosfinas indicados en lo que antecede muestran cómo el uso de complejos de cobalto con fosfina preformados, combinados con metilaluminoxano (MAO), puede permitir controlar la microestructura del polibutadieno, lo que permite obtener polibutadienos con diversas estructuras, dependiendo del tipo de fosfina coordinada con el átomo de cobalto.

La polimerización estereoespecífica de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas alifáticas monodentadas impedidas (p. ej., P'Bu₃, P'Pr₃, P'Bu₂Pr, P'Bu₂Me, P'Bu₂Cy, P'BuCy₂, PCy₃, PCyp₃, en donde P = fósforo, ^tBu = *terc.*-butilo, ⁱPr = *iso*-propilo, Cy = ciclohexilo y Cyp = ciclopentilo), proporciona polibutadienos con una estructura predominantemente 1,4-*cis*, mientras que se han obtenido polibutadienos con una estructura 1,4-*cis*/1,2 mixta utilizando sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas que tienen un menor impedimento estérico (p. ej., PCy₂H; P'Bu₂H; PET₃; PⁿPr₃, en donde P = fósforo, Cy = ciclohexilo, ^tBu = *terc.*-butilo, Et = etilo y ⁿPr = *n*-propilo), tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2003/1018649.

Se han obtenido polibutadienos con alto contenido ($\geq 96\%$) de unidades 1,4-*cis* con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas bidentadas [p. ej., CoCl₂[R₂P(CH₂)_nPR₂]/MAO, en donde Co = cobalto, Cl = cloro, R = metilo, etilo, fenilo, n = 1 o 2, P = fósforo y MAO = metilaluminoxano], con independencia del tipo de fosfina bidentada coordinada con el átomo de cobalto, tal como se describe, por ejemplo, en Ricci G. *et al.*, "Coordination Chemistry Reviews" (2010), vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. *et al.*, "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), compilado por Lucas J. Vidmar, Nova Science Publisher, Inc., EE. UU., páginas 39-81.

Por otra parte, los sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con ligandos seleccionados de fosfinas aromáticas [p. ej., CoCl₂(PRPh₂)₂/MAO (en donde Co = cobalto, Cl = cloro, P = fósforo, R = metilo, *n*-propilo, etilo, *iso*-propilo, ciclohexilo, Ph = fenilo, MAO = metilaluminoxano) han demostrado ser extremadamente activos para la

polimerización 1,2 de 1,3-butadieno, tal como se describe, por ejemplo, en las patentes italianas IT 1.349.142, IT 1.349.143. De hecho, empleando dichos sistemas catalíticos se han obtenido polibutadienos con una estructura esencialmente 1,2 (dentro de un intervalo de 70% a 90%), con un contenido variable de unidades 1,2 dependiendo del tipo de complejo y de las condiciones de polimerización. También se ha observado que la tacticidad de los polibutadienos obtenidos depende 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 contenido (es decir, porcentaje) de triadas sindiotácticas [(rr)%], determinado a través de los espectros de ^{13}C -RMN, se eleva cuando aumenta el impedimento estérico del grupo alquilo unido al átomo de fósforo.

Los polibutadienos 1,2 obtenidos con sistemas de cobalto poseedores de ligandos de fosfina menos impedidos estéricamente (p. ej., PMePh_2 ; PEtPh_2 ; P^nPrPh_2 , en donde P = fósforo, Me = metilo, Et = etilo, Ph = fenilo, ^nPr = *n*-propilo) han demostrado tener una baja cristalinidad y un contenido de triadas sindiotácticas [(rr)%] en el intervalo de 20% a 50%, mientras que los polibutadienos obtenidos con sistemas catalíticos que utilizan ligandos de fosfina con un impedimento estérico más alto (p. ej., 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) en el intervalo de 100 °C a 140 °C y con un contenido de triadas sindiotácticas [(rr)%] en el intervalo de 60 % a 80%, dependiendo de las condiciones de polimerización.

También se ha estudiado la polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas aromáticas de 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) tal como se describe, por ejemplo, en las patentes italianas IT 1.349.141, IT 1.349.142. Empleando estos sistemas catalíticos se han obtenido esencialmente polibutadienos 1,2, pero el índice de sindiotacticidad de los polímeros, en las mismas condiciones de polimerización, ha demostrado ser en general ligeramente más bajo que el de los polibutadienos 1,2 obtenidos con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con fosfinas aromáticas, de la fórmula $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ descrita más arriba: de hecho, el contenido de triadas sindiotácticas [(rr)%] está en el intervalo de 15% a 45%.

También se conocen en la técnica polímeros dibloque o tribloque simétricos o asimétricos, basados en butadieno, que difieren enormemente, sin embargo, del polibutadieno dibloque estereoespecífico objeto de la presente invención, tanto desde el punto de vista de la composición como del de la microestructura, y también por el método de producción. De hecho, los polímeros dibloque o tribloque conocidos en la técnica se obtienen esencialmente mediante reacciones de posmodificación (por ejemplo, injerto) de diversos homopolímeros, o mediante polimerización aniónica, utilizando litio-alquilos como reactivos, o mediante polimerización en emulsión, utilizando iniciadores radicálicos. Dichos polímeros dibloque o tribloque consisten a menudo en la unión de bloques de polibutadieno que tienen estructuras distintas (predominantemente, una estructura 1,4-*trans*, ya que esta es la estructura predominante en la polimerización aniónica o radicálica del butadieno) con bloques de poliisopreno, estireno o estireno-butadieno. En particular, debe señalarse que en un bloque de polibutadieno que tenga una estructura 1,4-*trans* los enlaces dobles se encuentran a lo largo de la cadena principal, mientras que en el bloque de polibutadieno que tenga una estructura 1,2 sindiotáctica del polibutadieno dibloque estereorregular objeto de la presente invención los enlaces dobles se encuentran fuera de la cadena principal.

Por ejemplo, se pueden encontrar detalles adicionales relativos a los polímeros dibloque o tribloque arriba mencionados, en: Szwarz M. *et al.*, "Journal of the American Chemical Society" (1956), vol. 78, párr. 2656; Hsieh H. L. *et al.*, "Anionic polymerization: principles and practical applications" (1996), 1.ª edición, Marcel Dekker, Nueva York; Lovell P. A. *et al.*, "Emulsion polymerization and emulsion polymers" (1997), Wiley New York; Xie H. *et al.*, "Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry" (1985), vol. 22 (10), páginas 1333-1346; Wang Y. *et al.*, "Journal of Applied Polymer Science" (2003), vol. 88, páginas 1049-1054.

También es bien sabido que, aunque las polimerizaciones aniónicas o radicálicas permiten controlar la composición (es decir, el porcentaje de comonómeros presentes) de los polímeros dibloque o tribloque obtenidos, no pueden ejercer un control adecuado sobre el tipo de estereorregularidad de los bloques (p. ej., en el caso del butadieno, la selectividad de 1,4-*cis* frente a 1,2 y frente a 1,4-*trans*), contrariamente a lo que sucede en la polimerización estereoespecífica.

Por ejemplo, Zhang X. *et al.*, en "Polymer" (2009), vol. 50, páginas 5427-5433, describen la síntesis y caracterización de polibutadienos tribloque que contienen un bloque de polibutadieno cristizable, con alto contenido de 1,4-*trans*. Dicha síntesis se llevó a cabo mediante la polimerización aniónica secuencial de butadieno en presencia de la sal de bario de di(etilenglicol)etiléter/tri-*iso*-butil-aluminio/dilitio (BaDEGEE/TIBA/DLi) como iniciador. Se analizaron los polibutadienos tribloque así obtenidos y mostraron la siguiente composición: 1,4-*trans* alto-*b*-1,4-*cis* bajo-*b*-1,4-*trans* alto (HTPB-*b*-LCPB-*b*-HTPB). Dichos polibutadienos tribloque consistían en un bloque elástico con bajo contenido de unidades 1,4-*cis* químicamente unido a bloques con alto contenido de unidades 1,4-*trans* cristalizables. La proporción entre los bloques (HTPB:LCPB:HTPB) era la siguiente: 25:50:25. Los polibutadienos tribloque HTPB-*b*-LCPB-*b*-HTPB obtenidos consistían en el bloque LCPB con un contenido de 1,4-*trans* igual a 52,5% y los bloques HTPB con un contenido de 1,4-*trans* en el intervalo de 55,9% a 85,8%. Estos valores indican claramente que la estereorregularidad de los bloques no es elevada. Los polibutadienos tribloque obtenidos mostraban una temperatura de transición vítrea (T_g) igual a aproximadamente -92 °C y, solamente en presencia de un contenido de 1,4-*trans* > 70%, una temperatura de cristalización (T_c) igual a aproximadamente -66 °C.

Análogamente, Zhang X. *et al.*, en "*Polymer Bulletin*" (2010), vol. 65, páginas 201-213, describen la síntesis y caracterización de copolímeros tribloque que contienen un bloque de polibutadieno con alto contenido de 1,4-*trans*, cristizable. Se sintetizaron diversos copolímeros tribloque que contenían un bloque de polibutadieno con alto contenido de 1,4-*trans*, cristizable, mediante la polimerización aniónica secuencial de 1,3-butadieno (Bd) con isopreno (Ip) o estireno (St), en presencia de la sal de bario de di(etilenglicol)etiléter/tri-*iso*-butil-aluminio/-dilitio (BaDEGEE/TIBA/DLi) como iniciador. Los resultados obtenidos del análisis de dichos copolímeros tribloque indicaron que los copolímeros poliisopreno 3,4 medio-*b*-polibutadieno 1,4-*trans* alto-*b*-poliisopreno 3,4 medio, y los copolímeros poliestireno-*b*-polibutadieno 1,4-*trans* alto-*b*-poliestireno tenían un bloque de polibutadieno con alto contenido de unidades 1,4-*trans* (contenido máximo igual a 83%), bloques de poliisopreno con un contenido medio de unidades 3,4 (contenido en el intervalo de 22% a 27%) y un contenido total unidades 1,4 (*cis* + *trans*) en el intervalo de 72% a 80%, mientras que los bloques de poliestireno resultaron ser atácticos. Estos copolímeros tenían una temperatura de transición vítrea (T_g) igual a aproximadamente -80 °C y un punto de fusión (T_m) igual a aproximadamente 3 °C.

Por lo tanto, de lo que se ha indicado en lo que antecede se puede deducir fácilmente que los diversos estudios realizados para mejorar o controlar la estereorregularidad de polímeros dibloque o tribloque basados en butadieno han resultado ser insatisfactorios.

Otro medio adoptado, nuevamente con el objetivo de mejorar o controlar la estereorregularidad de polímeros dibloque o tribloque basados en butadieno, ha sido el uso de catalizadores de coordinación basados en metales de transición.

A este respecto, por ejemplo Naga N. *et al.* en "*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*" (2003), vol. 41 (7), páginas 939-946, y la solicitud de patente europea EP 1.013.683, indican el uso del complejo catalítico $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ (en donde Cp = ciclopentadienilo, Ti = titanio, Cl = cloro, MAO = metilaluminoxano) como catalizador, para sintetizar copolímeros de bloque que contienen bloques de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y bloques de poliestireno con una estructura sindiotáctica. Sin embargo, tampoco en este caso se obtuvieron copolímeros de bloque, sino copolímeros con múltiples secuencias aleatorias, también debido a una pérdida en la naturaleza viva de la polimerización.

Ban H. T. *et al.*, en "*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*" (2005), vol. 43, páginas 1188-1195, utilizando el complejo catalítico $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{AlR}_3$ (en donde Cp = ciclopentadienilo, Ti = titanio, Me = metilo, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ = tris(pentafluorofenil)borano, AlR_3 = trialquilaluminio), y Caprio M. *et al.*, en "*Macromolecules*" (2002), vol. 35, páginas 9315-9322, utilizando un complejo catalítico similar, es decir, $\text{CpTiCl}_3/\text{Ti}(\text{OR}_4)/\text{MAO}$ (en donde Cp = ciclopentadienilo, Ti = titanio, Cl = cloro, R = alquilo, MAO = metilaluminoxano), obtuvieron, trabajando en condiciones de polimerización específicas, copolímeros multibloque que contenían bloques de poliestireno con una estructura sindiotáctica y bloques de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis*. Trabajando en condiciones drásticas, en particular a bajas temperaturas de polimerización (-20 °C para el bloque de poliestireno sindiotáctico y -40 °C para el bloque de polibutadieno 1,4-*cis*), con el fin de mantener la naturaleza viva de la polimerización, Ban H. T. *et al.* obtuvieron, con bajos rendimientos, un copolímero que tenía un bloque de poliestireno sindiotáctico (contenido de unidades sindiotácticas > 95%) y un bloque de polibutadieno 1,4-*cis* (contenido de unidades 1,4-*cis* $\cong$ 70%), que presentaba un punto de fusión (T_m) igual a 270 °C, atribuido al bloque de poliestireno sindiotáctico. Por otra parte, Caprio M. *et al.*, trabajando a una temperatura de polimerización en el intervalo de 25 °C a 70 °C, obtuvieron, con bajos rendimientos, un copolímero multibloque que tenía secuencias de poliestireno sindiotáctico, poliestireno amorfo y polibutadieno con una estructura predominantemente 1,4-*cis*. Sin embargo, utilizando los complejos catalíticos antes indicados el control de la composición del copolímero final fue deficiente, requiriendo, entre otras cosas, un fraccionamiento del producto obtenido al final de la polimerización para recuperar el copolímero de interés.

La patente de EE. UU. US 4.255.296 describe una composición que comprende un caucho de polibutadieno que contiene un polímero obtenido a través de la polimerización en bloque o polimerización con injerto de polibutadieno 1,4-*cis* con polibutadieno 1,2 sindiotáctico, cuya microestructura comprende un contenido de unidades 1,4-*cis* en el intervalo de 78% por peso a 93% en peso y un contenido de unidades 1,2 sindiotácticas en el intervalo de 6% en peso a 20% en peso, estando cristalizado al menos 40% en peso de dicho polibutadieno 1,2 sindiotáctico y teniendo una forma del tipo de fibra corta con un diámetro medio en el intervalo de 0,05 μm a 1 μm y una longitud media en el intervalo de 0,8 μm a 10 μm . Dado que la unión de los bloques no se llevó a cabo mediante síntesis, sino mediante reacción de posmodificación (es decir, polimerización con injerto) sobre el polibutadieno 1,4-*cis* y el polibutadieno 1,2, el polímero obtenido probablemente tiene múltiples puntos de unión: por lo tanto, dicho polímero es completamente diferente del polibutadieno dibloque objeto de la presente invención, que se obtiene mediante polimerización estereoespecífica y en donde los dos bloques, es decir, el bloque con una estructura 1,4-*cis* y el bloque con una estructura 1,2 sindiotáctica, están unidos entre sí por una única unión y no están interpenetrados.

La patente de EE. UU. US 3.817.968 describe un método para preparar polibutadieno 1,4-*cis*/1,2 equibinario, que comprende polimerizar butadieno a una temperatura en el intervalo de -80 °C a 100 °C, en una atmósfera inerte, en un medio no acuoso, en presencia de un catalizador obtenido por la reacción de:

(a) trialquilaluminio de la fórmula general:



en donde R representa un radical de hidrocarburo lineal que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y

(b) tricloruro de dialcoximolibdeno, de la fórmula:



en donde R' representa un radical de hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

siendo la relación molar (a)/(b) no inferior a 6. El polibutadieno así obtenido tiene bloques de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y bloques de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica distribuidos al azar a lo largo de la cadena polimérica, lo que significa que no están presentes bloques de polibutadieno amorfo con una estructura 1,4-*cis* ni bloques de polibutadieno cristalino con una estructura 1,2. Por lo tanto, también en este caso estos polímeros son completamente distintos del polibutadieno dibloque objeto de la presente invención, que se obtiene mediante polimerización estereoespecífica y en donde los dos bloques, es decir, el bloque con una estructura 1,4-*cis* y el bloque con una estructura 1,2 sindiotáctica, están unidos entre sí por una única unión y no están interpenetrados.

15 Como se ha especificado más arriba, al encontrarse el polibutadieno entre los polímeros de uso industrial más extendido, en particular para la producción de neumáticos, el estudio de nuevos polibutadienos sigue teniendo gran interés. En particular, presenta gran interés el estudio de un polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica que se pudiera utilizar ventajosamente tanto en la industria del calzado (por ejemplo, en la producción de suelas para zapatos) como en la producción de neumáticos para vehículos de motor y/o camiones.

Así pues, el solicitante ha considerado el problema de encontrar un polibutadieno dibloque estereorregular que tenga una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica. Más específicamente, el solicitante ha considerado el problema de encontrar un polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un bloque de polibutadieno que tenga una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno que tenga una estructura 1,2 sindiotáctica.

25 El solicitante también ha encontrado que la preparación de polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica se puede llevar a cabo ventajosamente a través de un procedimiento que comprende someter 1,3-butadieno a polimerización estereoespecífica total o parcial, en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas, y posteriormente añadir al menos una fosfina aromática monodentada y opcionalmente 1,3-butadieno, y continuar dicha polimerización estereoespecífica. En particular, el solicitante ha encontrado que el uso de dicho complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas permite obtener un polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* viva y que la posterior polimerización estereoespecífica del 1,3-butadieno residual, u opcionalmente añadido, en presencia de dicha fosfina aromática monodentada, es capaz de proporcionar el polibutadieno dibloque estereorregular antes mencionado. Además, el solicitante ha encontrado que dicho procedimiento, si se varía el tiempo de adición de dicha fosfina aromática monodentada o la cantidad de 1,3-butadieno, permite modular la longitud de los dos bloques (es decir, el bloque con una estructura 1,4-*cis* y el bloque con una estructura 1,2 sindiotáctica) en el polibutadieno dibloque estereorregular obtenido, dependiendo de las características del producto final que deba obtenerse. El solicitante también ha encontrado que dicho procedimiento, si se varía el tipo de fosfina aromática monodentada, permite modular la cristalinidad del bloque que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica [en concreto, modular el contenido de tríadas sindiotácticas [(*rr*)%]] y, en consecuencia, el punto de fusión (*T_m*), en el polibutadieno dibloque estereorregular obtenido, dependiendo de las características del producto final que se deba obtener.

45 Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a un polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica, que tiene la siguiente fórmula (I):



en donde:

- PB₁ corresponde al bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis*;
 - PB₂ corresponde al bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica;
- con un contenido de unidades 1,4-*trans* inferior a 3% molar.

Para el objetivo de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, la expresión "polibutadieno dibloque estereorregular" significa un polibutadieno en el cual solo están presentes dos bloques de polibutadieno, que tienen

una estructura diferente, es decir, una estructura 1,4-*cis* y una estructura 1,2 sindiotáctica, unidos entre sí a través de una única unión y no interpenetrados.

Para el objetivo de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, las definiciones de los intervalos numéricos siempre comprenden los extremos, salvo que se especifique otra cosa.

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

Según una realización preferida de la presente invención, dicho polibutadieno dibloque estereorregular tiene las siguientes características:

- 10 - en el análisis infrarrojo (FT-IR), bandas típicas de las unidades 1,4-*cis* y 1,2, centradas en 737 cm^{-1} y en 911 cm^{-1} , respectivamente;
- en el análisis de ^{13}C -RMN, señales características de las uniones entre el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 a 30,7 ppm, a 25,5 ppm y a 41,6 ppm.

- 15 El análisis infrarrojo (FT-IR) y el análisis ^{13}C -RMN se llevaron a cabo como se indica a continuación en el apartado "Métodos de análisis y caracterización".

Según otra realización preferida de la presente invención, en dicho polibutadieno dibloque estereorregular:

- 20 - el bloque que tiene una estructura 1,4-*cis* puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) menor que o igual a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en el intervalo de $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-113\text{ }^{\circ}\text{C}$, un punto de fusión (T_m) menor que o igual a $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en el intervalo de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y una temperatura de cristalización (T_c) menor que o igual a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en el intervalo de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- el bloque que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) menor que o igual a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en el intervalo de $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, un punto de fusión (T_m) mayor que o igual a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en el intervalo de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, y una temperatura de cristalización (T_c) mayor que o igual a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente en el intervalo de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 25 Debe señalarse que el amplio intervalo dentro del cual varían el punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) del bloque que tiene una estructura 1,2, puede atribuirse a los distintos contenidos de tríadas sindiotácticas [(*rr*)%], que dependen del tipo de fosfina utilizada en la polimerización [es decir, el grado de estereorregularidad, en concreto el contenido de tríadas sindiotácticas [(*rr*)%] se eleva al aumentar el impedimento estérico de la fosfina aromática utilizada].

- 30 Dicha temperatura de transición vítrea (T_g), dicho punto de fusión (T_m) y dicha temperatura de cristalización (T_c), se determinaron mediante análisis térmico por DSC (calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés) que se llevó a cabo como se indica más adelante en el apartado "Métodos de análisis y caracterización".

- 35 Según otra realización preferida de la presente invención, dicho polibutadieno dibloque estereorregular puede tener un índice de polidispersión (PDI, por sus siglas en inglés) correspondiente a una relación M_w/M_n (M_w = peso molecular medio en peso; M_n = peso molecular medio en número) en el intervalo de 1,9 a 2,2.

Dicho índice de polidispersión (PDI) se determinó por medio de GPC (cromatografía de permeación de gel, por sus siglas en inglés), que se llevó a cabo como se indica más adelante en el apartado "Métodos de análisis y caracterización".

- 40 Debe señalarse que la presencia de un pico estrecho y monomodal, es decir, de un índice de polidispersión (PDI) en el intervalo de 1,9 a 2,2, indica la presencia de una especie polimérica homogénea, excluyendo al mismo tiempo la presencia de dos homopolímeros diferentes (es decir, homopolímeros con una estructura 1,4-*cis* y 1,2).

- 45 También debe señalarse que las fracciones aisladas (es decir, el extracto soluble en éter y el residuo insoluble en éter) obtenidas sometiendo el polibutadieno dibloque estereorregular de la presente invención a extracción en continuo con éter dietílico en el punto de ebullición, durante 4 horas, tienen siempre una composición/estructura completamente análoga a la del polímero de partida "naciente".

Cuando se somete a microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) el polibutadieno dibloque estereorregular objeto de la presente invención, muestra dos dominios claramente distintos relacionados con el bloque que tiene una estructura 1,4-*cis* y con el bloque que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica y, en particular, una distribución homogénea de dichos dominios como se muestra en las Figuras 19 y 20 que se exponen más adelante.

- 50 Dicha microscopía de fuerza atómica (AFM) se llevó a cabo como se indica más adelante en el apartado "Métodos de análisis y caracterización".

Además, cuando se somete a análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) el polibutadieno dibloque estereorregular objeto de la presente invención, muestra un valor de módulo elástico (G') mayor que el de polibutadienos comerciales (esto es, Europrene NEOCIS® BR 40 de Versalis Spa), como se muestra en la Figura 15 proporcionada más adelante.

- 5 Dicho análisis mecánico dinámico (DMA) se llevó a cabo como se indica más adelante en el apartado "Métodos de análisis y caracterización".

Según una realización preferida de la presente invención, en dicho polibutadieno dibloque estereorregular, el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* es amorfo, a temperatura ambiente y en condiciones de reposo (es decir, no sometido a tensión), y puede tener un contenido de 1,4-*cis* mayor que o igual a 96% molar, preferiblemente en el intervalo de 97% molar a 99% molar, con respecto a la cantidad molar total de unidades de butadieno presentes en dicho bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis*.

Debe señalarse que en dicho bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis*, el complemento hasta 100, es decir, un contenido menor que o igual a 4% molar, preferiblemente en el intervalo de 1% molar a 3% molar, puede estar constituido por una estructura 1,2 o, si está presente, una estructura 1,4-*trans* en las cantidades arriba indicadas.

En el polibutadieno dibloque estereorregular objeto de la presente invención, el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica puede tener un grado variable de cristalinidad, dependiendo del contenido de tríadas sindiotácticas $[(rr)\%]$, es decir, del tipo de fosfina aromática monodentada utilizado: en particular, el grado de cristalinidad se eleva cuando aumenta el contenido de tríadas sindiotácticas $[(rr)\%]$. Dicho contenido de tríadas sindiotácticas $[(rr)\%]$ es preferiblemente mayor que o igual a 15%, preferiblemente en el intervalo de 60% a 80%.

Debe señalarse que en el polibutadieno dibloque estereorregular objeto de la presente invención, también cuando el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 se caracteriza por un bajo contenido de tríadas sindiotácticas $[(rr)\%]$ (es decir, un contenido en el intervalo de 15% a 20%) y, por lo tanto, demuestra ser de baja cristalinidad, tendencialmente amorfo, el contenido de unidades 1,2 siempre permanece mayor que o igual a 80%.

- 25 El contenido de tríadas sindiotácticas $[(rr)\%]$ se determinó mediante análisis de espectroscopía de ^{13}C -RMN, que se llevó a cabo como se indica más adelante en el apartado "Métodos de análisis y caracterización".

Según una realización preferida de la presente invención, en dicho polibutadieno dibloque estereorregular la relación molar 1,4-*cis*/1,2 puede variar de 15:85 a 80:20, preferiblemente de 25:75 a 70:30.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho polibutadieno dibloque estereorregular puede tener un peso molecular medio en peso (M_w) en el intervalo de 100.000 g/mol a 800.000 g/mol, preferiblemente de 150.000 g/mol a 600.000 g/mol.

Los análisis y la caracterización a los que se ha sometido el polibutadieno dibloque estereorregular objeto de la presente invención, muestran que puede tener las siguientes características:

- 35 - el bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro), cuando está presente en forma cristalina, en condiciones en las que el polibutadieno con estructura 1,4-*cis* es amorfo (bloque blando), es decir, a temperatura ambiente y en condiciones de reposo, puede actuar como un relleno duro (véase la Figura 15 que proporciona una comparación con las tendencias teóricas previstas por las leyes de Guth-Gold y de Thomas como se describe, por ejemplo, en Eggers E. *et al.*, "Rubber Chemistry and Technology" (1996), vol. 69, n.º 2, páginas 253-265, y las referencias allí indicadas);
- 40 - en el análisis mecánico dinámico (DMA) a alta temperatura, en particular a 130 °C, el polibutadieno dibloque estereorregular muestra un comportamiento típico de sistemas ramificados, que se caracteriza por la separación de fases entre el bloque duro y el bloque blando; de hecho, en la separación de fases a alta temperatura, el bloque con una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro) actúa principalmente como punto de ramificación, en particular cuando está presente en un porcentaje minoritario, siempre que la temperatura permanezca más baja que la temperatura de orden-desorden (ODT, por sus siglas en inglés) del polibutadieno dibloque estereorregular; además, la presencia de separación de fases a una temperatura inferior a la temperatura de orden-desorden (ODT) y, aún más, a una temperatura inferior al punto de fusión (T_m) del bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro), proporciona al polibutadieno dibloque estereorregular las propiedades típicas de un elastómero termoplástico [se debe hacer referencia, a este respecto, a lo que se describe, por ejemplo, en: "Thermoplastic Elastomers" (2004), 3.ª edición, compilado por Holden, G., Kricheldorf, H. R. y Quirk, R. P., Hanser Publishers, Munich; I. W. Hamley, "The Physics of Block Copolymers" (1998), Hamley I. W., Oxford University Press], de manera particularmente evidente cuando el bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* (bloque blando) está presente en un porcentaje superior;
- 55 - en el análisis mecánico dinámico (DMA) a baja temperatura, es decir, a una temperatura inferior al punto de fusión (T_m) del bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro), el

polibutadieno dibloque estereorregular muestra un valor del módulo elástico (G') mucho mayor con respecto a polibutadienos comerciales con un alto contenido de 1,4-*cis* (véase la Figura 15) debido principalmente a la dureza del bloque de polibutadieno con estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro), presente en forma cristalina.

5 Se debe señalar asimismo que el polibutadieno dibloque estereorregular objeto de la presente invención presenta numerosas diferencias con respecto a ambos polibutadienos comerciales con alto contenido de estructura 1,4-*cis*, y también los homopolímeros de referencia obtenidos como se describe en los siguientes ejemplos, tales como, por ejemplo:

10 - la respuesta al análisis mecánico dinámico (DMA) del polibutadieno dibloque estereorregular se vuelve cada vez más compleja desde un punto de vista termorreológico (p. ej., fallo de la superposición tiempo-temperatura al aumentar el porcentaje del bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro) presente en dicho polibutadieno dibloque estereorregular (como se muestra en los diagramas de Van Gorp-Palmen de diversos polibutadienos), debido a la transición de fase (transición de primer orden) de dicho bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro); dicha transición de fase permite que
15 las características dinámico-mecánicas del polibutadieno dibloque estereorregular varíen considerablemente cuando cambia la temperatura, lo que permite regularlos con vistas a la aplicación final; además, dicha transición de fase se puede regular y, por consiguiente, también la complejidad desde un punto de vista termorreológico de dicho polibutadieno dibloque estereorregular y sus comportamientos mecánicos en general, no solamente regulando la estereorregularidad del bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (es decir, variando el contenido de tríadas sindiotácticas [(rr)%]), sino también regulando tanto el peso molecular de dicho bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro) como el porcentaje de bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro) presente en dicho polibutadieno dibloque estereorregular [se pueden encontrar detalles adicionales relativos a estos diagramas, por ejemplo, en: Van Gorp M. *et al.*, "Rheological Bulletin" (1998), vol. 67, páginas 5-8; Trinckle S. *et al.*, "Rheological Acta" (2001), vol. 40, páginas 322-328; Trinckle S. *et al.*, "Rheological Acta" (2002), vol. 41, páginas 103-113];

20 - la posibilidad, en el polibutadieno dibloque estereorregular, de reticular selectivamente (por ejemplo, en presencia de peróxidos y/o azufre y, opcionalmente, agentes adyuvantes), solamente uno de los dos bloques, en particular el bloque de polibutadieno con estructura 1,4-*cis* (bloque blando), mezclando los ingredientes reticulantes con el polibutadieno dibloque estereorregular a una temperatura inferior al punto de fusión (T_m) del bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro), con el fin de reducir o incluso evitar la dispersión de dichos ingredientes en el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro);

35 la posibilidad de incrementar, con respecto a un homopolímero que tenga una estructura 1,4-*cis*, la tendencia del bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* (bloque blando) a cristalizar, también a temperaturas más altas que el punto de fusión (T_m) de dicho bloque en condiciones de reposo, bajo la acción de una deformación o tensión impuesta desde el exterior; gracias a la presencia del bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro), que actúa como punto de ramificación y, en consecuencia, incrementa la memoria viscoelástica del polibutadieno dibloque estereorregular (en relación con el efecto positivo de la memoria viscoelástica sobre la cristalización inducida por deformación se debe hacer referencia, por ejemplo, a Coppola S. *et al.*, "Macromolecules" (2001), vol. 34, páginas 5030-5036); esta posibilidad puede permitir utilizar el polibutadieno dibloque estereorregular en mezclas elastoméricas, en particular en mezclas elastoméricas para paredes laterales de neumáticos, preferiblemente en presencia de polibutadieno 1,4-*cis* y/o de caucho natural (de hecho, se conoce en la bibliografía, tal como describen, por ejemplo, Santangelo P. G. *et al.* en "Rubber Chemistry & Technology" (2003), vol. 76, n.º 4, páginas 892-898, que los cauchos que tienen la posibilidad de cristalizar debido a una deformación y/o una tensión impuestas desde el exterior, contribuyen positivamente a la resistencia a la fatiga de mezclas elastoméricas).

40 También debe señalarse que, a diferencia de lo que ocurre en el caso de, por ejemplo, copolímeros de poliestireno-polidieno conocidos en la técnica, en donde el bloque de poliestireno no se puede reticular en presencia de exclusivamente azufre como agente reticulante, debido a la ausencia de enlaces dobles residuales aislados, en el polibutadieno dibloque estereorregular objeto de la presente invención ambos bloques, es decir, tanto el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica (bloque duro) como el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* (bloque blando), pueden reticularse (por ejemplo, en presencia de peróxidos y/o azufre y, opcionalmente, agentes adyuvantes), trabajando conforme a procedimientos conocidos en la bibliografía para reticular polímeros diénicos (a este respecto, se debe hacer referencia a lo descrito, por ejemplo, en: "Science and Technology of Rubber" (2005), compilado por Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., 3.ª edición, Elsevier; "Rubber Technology" (1987), compilado por Morton M., 3.ª edición, Van Nostrand Reinhold; "Rubber Compounding - Chemistry and Applications" (2004), compilado por Rodgers B., Marcel Dekker; ASTM D3189; ASTM D3186; ISO 2476:2009, y actualizaciones posteriores).

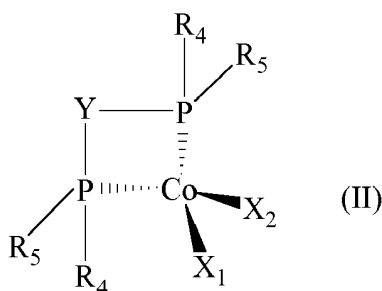
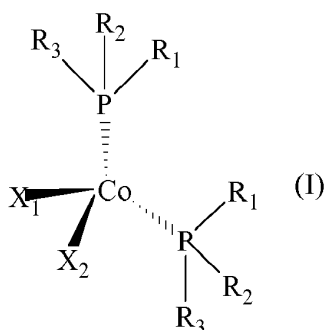
60 Como ya se ha indicado más arriba, la presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar un polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y

un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento para preparar un polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica, que comprende:

- 5 - someter 1,3-butadieno a polimerización estereoespecífica total o parcial en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o bidentadas, para obtener polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* viva;
- añadir al menos una fosfina aromática monodentada y opcionalmente 1,3-butadieno, y continuar dicha polimerización estereoespecífica, para obtener dicho polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un
- 10 bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas se puede seleccionar de complejos de cobalto que tienen la fórmula general (I) o (II):



en donde:

- 20 - R_1 y R_2 , iguales o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_{15} , grupos cicloalquilo C_3-C_{30} , preferiblemente C_4-C_{15} , más preferiblemente se seleccionan de *iso*-propilo, *terc*-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo;
- R_3 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_{15} , grupos cicloalquilo C_3-C_{30} , preferiblemente C_4-C_{15} , más preferiblemente se selecciona de metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo;
- 25 - R_4 y R_5 , iguales o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_{15} , grupos cicloalquilo C_3-C_{30} , preferiblemente C_4-C_{15} , grupos arilo C_6-C_{30} , preferiblemente C_6-C_{15} , más preferiblemente se seleccionan de metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo;
- Y representa un grupo divalente $-(CH_2)_n-$, en donde n es un entero en el intervalo de 1 a 5; o un grupo divalente $-NR_6-$ en donde R_6 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, preferiblemente C_1-C_{15} , más preferiblemente es un átomo de hidrógeno; o un grupo
- 30 divalente $-(CH_2)_m-R'-(CH_2)_m-$ en donde R' representa un grupo arilo opcionalmente sustituido, preferiblemente un grupo fenilo opcionalmente sustituido, y m es 0, 1 o 2;
- X_1 y X_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro; o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_{15} , preferiblemente grupos metilo, etilo, $-OCOR_7$ o grupos $-OR_7$, en donde R_7 se selecciona de grupos alquilo
- 35 C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_{15} , preferiblemente metilo, etilo.

En los siguientes documentos, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia, se pueden encontrar detalles adicionales relativos a dicho complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), junto con su preparación: solicitud de patente internacional WO 2003/018649; patentes italianas IT 1.349.143, IT 1.349.142, IT 1.349.141; Ricci G. *et al.*, "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2005), vol. 226, páginas 235-241; Ricci G. *et al.*, "Macromolecules" (2005), vol. 38, páginas 1064-1070; Ricci G. *et al.*, "Journal of Organometallic Chemistry" (2005), vol. 690, páginas 1845-1854; Ricci G. *et al.*, "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), compilado por K. Yamamoto, Nova Science Publisher, Inc., EE. UU., páginas 1-36; Ricci G. *et al.*, "Coordination Chemistry Reviews" (2010), vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. *et al.*, "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), compilado por Lucas J. Vidmar, Nova Science Publisher, Inc., EE. UU., páginas 39-81; Ricci G. *et al.*, "Phosphorus: Properties, Health effects and the Environment" (2012), compilado por Ming Yue Chen y Da-Xia Yang, Nova Science Publisher, Inc., EE. UU., páginas 53-94.

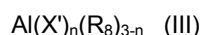
Se debe considerar que el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) se presenta, de acuerdo con la presente invención, en cualquier forma física tal como, por ejemplo, forma sólida aislada y purificada, forma solvatada con un disolvente adecuado, o forma soportada sobre sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, preferiblemente con forma física granular o en polvo.

También debe señalarse que, de acuerdo con la presente invención, dicho complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) puede prepararse *in situ*, es decir directamente en el entorno de polimerización. A este respecto, dicho complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) se puede preparar introduciendo por separado el ligando (obtenido tal como se describe, por ejemplo, en los ejemplos que siguen), el compuesto que contiene cobalto [por ejemplo, dicloruro de cobalto (CoCl_2)] y el 1,3-butadieno preseleccionado para ser polimerizado, trabajando en las condiciones en las que se lleva a cabo la polimerización.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho sistema catalítico puede comprender al menos un cocatalizador seleccionado de compuestos orgánicos de un elemento M' distinto de 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, zinc, magnesio, galio, estaño, incluso más preferiblemente de aluminio, boro.

La formación del sistema catalítico que comprende el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) y el cocatalizador, se lleva a cabo generalmente y de manera preferible en un medio líquido inerte, más preferiblemente en un disolvente de hidrocarburo. La elección del complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) y del cocatalizador, así como del método particular utilizado, puede variar dependiendo de las estructuras moleculares y del resultado deseado.

Según una realización preferida adicional de la presente invención, dicho cocatalizador se puede seleccionar de alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (III):



en donde X' representa un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; R_8 se selecciona de grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos sustituidos opcionalmente con uno o más átomos de silicio o de germanio; y n es un entero en el intervalo de 0 a 2.

Según otra realización preferida de la presente invención, dicho cocatalizador se puede seleccionar de compuestos organooxigenados de un elemento M' distinto de carbono que pertenece a los grupos 13 o 14 de la Tabla periódica de los elementos, preferiblemente compuestos organooxigenados de aluminio, galio, estaño. Dichos compuestos organooxigenados se pueden definir como compuestos orgánicos de M', en donde este último está unido a al menos un átomo de oxígeno y a al menos un grupo orgánico consistente 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 cocatalizador se puede seleccionar de compuestos organometálicos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' distinto de carbono, capaz de reaccionar con el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), extrayendo del mismo un anión mono o polivalente para formar, por un lado, al menos un compuesto neutro, y por otro lado, un compuesto iónico consistente 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 está deslocalizada sobre una estructura multicéntrica.

Cabe señalar que, para el objetivo de la presente invención y de las reivindicaciones que siguen, la expresión "Tabla periódica de los elementos" se refiere a la versión IUPAC de la "Periodic Table of the Elements", de fecha 22 de junio de 2007, expuesta en el siguiente sitio web de Internet www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC

Periodic Table-1Jun12.pdf.

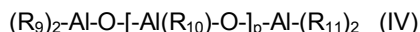
Para el objetivo de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, la expresión "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura en el intervalo de 20°C a 25°C.

Son ejemplos específicos de alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (III) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención: trimetilaluminio, tri(2,3,3-trimetilbutil)aluminio, tri(2,3-dimetilhexil)aluminio, tri(2,3-dimetilbutil)aluminio, tri(2,3-dimetilpentil)aluminio, tri(2,3-dimetilheptil)aluminio, tri(2-metil-3-etilpentil)aluminio, tri(2-metil-3-etilhexil)aluminio, tri(2-metil-3-etilheptil)aluminio, tri(2-metil-3-propilhexil)aluminio, trietilaluminio, tri(2-etil-3-metilbutil)aluminio, tri(2-etil-3-metilpentil)aluminio, tri(2,3-dietilpentil)aluminio, tri-*n*-propilaluminio, tri-*iso*-propilaluminio, tri(2-propil-3-metilbutil)aluminio, tri(2-*iso*-propil-3-metilbutil)aluminio, tri-*n*-butilaluminio, tri-*iso*-butilaluminio (TIBA), tri-*terc*.-butilaluminio, tri(2-*iso*-butil-3-metilpentil)aluminio, tri(2,3,3-trimetilpentil)aluminio, tri(2,3,3-trimetilhexil)aluminio, tri(2-etil-3,3-dimetilbutil)aluminio, tri(2-etil-3,3-dimetilpentil)aluminio, tri(2-*iso*-propil-3,3-dimetilbutil)aluminio, tri(2-trimetilsililpropil)aluminio, tri-2-metil-3-fenilbutilaluminio, tri(2-etil-3-fenilbutil)aluminio, tri(2,3-dimetil-3-fenilbutil)aluminio, tri(2-fenilpropil)aluminio, tri[2-(4-fluorofenil)propil]aluminio, tri[2-(4-clorofenil)propil]aluminio, tri[2-(3-*iso*-propilfeniltri(2-fenilbutil)]aluminio, tri(3-metil-2-fenilbutil)aluminio, tri(2-fenilpentil)aluminio, tri[2-(pentafluorofenil)propil]aluminio, tri(2,2-difeniletil)aluminio, tri(2-fenilmetilpropil)aluminio, tri(2,2-difenilpropil)aluminio, trihexilaluminio, triciclohexilaluminio, trioctilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-*n*-propilaluminio, hidruro de di-*n*-butilaluminio, hidruro de di-*iso*-butilaluminio (DIBAH), hidruro de dihexilaluminio, hidruro de di-*iso*-hexilaluminio, hidruro de dioctilaluminio, hidruro de di-*iso*-octilaluminio, dihidruro de etilaluminio, dihidruro de *n*-propilaluminio, dihidruro de *iso*-butilaluminio, cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de monoetilaluminio (EADC), cloruro de dimetilaluminio, cloruro de di-*iso*-butilaluminio, dicloruro de *iso*-butilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio (EASC), y también los compuestos correspondientes en los que uno de los sustituyentes de hidrocarburo ha sido sustituido por un átomo de hidrógeno y aquellos en los que uno o dos de los sustituyentes de hidrocarburo están sustituidos con un grupo *iso*-butilo. Se prefieren particularmente cloruro de dietilaluminio (DEAC), dicloruro de monoetilaluminio (EADC), sesquicloruro de etilaluminio (EASC).

Cuando se emplean para la formación de un sistema de polimerización catalítica de acuerdo con la presente invención, preferiblemente se pueden poner en contacto los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (III) con un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) en proporciones tales que la relación molar entre el cobalto presente en el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) y el aluminio presente en los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (III) puede variar de 5 a 5.000, preferiblemente en el intervalo de 10 a 1.000. La secuencia con la que se ponen en contacto entre sí el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) y el alquilo de aluminio que tiene la fórmula general (III) no es particularmente crítica.

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

Según una realización particularmente preferida de la presente invención, dichos compuestos organooxigenados se pueden seleccionar de aluminóxanos que tienen la fórmula general (IV):



en donde R_9 , R_{10} y R_{11} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos sustituidos opcionalmente con uno o más átomos de silicio o de germanio; y p es un entero en el intervalo de 0 a 1.000.

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

Dichos aluminóxanos, y en particular el metilaluminóxano (MAO), son compuestos que se pueden obtener mediante procesos conocidos de la química organometálica tales como, por ejemplo, mediante la adición de trimetilaluminio a una suspensión de hidrato de sulfato de aluminio en hexano.

Cuando se emplean para formar un sistema de polimerización catalítica de acuerdo con la presente invención, preferiblemente se pueden poner en contacto los aluminóxanos que tienen la fórmula general (IV) con un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), en proporciones tales que la relación molar entre el aluminio (Al) presente en el aluminóxano que tiene la fórmula general (IV) y el cobalto presente en el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I)

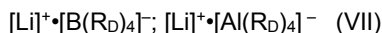
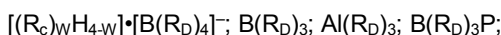
o (II) se sitúa en el intervalo de 10 a 10.000, preferiblemente en el intervalo de 100 a 5.000. La secuencia con la que se ponen en contacto entre sí el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) y el aluminóxano que tiene la fórmula general (IV) no es particularmente crítica.

- 5 Además de los aluminóxanos preferidos precedentes que tienen la fórmula general (IV), la definición del compuesto de acuerdo con la presente invención también puede incluir galóxanos, en donde está presente galio en la fórmula general (IV) en sustitución de aluminio, y estannóxanos, en donde está presente estaño en la fórmula general (IV) en sustitución del aluminio, cuyo uso como cocatalizadores en la polimerización de olefinas en presencia de complejos de metaloceno es conocido. En las patentes de EE. UU. US 5.128.295 y US 5.258.475, por ejemplo, se pueden encontrar detalles adicionales relacionados con dichos galóxanos y estannóxanos.

10 Son ejemplos específicos de aluminóxanos que tienen la fórmula general (IV), que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención: metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, *n*-butil-aluminóxano, tetra-*iso*-butilaluminóxano (TIBAO), *terc.*-butilaluminóxano, tetra(2,4,4-trimetilpentil)aluminóxano (TIOAO), tetra(2,3-dimetilbutil)aluminóxano (TDMBAO), tetra(2,3,3-trimetilbutil)aluminóxano (TTMBAO). Se prefiere particularmente metilaluminóxano (MAO).

15 En la solicitud de patente internacional WO 2011/061151 se pueden encontrar más detalles sobre los aluminóxanos que tienen la fórmula general (IV).

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



- 25 en donde *w* es un entero en el intervalo de 0 a 3, cada grupo R_C representa, de manera independiente, un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R_D representa, de manera independiente, un grupo arilo parcial o totalmente, preferiblemente totalmente, fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, P representa un radical pirrol, opcionalmente sustituido.

30 Cuando se emplean para formar un sistema de polimerización catalítica de acuerdo con la presente invención, preferiblemente se pueden poner en contacto los compuestos o mezclas de compuestos que tienen fórmulas generales (V), (VI) o (VII), con un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), en proporciones tales que la relación molar entre el metal (M') presente en los compuestos o mezclas de compuestos que tienen fórmulas generales (V), (VI) o (VII), y el cobalto presente en el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), se sitúa en el intervalo de 0,1 a 15, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 10, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 6. La secuencia con la que se ponen en contacto entre sí el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) y el compuesto o mezclas de compuestos que tienen fórmulas generales (V), (VI) o (VII) no es particularmente crítica.

40 Dichos compuestos o mezclas de compuestos que tienen fórmulas generales (V), (VI) o (VII), especialmente cuando X_1 y X_2 en las fórmulas generales (I) o (II) son distintos de alquilo, deben emplearse en combinación con un aluminóxano que tenga la fórmula general (IV) tal como, por ejemplo, metilaluminóxano (MAO) o, preferiblemente, con un alquilo de aluminio que tenga la fórmula general (III), más preferiblemente un trialquilaluminio que tenga de 1 a 8 átomos de carbono en cada resto de alquilo tal como, por ejemplo, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-*iso*-butilaluminio (TIBA).

45 En la lista siguiente, que sin embargo no limita en modo alguno el alcance general de la presente invención, se esquematizan cualitativamente ejemplos de métodos generalmente utilizados para formar un sistema de polimerización catalítica de acuerdo con la presente invención, cuando se emplean compuestos o mezclas de compuestos que tienen las fórmulas generales (V), (VI) o (VII):

- 50 (m_1) contacto de un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), en donde al menos una de X_1 y X_2 es un grupo alquilo, con al menos un compuesto o mezclas de compuestos que tienen las fórmulas generales (V), (VI) o (VII), cuyo catión es capaz de reaccionar con dicho grupo alquilo para formar un compuesto neutro, y cuyo anión es voluminoso, no coordinante y capaz de deslocalizar la carga negativa;

(m₂) reacción de un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tienen la fórmula general (I) o (II), con al menos un alquilo de aluminio que tiene la fórmula general (III), preferiblemente un triálquilo de aluminio, empleado en un exceso molar de 10/1 a 300/1, seguido de reacción con un ácido de Lewis fuerte seleccionado de compuestos o mezclas de compuestos que tienen las fórmulas generales (V), (VI) o (VII), tales como, por ejemplo, tris(pentafluorofenil)boro, en una cantidad casi estequiométrica o en ligero exceso con respecto al cobalto (Co);

(m₃) contacto y reacción de un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), con un exceso molar de 10/1 a 1.000/1, preferiblemente de 100/1 a 500/1, de al menos un triálquilo de aluminio o de un haluro de alquilaluminio representado por la fórmula $\text{AlR}^{\text{m}}_3\text{Z}_{3-\text{m}}$ en donde R^m es un grupo alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, o una mezcla de los mismos, Z es un halógeno, preferiblemente cloro o bromo, y m es un número decimal en el intervalo de 1 a 3, seguido de adición, a la composición así obtenida, de al menos un compuesto o mezcla de compuestos que tienen fórmulas generales (V), (VI) o (VII), en cantidades tales que la proporción entre dicho compuesto o mezcla de compuestos que tienen fórmulas generales (V), (VI) o (VII), o el aluminio de dicho compuesto o mezcla de los compuestos que tienen fórmulas generales (V), (VI) o (VII), y el cobalto del complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene fórmula general (I) o (II), se sitúa en el intervalo de 0,1 y 15, preferiblemente de 1 a 6.

En las siguientes publicaciones, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia, se describen, aunque con referencia a la formación de complejos de metaloceno iónico, ejemplos de compuestos o mezclas de compuestos que tienen fórmulas generales (V), (VI) o (VII), capaces de producir un sistema catalítico iónico por reacción con un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene fórmula general (I) o (II) de acuerdo con la presente invención:

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

Son ejemplos específicos de compuestos o mezclas de compuestos que tienen fórmulas generales (V), (VI) o (VII), particularmente útiles para el objetivo de la presente invención: tributilamonio-tetraquispentafluorofenil-borato, tributilamonio-tetraquispentafluorofenil-aluminato, tributilamonio-tetraquis[(3,5-di(trifluorofenil))-borato, tributilamonio-tetraquis(4-fluorofenil)-borato, N,N-dimetilbencilamonio-tetraquispentafluorofenil-borato, N,N-dimetilhexilamonio-tetraquispentafluorofenil-borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(pentafluorofenil)-borato, N,N-dimetilanilinio-tetraquis(pentafluorofenil)-aluminato, di(propil)amonio-tetraquis(pentafluorofenil)-borato, di(ciclohexil)amonio-tetraquis(pentafluorofenil)-borato, trifenilcarbenio-tetraquis(pentafluorofenil)-borato, trifenilcarbenio-tetraquis(pentafluorofenil)-aluminato, tris(pentafluorofenil)boro, tris(pentafluorofenil)aluminio o mezclas de los mismos. Se prefieren tetraquispentafluorofenil-boratos.

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

Opcionalmente se pueden añadir otros aditivos o componentes al sistema catalítico precedente para adaptarlo con el fin de cumplir requisitos prácticos específicos. Por tanto, los sistemas catalíticos así obtenidos deben considerarse 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 precedente 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 ha especificado más arriba, este sistema catalítico se puede preparar conforme a métodos conocidos en la técnica.

Por ejemplo, se puede preparar este sistema catalítico por separado (preformarlo) e introducirlo posteriormente en el entorno de polimerización. A este respecto, se puede preparar este sistema catalítico haciendo reaccionar al menos un complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) con al menos un cocatalizador, opcionalmente en presencia de otros aditivos o componentes seleccionados de los arriba enumerados, en presencia de un disolvente tal como, por ejemplo, tolueno, heptano, a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 60 °C, durante un tiempo en el intervalo de 10 segundos a 10 horas, preferiblemente en el intervalo de 30 segundos a 5 horas. Se pueden encontrar más detalles sobre la preparación de dicho sistema catalítico en los ejemplos que se proporcionan a continuación.

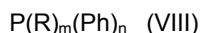
Como alternativa, este sistema catalítico se puede preparar *in situ*, es decir, directamente en el entorno de polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico se puede preparar introduciendo por separado el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), el cocatalizador y el 1,3-butadieno preseleccionado para ser polimerizado, trabajando en las condiciones en que se lleva a cabo la polimerización.

Para el objetivo del procedimiento objeto de la presente invención, estos sistemas catalíticos también pueden estar soportados sobre sólidos inertes, preferiblemente compuestos de óxidos de silicio y/o de aluminio, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina o silicoaluminatos. Para soportar estos sistemas catalíticos se pueden utilizar técnicas de soporte conocidas, que generalmente comprenden el contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre el soporte, opcionalmente activado por calentamiento a temperaturas superiores a 200 °C, y uno o ambos componentes, es decir, el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) y el cocatalizador, 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 sobre la superficie del soporte puede estar presente o bien el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) solo, o bien el cocatalizador. En este último caso, el componente ausente en la superficie se pone posteriormente en contacto con el componente soportado, en el momento en el cual se ha de formar el catalizador activo para la polimerización.

El complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), y los sistemas catalíticos basados en el mismo, que han sido soportados sobre un sólido mediante la funcionalización de este último y la formación de un enlace covalente entre el sólido y el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II), también están incluidos en el alcance de la presente invención.

La cantidad de complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) y de cocatalizador que se pueden emplear en el procedimiento objeto de la presente invención, varía de acuerdo con el proceso de polimerización a realizar. Dicha cantidad es, en cualquier caso, la que permite obtener una relación molar entre el cobalto presente en el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas que tiene la fórmula general (I) o (II) y el metal presente en el cocatalizador, por ejemplo, aluminio cuando el cocatalizador se selecciona de alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (III) o aluminoxanos que tienen la fórmula general (IV), boro cuando el cocatalizador se selecciona de compuestos o mezclas de fórmulas generales (V), (VI) o (VII), que esté incluida dentro de los valores indicados más arriba.

Según una realización preferida de la presente invención, dicha fosfina aromática monodentada se puede seleccionar de fosfinas aromáticas que tienen la fórmula general (VIII):



en donde:

- R se selecciona de grupos alquilo C₁-C₁₆ lineales o ramificados, preferiblemente C₁-C₈, grupos cicloalquilo C₃-C₁₆, preferiblemente C₃-C₈, opcionalmente sustituidos, grupos alilo, fenilo opcionalmente sustituido;
- Ph es fenilo opcionalmente sustituido;
- m y n, diferentes entre sí, son 1 o 2, siendo m + n = 3.

Según una realización preferida de la presente invención, dicha fosfina monodentada aromática se puede seleccionar de: ciclohexildifenilfosfina (PCyPh₂), *iso*-propildifenilfosfina (PⁱPrPh₂), metildifenilfosfina (PMePh₂), etildifenilfosfina (PEtPh₂), *n*-propildifenilfosfina (PⁿPrPh₂), dimetildifenilfosfina (PMe₂Ph), dietildifenilfosfina (PEt₂Ph), diciticlohexildifenilfosfina (PCy₂Ph), trifenilfosfina (PPh₃). Se prefieren ciclohexildifenilfosfina (PCyPh₂), *iso*-propildifenilfosfina (PⁱPrPh₂).

Se debe señalar que, cuando se utiliza una fosfina monodentada aromática con alto impedimento estérico, por ejemplo ciclohexildifenilfosfina (PCyPh₂) que tiene un ángulo cónico (θ) igual a 153°, *iso*-propildifenilfosfina (PⁱPrPh₂) que tiene un ángulo cónico (θ) igual a 150°, se obtiene un polibutadieno dibloque estereorregular en el cual el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 presenta un mayor grado de cristalinidad, es decir, tiene un contenido de tríadas sindiotácticas [(rr)%] mayor que o igual a 50%, preferiblemente en el intervalo de 60% a 80%, y tiene un punto de fusión (T_m) mayor que o igual a 70 °C, preferiblemente en el intervalo de 95 °C a 140 °C, cuando se utiliza una fosfina aromática monodentada con un impedimento estérico inferior, por ejemplo metildifenilfosfina (PMePh₂) que tiene un ángulo cónico (θ) igual a 136°, etildifenilfosfina (PEtPh₂) que tiene un ángulo cónico (θ) igual a 141°, *n*-propildifenilfosfina (PⁿPrPh₂) que tiene un ángulo cónico (θ) igual a 142°, dimetildifenilfosfina (PMe₂Ph) que tiene un ángulo cónico (θ) igual a 127°, dietildifenilfosfina (PEt₂Ph) que tiene un ángulo cónico (θ) igual a 136°, se obtiene un polibutadieno dibloque estereorregular en el cual el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 presenta un

menor grado de cristalinidad, es decir, tiene un contenido de tríadas sindiotácticas [(rr)%] menor que o igual a 50%, preferiblemente en el intervalo de 30% a 40%, y tiene un punto de fusión (T_m) en el intervalo de 50 °C a 70 °C. El ángulo cónico (θ) es el indicado por Tolman C. A. en "*Chemical Reviews*" (1977), vol. 77, páginas 313-348.

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

Como alternativa, se puede llevar a cabo dicho procedimiento utilizando como disolvente el mismo 1,3-butadieno a polimerizar, conforme al procedimiento conocido como "proceso en masa".

Según una realización preferida de la presente invención, la concentración de 1,3-butadieno a polimerizar en dicho disolvente orgánico inerte puede situarse en el intervalo de 5% en peso a 50% en peso, preferiblemente de 10% en peso a 20% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de 1,3-butadieno y disolvente orgánico inerte.

Según una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de -70 °C a +120°C, preferiblemente de -20°C a +100°C.

Por lo que se refiere a la presión, es preferible trabajar a la presión de los componentes de la mezcla a polimerizar, siendo dicha presión distinta según la temperatura de polimerización utilizada.

Este procedimiento se puede llevar a cabo de forma continua o por lotes.

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

EJEMPLOS

25 Reactivos y materiales

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

- dicloruro de cobalto (CoCl_2) (Strem Chemicals): se utiliza tal cual;
- di-*terc*.-butilfosfina (Strem Chemicals): se utiliza tal cual;
- 30 - di-*terc*.-butilmetilfosfina (Strem Chemicals): se utiliza tal cual;
- di-*terc*.-butilciclohexilfosfina (Strem Chemicals): se utiliza tal cual;
- dicitclohexil-*terc*.-butilfosfina (Strem Chemicals): se utiliza tal cual;
- 1,2-bis-(difenilfosfina)etano (Strem Chemicals): se utiliza tal cual;
- etanol (Carlo Erba, RPE): utilizado como tal, o anhidrifcado por destilación sobre magnesio (Mg);
- 35 - pentano (Aldrich): puro, $\geq 99,5\%$, destilado sobre sodio (Na) en atmósfera inerte;
- 1,3-butadieno (Air Liquide): puro, $\geq 99,5\%$, evaporado desde el recipiente antes de cada producción, secado haciéndolo pasar a través de una columna llena de tamices moleculares y condensado dentro del reactor que se había enfriado previamente a -20 °C;
- tolueno (Aldrich): puro, $\geq 99,5\%$, destilado sobre sodio (Na) en atmósfera inerte;
- 40 - metilaluminoxano (MAO) (solución en tolueno al 10% en peso) (Aldrich): se utiliza tal cual;
- ácido clorhídrico en solución acuosa al 37% (Aldrich): se utiliza tal cual;
- *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) (Strem Chemicals): se utiliza tal cual;
- metildifenilfosfina (PMePh_2) (Strem Chemicals): se utiliza tal cual;
- 45 - tetrahidrofurano (THF) (Carlo Erba, RPE): mantenido a la temperatura de reflujo sobre potasio/benzofenona y después destilado bajo nitrógeno;

- tetracloroetano deuterado ($C_2D_2Cl_4$) (Acros): se utiliza tal cual;
- cloroformo deuterado ($CDCl_3$) (Acros): se utiliza tal cual.

Métodos de análisis y caracterización

Se utilizaron los siguientes métodos de análisis y caracterización.

5 Análisis elemental

a) Determinación de Co

Para determinar la cantidad en peso de cobalto (Co) en los complejos de cobalto utilizados para el objetivo de la presente invención, trabajando en una caja seca bajo flujo de nitrógeno se colocó una alícuota de aproximadamente 30-50 mg de muestra, exactamente pesada, en un crisol de platino de aproximadamente 30 ml, junto con una mezcla de 1 ml de ácido fluorhídrico (HF) al 40%, 0,25 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 96% y 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70%. Después se calentó el crisol en una placa, aumentando la temperatura hasta la aparición de humos sulfúricos blancos (aproximadamente 200 °C). Se enfrió hasta la temperatura ambiente (20 °C-25 °C) la mezcla así obtenida, se añadió 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) al 70% y después se calentó la mezcla hasta que reaparecieron los humos. Después de repetir la secuencia dos veces más, se obtuvo una solución límpida, casi incolora. Después se añadieron en frío 1 ml de ácido nítrico (HNO_3) y aproximadamente 15 ml de agua, y luego se calentó la mezcla a 80°C durante aproximadamente 30 minutos. La muestra así preparada se diluyó con agua de pureza MilliQ hasta un peso de aproximadamente 50 g, exactamente pesado, para obtener una solución sobre la que se llevó a cabo una determinación instrumental analítica utilizando un espectrómetro ICP-OES (plasma con detección óptica) Thermo Optek IRIS Advantage Duo, comparando con soluciones a una concentración conocida. Para ello, se preparó para cada analito una línea de calibración dentro del intervalo de 0 ppm-10 ppm, midiendo soluciones que tenían un título conocido, obtenidas por dilución en peso de soluciones certificadas.

Se diluyó nuevamente por peso la disolución de muestra preparada tal como se ha descrito arriba, para obtener concentraciones cercanas a las utilizadas como referencia, antes de realizar el análisis espectrofotométrico. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los datos individuales de los ensayos duplicados no diferían en más de 2% con respecto a su valor medio.

b) Determinación de cloro

Para esto, en una caja seca bajo corriente de nitrógeno, se pesaron exactamente en vasos de 100 ml muestras de los complejos de cobalto utilizados para el objetivo de la presente invención, aproximadamente 30 mg - 50 mg. Se añadieron 2 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y, fuera de la caja seca, 50 ml de agua MilliQ. En una placa con agitación magnética se llevó la mezcla al punto de ebullición, durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó enfriar, se añadió ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido 1/5 hasta que la reacción llegó a ser ácida, y se valoró la mezcla con nitrato de plata ($AgNO_3$) 0,1 N con un valorador potenciométrico.

c) Determinación de carbono, hidrógeno y fósforo

La determinación del carbono, hidrógeno y fósforo en los complejos de cobalto utilizados para el objetivo de la presente invención, así como en los ligandos utilizados para el objetivo de la presente invención, se llevó a cabo utilizando un analizador automático Carlo Erba Mod. 1106.

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

Los espectros ^{13}C -RMN y 1H -RMN se registraron utilizando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear modelo Bruker Avance 400, empleando tetracloroetano deuterado ($C_2D_2Cl_4$) a 103 °C y hexametildisiloxano (HDMS) como patrón interno, o bien utilizando cloroformo deuterado ($CDCl_3$) a 25 °C y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Se utilizaron para ello soluciones de polímero con concentraciones iguales a 10% en peso con respecto al peso total de la solución de polímero.

La microestructura de los polímeros, es decir, el contenido (en %) de unidades 1,4-cis, el contenido (en %) de unidades 1,2 y el contenido de tríadas sindiotácticas [(rr) %], se determinó mediante el análisis de los anteriores espectros, basándose en lo indicado en la bibliografía por Mochel, V. D., en "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), vol. 10, número 4, páginas 1009-1018.

Espectros ^{13}C -RMN bidimensionales

Los espectros ^{13}C -RMN bidimensionales se registraron mediante un espectrómetro de resonancia magnética nuclear modelo Bruker Avance 400, utilizando tetracloroetano deuterado ($C_2D_2Cl_4$) a 103 °C y hexametildisiloxano (HDMS) como patrón interno. Se utilizaron para ello soluciones de polímero con concentración igual a 10% en peso con respecto al peso total de la solución polimérica.

La atribución de las señales se llevó a cabo mediante técnicas de RMN bidimensional HSQC (correlación

heteronuclear de cuanto único, por sus siglas en inglés) y HMBC (correlación heteronuclear de múltiples enlaces) que permiten establecer correlaciones protón-carbono a larga distancia (correlaciones ^1H - ^{13}C a larga distancia): así, se pudieron identificar las señales características de las uniones entre el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 (véase la Figura A):

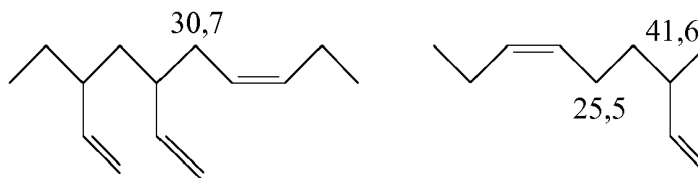


Figura A

Además, la técnica de RMN bidimensional ^1H - ^1H COSY (espectroscopia de correlación) permitió identificar los desplazamientos químicos de los protones de las unidades 1,4-*cis* y 1,2 adyacentes (es decir, las unidades de unión indicadas con *) "distintas" de las atribuibles a las unidades 1,4-*cis* y 1,2 dentro de los respectivos bloques. Cruzando los datos obtenidos mediante dicha técnica ^1H - ^1H COSY, con los datos obtenidos mediante las técnicas HSQC y HMBC antes mencionadas, fue posible identificar las señales relativas a las uniones entre las distintas unidades.

Espectros I. R.

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

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

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

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

Análisis térmico (DSC)

El análisis térmico DSC (calorimetría diferencial de barrido, por sus siglas en inglés) para determinar el punto de fusión (T_m), la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de cristalización (T_c) de los polímeros obtenidos, se llevó a cabo utilizando un calorímetro diferencial de barrido DSC Q1000 de TA Instruments.

El análisis térmico DSC estándar prevé el uso de condiciones isotérmicas o bien una variación constante de la temperatura en todo el rango de medida. En estas condiciones, la interpretación de algunas transformaciones, o la cuantificación de algunos procesos y la energía involucrada en los mismos, es a menudo compleja y, a veces, imposible. Para resolver estas dificultades se ha introducido la técnica de calorimetría diferencial de barrido de temperatura modulada (TMDSC), en la cual se aplica una variación en relación con el tiempo, denominada modulación, al perfil de temperatura clásico. La diferencia básica entre la DSC estándar y la TMDSC radica, por lo tanto, en la aplicación de un perfil modulado de temperatura superpuesto a la variación lineal simple de la temperatura, con la consiguiente variación continua de la velocidad instantánea de calentamiento. Esto permite identificar y descontar la contribución al flujo térmico generada por los fenómenos relacionados con la variación en la velocidad de calentamiento (es decir, el flujo de calor reversible) tales como la capacidad calorífica (C_p). A través de la diferencia entre el flujo de calor total (medido a una velocidad constante) y el flujo de calor reversible, se puede separar la contribución generada por fenómenos que no están relacionados con la capacidad calorífica (es decir, el flujo térmico no reversible).

En la práctica, esta separación consiste en poder distinguir los procesos del tipo de transición vítrea/fusión/cristalización que tienen lugar dentro del mismo intervalo de temperatura según la siguiente ecuación:

$$dH/dt = C_p(dT/dt) + f(T,t)$$

en donde:

- dH/dt es el flujo térmico total;

- C_p es la capacidad calorífica;

- (dT/dt) es la velocidad de calentamiento;
- $C_p(dT/dt)$ es el flujo térmico reversible;+
- $f(T,t)$ es el flujo térmico no reversible.

5 Por estas razones, se aplicaron los siguientes ciclos térmicos en los que se utilizó la calorimetría diferencial de temperatura modulada (TMDSC) durante los ciclos de enfriamiento, para poder distinguir el fenómeno de cristalización de la o las temperaturas de transición vítrea (T_g).

Se repitieron los ciclos con el fin de asegurar que el producto no se degradaba debido a la temperatura ($T_{max} = 155\text{ °C}$).

Para ello, el ciclo térmico aplicado a las muestras fue el siguiente (T = temperatura; v = velocidad de barrido):

- 10 - acondicionamiento de la muestra: calentamiento desde $T = 25\text{ °C}$ hasta $T = 155\text{ °C}$ a $v = 10\text{ °C/minuto}$ en el barrido estándar, seguido de un perfil de enfriamiento desde $T = 155\text{ °C}$ hasta $T = -130\text{ °C}$ a $v = 3\text{ °C/minuto}$, con una modulación de $\pm 0,47\text{ °C}$ cada 60 segundos con TMDSC (es decir, DSC modulada) (1.^{er} ciclo);
- posterior calentamiento desde $T = -130\text{ °C}$ hasta $T = 155\text{ °C}$ a $v = 10\text{ °C/minuto}$ (barrido estándar) (2.^o ciclo);
- mantenimiento de la muestra a $T = 155\text{ °C}$ durante 2 minutos y posterior enfriamiento con el mismo procedimiento que el 1.^{er} ciclo (TMDSC) (3.^{er} ciclo);
- 15 - calentamiento final desde $T = -130\text{ °C}$ hasta $T = 155\text{ °C}$ con el mismo procedimiento que el 2.^o ciclo (barrido estándar) (4.^o ciclo).

Determinación del peso molecular

La determinación del peso molecular (p. mol.) de los polímeros obtenidos se realizó mediante GPC (cromatografía de permeación de gel, por sus siglas en inglés), trabajando en las siguientes condiciones:

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

Se expresan el peso molecular medio en peso (M_w) y el índice de polidispersión (PDI) correspondiente a la relación M_w/M_n (M_n = peso molecular medio en número).

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

- 30 Para este propósito se preparó una película delgada del polibutadieno dibloque estereorregular a analizar, depositando una solución en cloroformo o en tolueno de dicho polibutadieno dibloque estereorregular, mediante recubrimiento por centrifugación sobre un sustrato de silicio.

35 El análisis se llevó a cabo sin contacto dinámico (modo sin contacto o modo de palpación), utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) NTEGRA Spectra de NT-MDT. Durante el barrido de la superficie de dicha película delgada, las variaciones en la amplitud de las oscilaciones de la punta proporcionan información topográfica relativa a la superficie de la misma (imagen HEIGHT (altura)). Además, se pueden emplear las variaciones de fase de las oscilaciones de la punta para distinguir entre distintos tipos de materiales presentes en la superficie de dicha película (distintas fases del material). Por ejemplo, las Figuras 19 y 20 que se ofrecen más adelante muestran los datos obtenidos para el polibutadieno dibloque estereorregular obtenido en el Ejemplo 27 (MM71).

- 40 Análisis mecánico dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico (DMA) se llevó a cabo utilizando un reómetro RMS 800 de Rheometrics Scientific, equipado con geometría de placas paralelas de 8 mm.

- 45 Se introdujeron en el reómetro las muestras a analizar y se regularon por termostato a 130 °C antes analizarlas. Se llevaron a cabo para cada muestra cuatro barridos de frecuencia consecutivos, a 130 °C , a 100 rad/s y a $0,01\text{ rad/s}$, para lograr la relajación completa de la tensión relacionada con la carga y la compresión de la muestra entre las

placas. Se llevó a cabo, sobre la misma muestra, una serie adicional de barridos decrecientes de frecuencia de esta serie de barridos de frecuencia, de 100 rad/s hasta 0,1 rad/s, a 110 °C, 90 °C, 70 °C, 50 °C y 30 °C, con el fin de estudiar la respuesta de la muestra tanto con respecto a la frecuencia como a la temperatura.

- 5 Como comparación, además de la muestra de polibutadieno obtenida en el Ejemplo 19 (G1168) [polibutadieno 1,4-*cis* (homopolímero de referencia)], se sometió al mismo análisis una muestra obtenida de polibutadienos comerciales con alto contenido de 1,4-*cis*, es decir, Europrene NEOCIS® BR 40 (BR40).

A modo de ejemplo, la Figura 15 que se ofrece más adelante muestra los valores del módulo elástico (G') para los polibutadienos dibloque estereorregulares de los Ejemplos 20 (MM59) y 21 (MM57) y para las muestras de referencia de polibutadieno del Ejemplo 19 (G1168) y el Europrene NEOCIS® BR 40 (BR40).

10 EJEMPLO 1

Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$

A una disolución de dicloruro de cobalto anhidro (CoCl_2) (0,293 g, 2,26 mmol) en etanol (30 ml) se añadió gota a gota, con agitación, una disolución de tri-*terc*.-butilfosfina (1,14 g, 5,6 mmol) en etanol (20 ml). Se formó un precipitado azul claro.

- 15 Se mantuvo a temperatura ambiente (25 °C), con agitación y durante 20 horas, la suspensión obtenida, y posteriormente se filtró en un filtro de vacío. El residuo que quedó en el filtro se secó bajo vacío y se lavó con pentano (2 x 15 ml) y con etanol (2 x 10 ml), a una temperatura baja (-50 °C), para eliminar las trazas de tri-*terc*.-butilfosfina en exceso y dicloruro de cobalto (CoCl_2) sin reaccionar.

- 20 Se secó bajo vacío, durante una noche, el residuo sólido obtenido, obteniéndose 0,75 g de un sólido azul claro (rendimiento igual a 62,1%, basado en el dicloruro de cobalto (CoCl_2) cargado).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: Co: 11,09% (11,03%); Cl: 13,01% (13,27%); P: 11,41% (11,59%).

FT-IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2954 (m); 2924 (s); 2854 (m); 1465 (s); 1378 (m).

EJEMPLO 2

Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$

- 25 A una disolución de dicloruro de cobalto anhidro (CoCl_2) (0,37 g, 2,8 mmol) en etanol (25 ml), se añadió una solución de di-*terc*.-butilmetilfosfina (1,35 g, 8,4 mmol) en etanol (10 ml). Se formó inmediatamente una suspensión azul, que se mantuvo, con agitación, a temperatura ambiente (25 °C) durante 24 horas y posteriormente se filtró en un filtro de vacío.

- 30 Se lavó el residuo azul que quedó en el filtro con pequeñas cantidades de etanol y pentano, y posteriormente se secó bajo vacío, obteniendo un sólido azul que se sometió a extracción, en continuo, con pentano en el punto de ebullición, obteniendo un sólido en forma de cristales. Dichos cristales se formaron directamente durante el proceso de extracción en el fondo del matraz utilizado para ese fin, y posteriormente se obtuvieron más cristales retirando la disolución de pentano y enfriando la misma a -30 °C, obteniendo 0,88 g de un sólido en forma de cristales de color azul (rendimiento igual a 70,3%, basado en el dicloruro de cobalto (CoCl_2) cargado).

- 35 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: Co: 13,70% (13,09%); Cl: 16,30% (15,75%); P: 13,50% (15,75%).

FT-IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2963 (s), 2949 (s), 2905 (m), 2873 (m), 1475 (s), 1396 (m), 1372 (s), 1304 (s), 1182 (w), 1127 (s), 1101 (s), 1047 (m), 1025 (m), 943 (m), 886 (s), 818 (s), 759 (m), 726 (w), 641 (m), 485 (w), 471 (w), 455 (m), 414 (w).

EJEMPLO 3

Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$

- 40 A una disolución de dicloruro de cobalto anhidro (CoCl_2) (0,53 g, 4,1 mmol) en etanol (40 ml) se añadió una disolución de di-*terc*.-butilciclohexilfosfina (2,0 g, 8,8 mmol) en etanol (20 ml). Se formó una suspensión azul, que se mantuvo, con agitación, a temperatura ambiente (25 °C) durante 48 horas, y posteriormente se filtró en un filtro de vacío.

- 45 El residuo azul que quedó en el filtro se lavó con pequeñas cantidades de etanol y pentano, se secó bajo vacío y posteriormente se sometió a extracción, en continuo, con pentano en el punto de ebullición, obteniendo 1,84 g de un sólido azul microcristalino (rendimiento igual a 76,5%, basado en el dicloruro de cobalto (CoCl_2) cargado).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: Co: 10,20% (10,05%); Cl: 12,30% (12,09%); P: 10,80% (10,56%).

EJEMPLO 4

Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2^t\text{Bu})_2$

A una disolución de dicloruro de cobalto anhidro (CoCl_2) (0,49 g, 3,8 mmol) en etanol (40 ml) se añadió dicitclohexil-*terc.*-butilfosfina (2,0 g, 7,9 mmoles).

- 5 Al cabo de algunos minutos se formó una solución azul, que se mantuvo, con agitación, a temperatura ambiente (25 °C) durante 48 horas y posteriormente se secó bajo vacío. El residuo obtenido se lavó con etanol (3 x 10 ml) y se secó de nuevo bajo vacío, obteniendo 2,1 g de un sólido azul microcristalino (rendimiento igual a 86,5%, basado en el dicloruro de cobalto (CoCl_2) cargado).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: Co: 9,10% (9,23%); Cl: 11,30% (11,10%); P: 9,90% (9,70%).

10 EJEMPLO 5

Síntesis de $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$

A una disolución de dicloruro de cobalto anhidro (CoCl_2) (0,55 g, 4,2 mmol) en etanol (25 ml) se añadió una suspensión de 1,2-bis(difenilfosfina)etano (2,1 g, 5 mmol) en etanol (50 ml): el color de la suspensión cambió rápidamente de un color azul oscuro a turquesa.

- 15 Se calentó a la temperatura de reflujo durante 3 horas la suspensión obtenida, se enfrió a temperatura ambiente (25 °C) y posteriormente se filtró en un filtro de vacío.

Se lavó varias veces con etanol, y posteriormente con pentano, el residuo que quedó en el filtro, y luego se secó bajo vacío, a temperatura ambiente (25 °C) y durante una noche, obteniendo 1,96 g de un producto sólido (rendimiento igual a 88%, basado en el dicloruro de cobalto (CoCl_2) cargado).

- 20 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: Co: 11,20% (10,87%); Cl: 13,25% (13,08%); P: 11,30% (11,42%).

FT-IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3053 (m); 1485 (m); 1435 (s); 1159 (m); 1104 (s); 998 (m); 966 (m); 744 (s); 694 (s); 546 (m); 509 (sm).

EJEMPLO 6 (MM46)

Síntesis de polibutadieno 1,4-*cis* (homopolímero de referencia)

- 25 En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7,0 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución así obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (2,68 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,4 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 40 minutos. Después se detuvo la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico.
- 30 A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-*cis* igual a 96,8%: en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.
- 35

La Figura 1(a) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 7 (MM48)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

- 40 En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7,0 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (2,68 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,4 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 5 minutos, tras de lo cual se añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 100 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 35,9/64,1): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno
- 50

dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 1(b) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 2 muestra el diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 8 (MM49)

5 Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7,0 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (2,68 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,4 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 12 minutos, tras de lo cual se añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 93 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 54,5/45,5): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

20 La Figura 1(c) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

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

EJEMPLO 9 (MM47)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7,0 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ (2,68 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,4 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 25 minutos, tras de lo cual se añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 80 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 58/32): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 1(d) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

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

40 La Figura 5 muestra el diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 10 (MM53)

Síntesis de polibutadieno 1,4-*cis* (homopolímero de referencia)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$ (2,25 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,5 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 2. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 40 minutos. Después se detuvo la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,035 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-*cis* igual a 96,9%: en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Figura 6(a) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

La Figura 7 muestra el diagrama DSC del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 11 (MM54)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

- 5 En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$ (2,25 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,5 mg), obtenido como se ha descrito en el
- 10 Ejemplo 2. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 12 minutos, tras de lo cual se añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 93 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que
- 15 contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 39,4/60,6): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 8 muestra los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

20 EJEMPLO 12 (G1173)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

- En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$ (2,25 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,5 mg), obtenido como se ha descrito en el
- 25 Ejemplo 2. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 25 minutos, tras de lo cual se añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 30 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que
- 30 tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 48/52): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.
- 35

La Figura 6(b) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 9 muestra el diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 13 (MM64)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

- 40 En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2$ (2,25 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,5 mg), obtenido como se ha descrito en el
- 45 Ejemplo 2. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 25 minutos, tras de lo cual se añadió metildifenilfosfina (P^mMePh_2) en una disolución en tolueno (0,48 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,4 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 360 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de
- 50 antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 45,4/54,6): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 14 (MM50)

Síntesis de polibutadieno 1,4-*cis* (homopolímero de referencia)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2\text{Bu})_2$ (3,2 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,4 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 4. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 180 minutos. Después se detuvo la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-*cis* igual a 97,1%: en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Figura 6 (c) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 15 (MM60)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2\text{Bu})_2$ (3,2 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,4 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 4. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 5 minutos, tras de lo cual se añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 10 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 26,7/73,3): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 6(d) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 16 (G1174)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2\text{Bu})_2$ (3,2 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,4 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 4. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 25 minutos, tras de lo cual se añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 25 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 58,7/41,3): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 10(a) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 17 (MM65)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2\text{Bu})_2$ (3,2 ml de disolución en tolueno a

una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,4 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 4. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 5 minutos, tras de lo cual se añadió metildifenilfosfina (PMePh₂) en una disolución en tolueno (0,48 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,4 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 247 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 28,4/71,6): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 10(b) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 18 (MM66)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2\text{Bu})_2$ (3,2 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 6,4 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 4. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 25 minutos, tras de lo cual se añadió metildifenilfosfina (PMePh₂) en una disolución en tolueno (0,48 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,4 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 227 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 75/25): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 10(c) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 19 (G1168)

Síntesis de polibutadieno 1,4-*cis* (homopolímero de referencia)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}_2\text{Bu})_2$ (2,9 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,9 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 3. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 200 minutos. Después se detuvo la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-*cis* igual a 97%: en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Figura 15 muestra el módulo elástico (G') del polibutadieno obtenido.

La Figura 16 muestra el diagrama DSC del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 20 (MM59)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^*\text{Bu}_2)_2$ (2,9 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,9 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 3. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 5 minutos, tras de lo cual se añadió *iso*-propildifenilfosfina (PⁱPrPh₂) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 10 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que

tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 31,4/68,6): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 13(a) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

- 5 La Figura 14 muestra los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 15 muestra el módulo elástico (G') del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 21 (MM57)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

- 10 En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a $20\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^i\text{Bu}_2)_2$ (2,9 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,9 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 3. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a $20\text{ }^\circ\text{C}$, durante 25 minutos, tras de lo cual se
- 15 añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 80 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que
- 20 tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 62,5/37,5): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 15 muestra el módulo elástico (G') del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 10(d) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

- 25 La Figura 11 muestra el diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 22 (MM58)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

- 30 En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a $20\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^i\text{Bu}_2)_2$ (2,9 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,9 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 3. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a $20\text{ }^\circ\text{C}$, durante 45 minutos, tras de lo cual se
- 35 añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 60 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que
- 40 tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 85,1/14,9): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 13(b) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 12 muestra el diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 23 (MM68)

- 45 Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

- En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a $20\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^i\text{Bu}_2)_2$ (2,9 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,9 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 3. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a $20\text{ }^\circ\text{C}$, durante 5 minutos, tras de lo cual se
- 50 añadió metildifenilfosfina (PMePh_2) en una disolución en tolueno (0,48 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente

2,4 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 145 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 33,9/66,1): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 13(c) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 24 (MM69)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 6,5 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PCy}^t\text{Bu}_2)_2$ (2,9 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,9 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 3. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 20 minutos, tras de lo cual se añadió metildifenilfosfina (PMePh_2) en una disolución en tolueno (0,48 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,4 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 130 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 84/16): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 13(d) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 25 (MM67)

Síntesis de polibutadieno 1,4-*cis* (homopolímero de referencia)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$ (2,65 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,3 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 5. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 120 minutos. Después se detuvo la polimerización mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 0,765 g de polibutadieno con un contenido de unidades 1,4-*cis* igual a 97,2%: en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Figura 17(a) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

EJEMPLO 26 (MM70)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$ (2,65 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,3 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 5. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 12 minutos, tras de lo cual se añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 138 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 35,9/64,1): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 17(b) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

EJEMPLO 27 (MM71)

Síntesis de polibutadieno dibloque estereorregular con una estructura 1,4-*cis*/1,2 sindiotáctica (invención)

- 5 En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron a una temperatura baja (-20 °C) 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente se añadieron 7 ml de tolueno y se llevó a 20 °C la temperatura de la disolución obtenida. Después se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución en tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g) y posteriormente el complejo $\text{CoCl}_2(\text{dppe})$ (2,65 ml de disolución en tolueno a una concentración de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,3 mg), obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 5. Se mantuvo toda la mezcla con agitación magnética, a 20 °C, durante 30 minutos, tras de lo cual se
- 10 añadió *iso*-propildifenilfosfina (P^iPrPh_2) en una disolución en tolueno (0,55 ml; $1,2 \times 10^{-5}$ moles, igual a aproximadamente 2,7 mg; relación molar P/Co = 1,2). Se dejó que la polimerización prosiguiera durante 120 minutos más y después se detuvo mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía algunas gotas de ácido clorhídrico. A continuación se coaguló el polímero obtenido, mediante la adición de 40 ml de una disolución en metanol que
- 15 contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniendo 1,4 g de polibutadieno dibloque estereorregular que tenía un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica (relación molar 55,5/44,5): en la Tabla 1 se indican otras características del proceso y del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 17(c) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

La Figura 18 muestra los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

- 20 La Figura 19 y la Figura 20 muestran la imagen de altura y la imagen de fase, obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), del polibutadieno dibloque estereorregular obtenido.

TABLA 1

Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o de fosfinas bidentadas y con fosfinas aromáticas

ple	T (°C)	Tiempo (min.)	Rendimiento (g)	Conversión (%)	1,4- <i>cis</i> /1,2 (relación molar)	(η) ^(b) (%)	T _m ^(c) (°C)	T _c ^(d) (°C)	T _g ^(e) (°C)	M _w (g/mol)
146)	20	40	1,04	74	96,8 ^(a)	-	-11,1	-33,5	-108,0	220000
148)	20	105	1,4	100	35,9/64,1	72,7	-12,8 ^(cs) 121,9 ^(ch)	-42,4 ^(ds) 93,2 ^(dh)	-107 ^(es) -15,8 ^(eh)	187000
149)	20	105	1,4	100	54,5/45,5	69,2	-14,9 ^(cs) 116,1 ^(ch)	-47,6 ^(ds) 90,1 ^(dh)	-107,5 ^(es) -20,2 ^(eh)	125000
147)	20	105	1,4	100	68/32	68,5	-16,5 ^(cs) 112,5 ^(ch)	-56,5 ^(ds) 86,3 ^(dh)	-106,8 ^(es) -19,8 ^(eh)	130500
153)	20	40	1,035	73,9	96,9 ^(a)	-	-14,7	-38,4	-109	300500
154)	20	105	1,4	100	39,4/60,6	70,9	-13,1 ^(cs) 113,8 ^(ch)	-45,8 ^(ds) 99,8 ^(dh)	-108,0 ^(es) -17,8 ^(eh)	226800
173)	20	55	1,4	100	48/52	68,5	-10,7 ^(cs) 107,0 ^(ch)	-50,0 ^(ds) 77,1 ^(dh)	-108,2 ^(es) -19,6 ^(eh)	230000
164)	20	385	1,4	100	45,4/54,6	17,9	-14,1 ^(cs) n.d. ^(ch)	-37,2 ^(ds) n.d. ^(dh)	-107,6 ^(es) -23,9 ^(eh)	215500
150)	20	180	1,4	100	97,1	-	-10,6	-29,9	-110	170000
160)	20	15	1,4	100	26,7/73,3	74,7	-11,8 ^(cs) 126,5 ^(ch)	-32,1 ^(ds) 110,4 ^(dh)	-106,8 ^(es) -16,8 ^(eh)	157000
174)	20	50	1,4	100	58,7/41,3	72,9	-12,7 ^(cs) 118,4 ^(ch)	-35,3 ^(ds) 103,5 ^(dh)	-107,0 ^(es) -15,4 ^(eh)	152000
165)	20	252	1,4	100	28,4/71,6	18,7	-12,5 ^(cs) n.d. ^(ch)	-34,8 ^(ds) n.d. ^(dh)	n.d. ^(es) n.d. ^(eh)	165000
166)	20	252	1,4	100	75/25	20,3	-13,0 ^(cs) n.d. ^(ch)	-37,0 ^(ds) n.d. ^(dh)	-108,9 ^(es) -23,9 ^(eh)	160000
168)	20	200	1,4	100	97	-	-8,2	-32,8	-109,5	145700
159)	20	15	1,4	100	31,4/68,6	73,9	-9,4 ^(cs) 122,1 ^(ch)	-32,6 ^(ds) 105,3 ^(dh)	-107,9 ^(es) -16,4 ^(eh)	139500
157)	20	105	1,4	100	62,5/37,5	71,8	-12,6 ^(cs) 115,9 ^(ch)	-41,2 ^(ds) 99,8 ^(dh)	-108,5 ^(es) -18,6 ^(eh)	137000
158)	20	105	1,4	100	85,1/14,9	70,3	-14,8 ^(cs)	-49,3 ^(ds)	-109,0 ^(es)	150000

ES 2 726 852 T3

							112,0 ^(ch)	86,0 ^(dh)	-19,3 ^(eh)	
M68)	20	150	1,4	100	33,9/66,1	20,1	-10,6 ^(cs) n.d. ^(ch)	-31,5 ^(ds) n.d. ^(dh)	-108,4 ^(es) -22,7 ^(eh)	160000
M69)	20	150	1,4	100	84/16	19,5	-10,3 ^(cs) n.d. ^(ch)	-30,8 ^(ds) n.d. ^(dh)	-108,7 ^(es) -23,3 ^(eh)	165000
M67)	20	120	0,765	54,6	97,2	-	-8,8	-28,7	-111,0	350000
M70)	20	150	1,4	100	35,9/64,1	76,4	-9,5 ^(cs) 130,8 ^(ch)	-29,8 ^(ds) 114,6 ^(dh)	-110,2 ^(es) -14,1 ^(eh)	330000
M71)	20	150	1,4	100	55,5/44,5	75,7	-9,4 ^(cs) 129,3 ^(ch)	-29,5 ^(ds) 114,1 ^(dh)	-110,8 ^(es) -14,8 ^(eh)	328000

(a): % de 1,4-*cis*;

(b): contenido de tríadas sindiotáticas [(rr)%] en el bloque de polibutadieno con estructura 1,2 sindiotáctica, determinado mediante análisis por ¹³C-RMN;

5

(c): punto de fusión;

(d): temperatura de cristalización;

(e): temperatura de transición vítrea;

(cs): punto de fusión del bloque que tiene estructura 1,4-*cis*;

(ch): punto de fusión del bloque que tiene estructura 1,2 sindiotáctica;

10

(ds): temperatura de cristalización del bloque que tiene estructura 1,4-*cis*;

(dh): temperatura de cristalización del bloque que tiene estructura 1,2 sindiotáctica;

(es): temperatura de transición vítrea del bloque que tiene estructura 1,4-*cis*;

(eh): temperatura de transición vítrea del bloque que tiene estructura 1,2 sindiotáctica;

n. d.: no determinado

15

REIVINDICACIONES

1. Polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un bloque de polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno con una estructura 1,2 sindiotáctica, que tiene la siguiente fórmula (I):



5 en donde:

- PB_1 corresponde al bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis*;
- PB_2 corresponde al bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica;

con un contenido de unidades 1,4-*trans* inferior a 3% molar.

10 2. El polibutadieno dibloque estereorregular según la reivindicación 1, en donde dicho polibutadieno dibloque estereorregular tiene las siguientes características:

- en el análisis infrarrojo (FT-IR), bandas típicas de las secuencias 1,4-*cis* y 1,2 centradas en 737 cm^{-1} y en 911 cm^{-1} , respectivamente;
- en el análisis de ^{13}C -RMN, señales características de las uniones entre el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 a 30,7 ppm, a 25,5 ppm y a 41,6 ppm.

15 3. El polibutadieno dibloque estereorregular según la reivindicación 1 o 2, en donde, en dicho polibutadieno dibloque estereorregular:

- el bloque que tiene una estructura 1,4-*cis* tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) menor que o igual a -100 °C, un punto de fusión (T_m) menor que o igual a -2 °C y una temperatura de cristalización (T_c) menor que o igual a -25 °C;
- el bloque que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior o igual a -10 °C, un punto de fusión (T_m) mayor que o igual a 70 °C y una temperatura de cristalización (T_c) mayor que o igual a 55 °C.

25 4. El polibutadieno dibloque estereorregular según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho polibutadieno dibloque estereorregular tiene un índice de polidispersión (PDI) correspondiente a una relación M_w/M_n (M_w = peso molecular medio en peso; M_n = peso molecular medio en número) en el intervalo de 1,9 a 2,2.

30 5. El polibutadieno dibloque estereorregular según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, en dicho polibutadieno dibloque estereorregular, el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* es amorfo, a temperatura ambiente en condiciones de reposo no sometido a tensión, y tiene un contenido de 1,4-*cis* mayor que o igual a 96% molar, con respecto a la cantidad molar total de unidades de butadieno presentes en dicho bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis*.

6. El polibutadieno dibloque estereorregular según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, en dicho polibutadieno dibloque estereorregular, el bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica tiene un contenido de tríadas sindiotácticas $[(rr)\%]$ mayor que o igual a 15%.

35 7. El polibutadieno dibloque estereorregular según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en dicho polibutadieno dibloque estereorregular, la relación molar 1,4-*cis*/1,2 está en el intervalo de 15:85 a 80:20.

8. El polibutadieno dibloque estereorregular según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho polibutadieno dibloque estereorregular tiene un peso molecular medio en peso (M_w) en el intervalo de 100.000 g/mol a 800.000 g/mol.

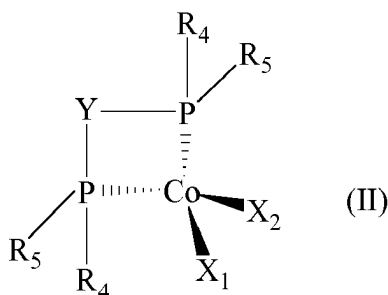
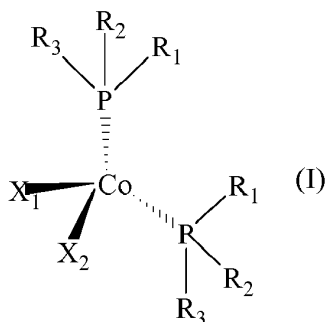
40 9. Un procedimiento para preparar un polibutadieno dibloque estereorregular según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende:

- someter 1,3-butadieno a polimerización estereoespecífica total o parcial en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas, para obtener polibutadieno con una estructura 1,4-*cis* viva;

45 - añadir al menos una fosfina aromática monodentada y opcionalmente 1,3-butadieno, y continuar dicha polimerización estereoespecífica, para obtener dicho polibutadieno dibloque estereorregular compuesto por un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,4-*cis* y un bloque de polibutadieno que tiene una estructura 1,2 sindiotáctica.

10. El procedimiento según la reivindicación 9, en donde dicho complejo de cobalto con al menos un ligando de

fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas se selecciona de complejos de cobalto que tienen las fórmulas generales (I) o (II):

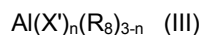


5 en donde:

- R_1 y R_2 , iguales o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{30}$;
- R_3 se selecciona de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{30}$;
- R_4 y R_5 , iguales o diferentes, se seleccionan de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{30}$, grupos arilo $\text{C}_6\text{-C}_{30}$, más preferiblemente se seleccionan de metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *terc.*-butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo;
- Y representa un grupo divalente $-(\text{CH}_2)_n-$, en donde n es un entero en el intervalo de 1 a 5; o un grupo divalente $-\text{NR}_6-$ en donde R_6 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineal o ramificado, más preferiblemente es un átomo de hidrógeno; o un grupo divalente $-(\text{CH}_2)_m\text{-R}'\text{-(CH}_2)_m-$ en donde R' representa un grupo arilo opcionalmente sustituido;
- X_1 y X_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno; o se seleccionan de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, grupos $-\text{OCOR}_7$ o grupos $-\text{OR}_7$ en donde R_7 se selecciona de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados.

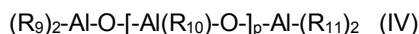
20 11. El procedimiento según la reivindicación 9 o 10, en donde dicho sistema catalítico comprende al menos un cocatalizador seleccionado de compuestos orgánicos de un elemento M' distinto de carbono, seleccionándose dicho elemento M' de elementos que pertenecen a los grupos 2, 12, 13 o 14 de la Tabla periódica de los elementos.

12. El procedimiento según la reivindicación 11, en donde dicho cocatalizador se selecciona de alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (III):



25 en donde X' representa un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo, flúor; R_8 se selecciona de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos sustituidos opcionalmente con uno o más átomos de silicio o de germanio; y n es un entero en el intervalo de 0 a 2.

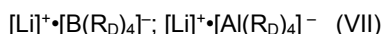
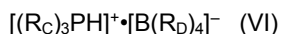
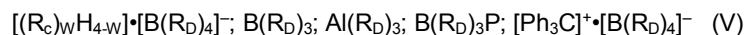
30 13. El procedimiento según la reivindicación 11, en donde dicho cocatalizador se selecciona de compuestos organooxigenados de un elemento M' distinto de carbono que pertenece a los grupos 13 o 14 de la Tabla periódica de los elementos, por ejemplo de aluminoxanos que tienen la fórmula general (IV):



en donde R_9 , R_{10} y R_{11} , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo,

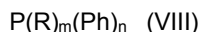
grupos arilo, estando dichos grupos sustituidos opcionalmente con uno o más átomos de silicio o de germanio; y p es un entero en el intervalo de 0 a 1.000.

14. El procedimiento según la reivindicación 11, en donde dicho cocatalizador se selecciona de compuestos organometálicos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' distinto de carbono, capaz de reaccionar con el complejo de cobalto con al menos un ligando de fosfina seleccionado de fosfinas alifáticas impedidas o fosfinas bidentadas, según la reivindicación 10, extrayendo del mismo un anión mono o polivalente para formar, por un lado, al menos un compuesto neutro, y por otro lado, un compuesto iónico consistente 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 está deslocalizada sobre una estructura multicéntrica, tales como compuestos orgánicos de aluminio y especialmente de boro, tales como los representados por las siguientes fórmulas generales (V), (VI) o (VII):



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

15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en donde dicha fosfina aromática monodentada se selecciona de fosfinas aromáticas que tienen la fórmula general (VIII):



en donde:

- R se selecciona de grupos alquilo C_1 - C_{16} lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C_3 - C_{16} , opcionalmente sustituidos, grupos alilo, fenilo opcionalmente sustituido;
- Ph es fenilo opcionalmente sustituido;
- m y n, diferentes entre sí, son 1 o 2, siendo $m + n = 3$.

16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en donde dicho procedimiento se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte seleccionado de: hidrocarburos alifáticos saturados tales como butano, pentano, hexano, heptano o sus mezclas; hidrocarburos cicloalifáticos saturados tales como ciclopentano, ciclohexano o sus mezclas; monoolefinas tales como 1-buteno, 2-buteno o sus mezclas; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno o sus mezclas; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno o sus mezclas.

17. El procedimiento según la reivindicación 16, en donde la concentración de 1,3-butadieno a polimerizar en dicho disolvente orgánico inerte está en el intervalo de 5% en peso a 50% con respecto al peso total de la mezcla de 1,3-butadieno y disolvente orgánico inerte.

18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17, en donde dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de -70 °C a +120 °C.

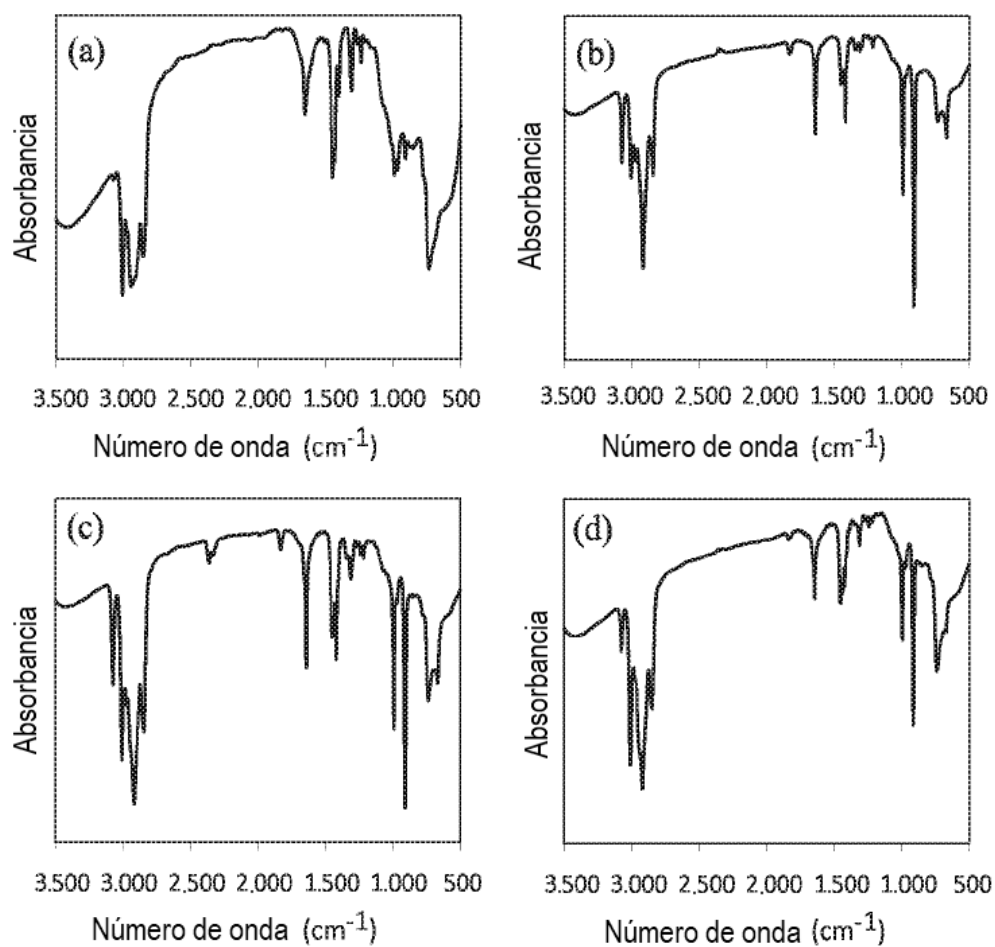


Figura 1

Espectros FT-IR de los polibutadienos obtenidos: (a) MM46 (Ejemplo 6); (b) MM48 (Ejemplo 7);
(c) MM49 (Ejemplo 8); (d) MM47 (Ejemplo 9)

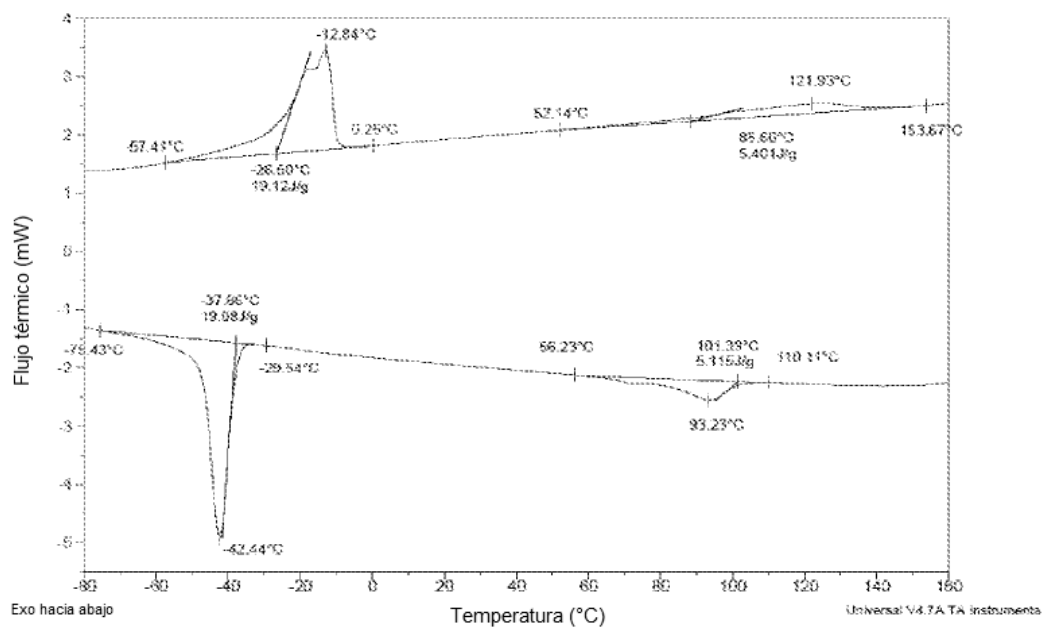


Figura 2

Diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 7 (MM48)

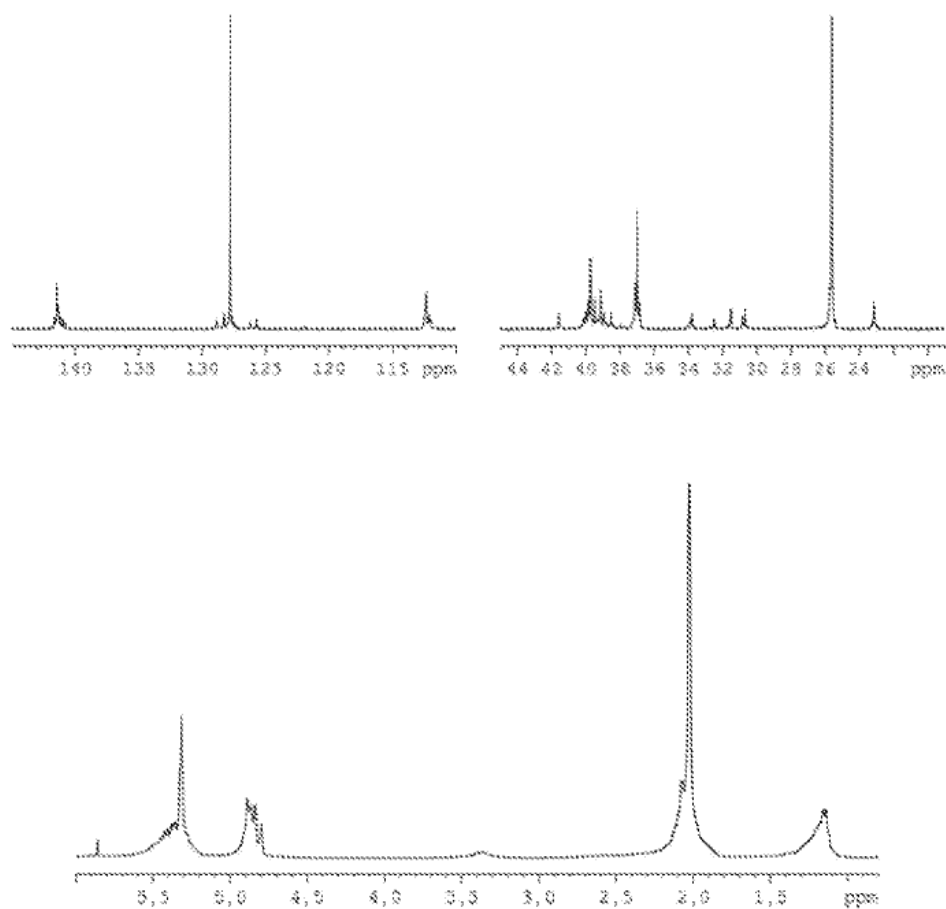


Figura 3

Espectro ^{13}C -RMN (arriba) y espectro ^1H -RMN (abajo)
del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 8 (MM49)

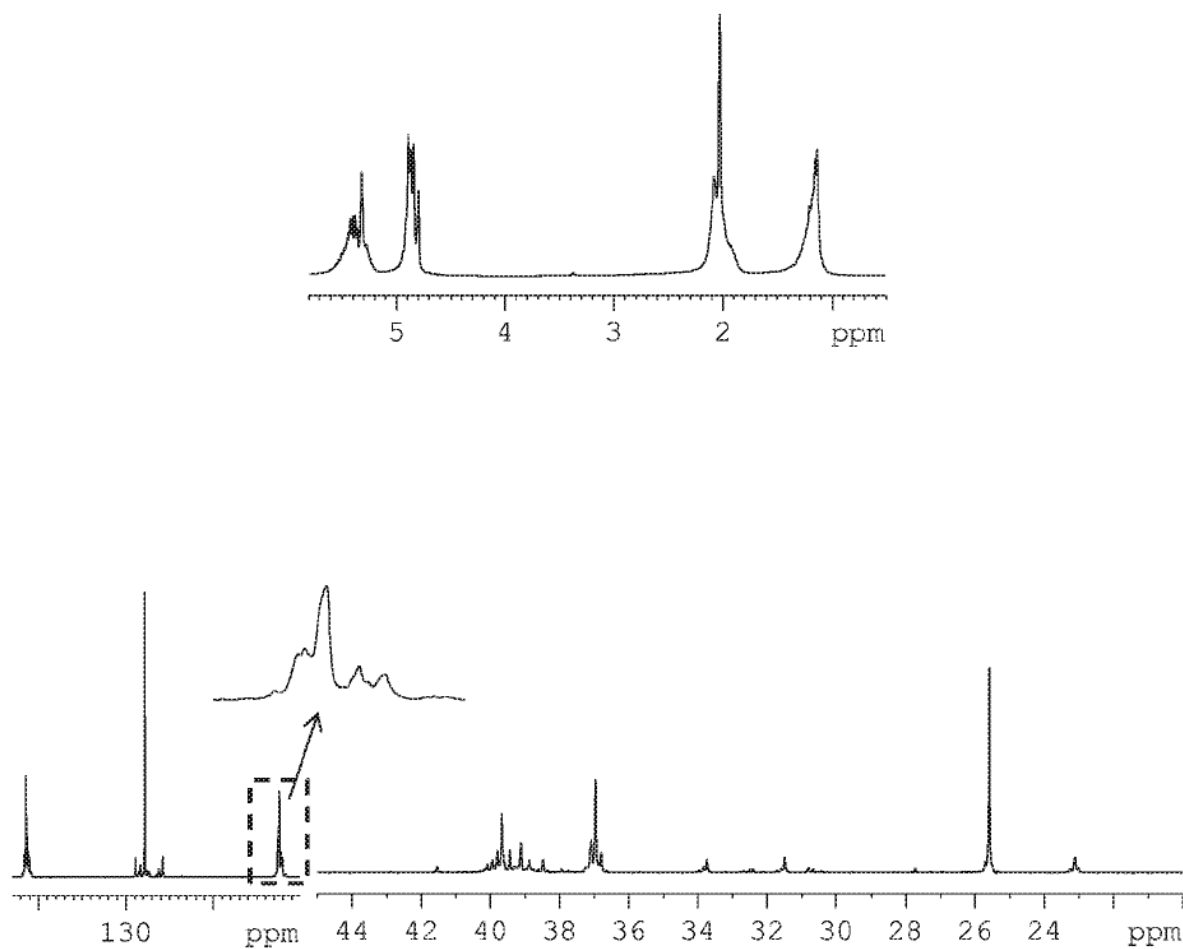


Figura 4

Espectro ^{13}C -RMN (arriba) y espectro ^1H -RMN (abajo)
del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 9 (MM47)

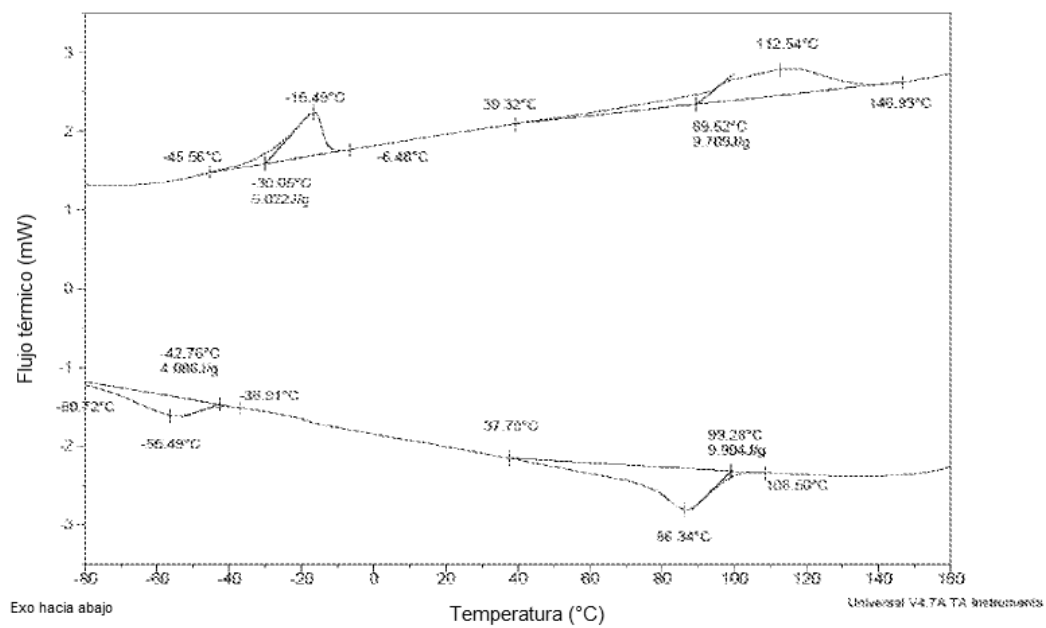


Figura 5

Diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 9 (MM47)

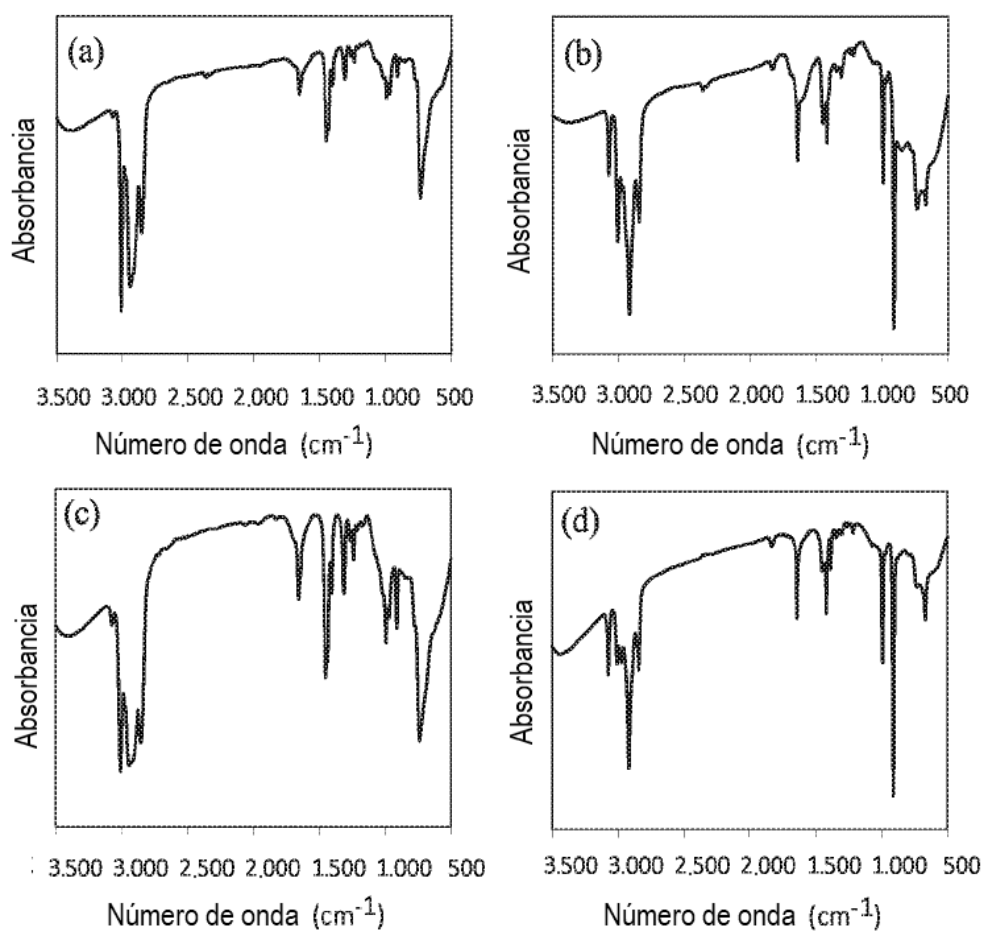


Figura 6

Espectros FT-IR de los polibutadienos obtenidos: (a) MM53 (Ejemplo 10); (b) G1173 (Ejemplo 12);
(c) MM50 (Ejemplo 14); (d) MM60 (Ejemplo 15)

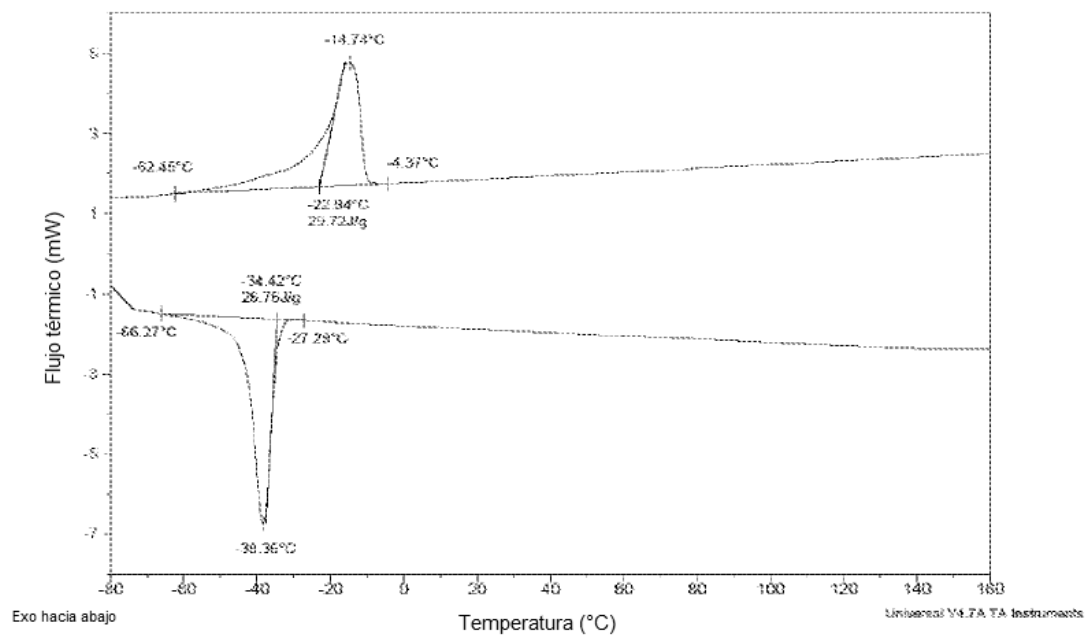


Figura 7

Diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 10 (MM53)

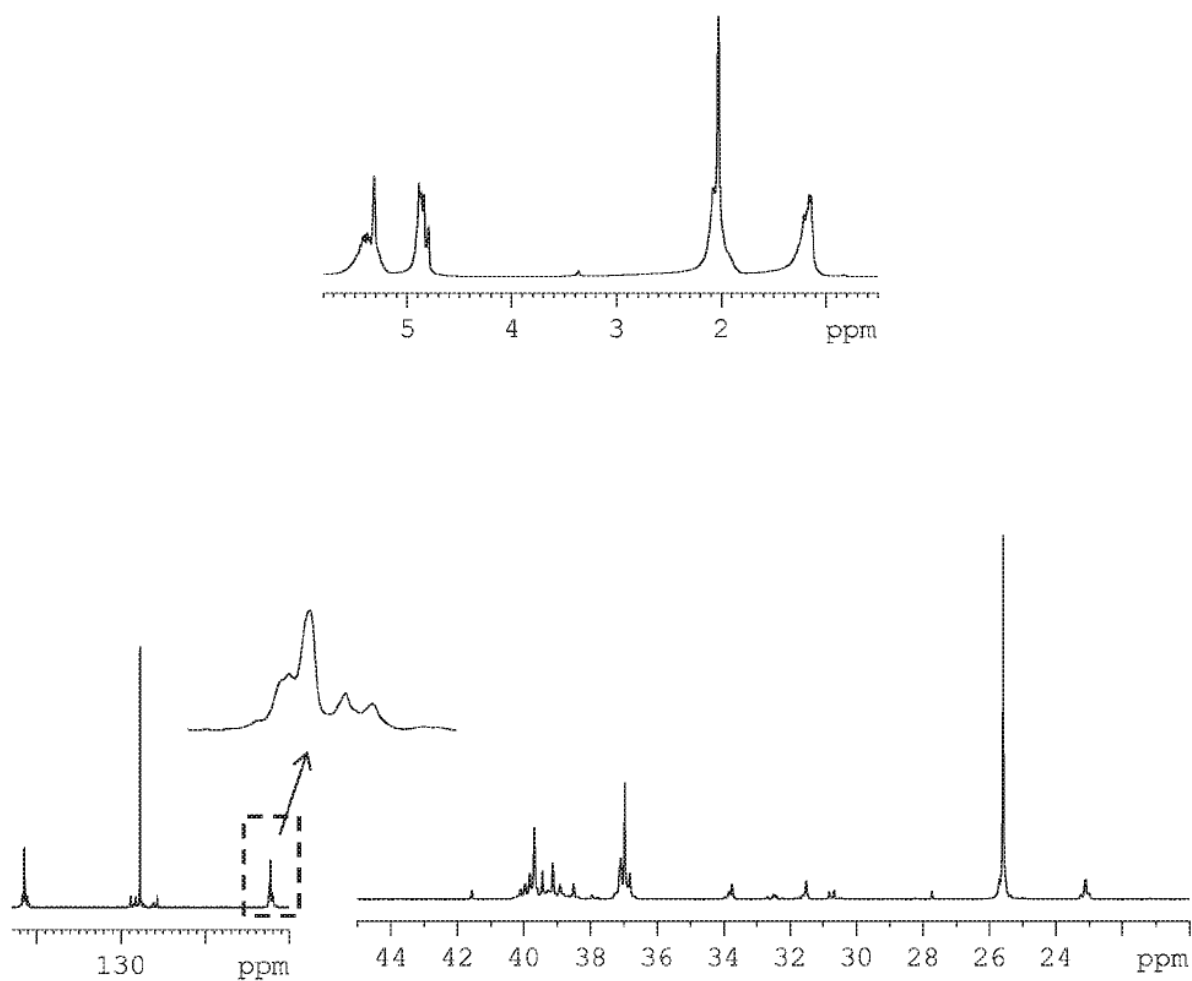


Figura 8

Espectro ^{13}C -RMN (arriba) y espectro ^1H -RMN (abajo)
del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 11 (MM54)

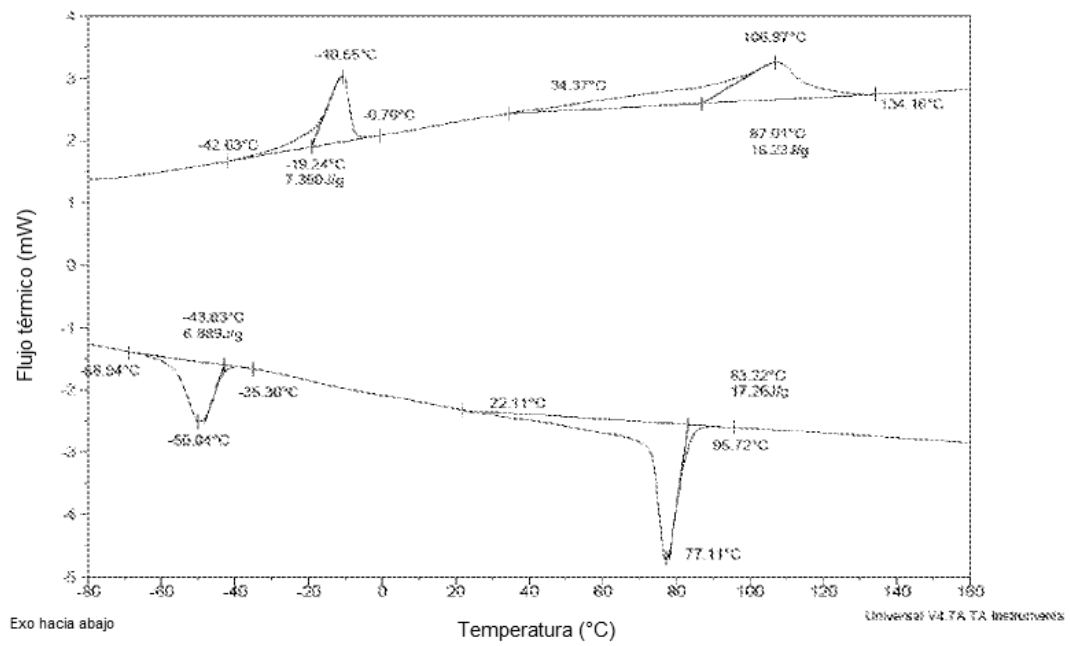


Figura 9

Diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 12 (G1173)

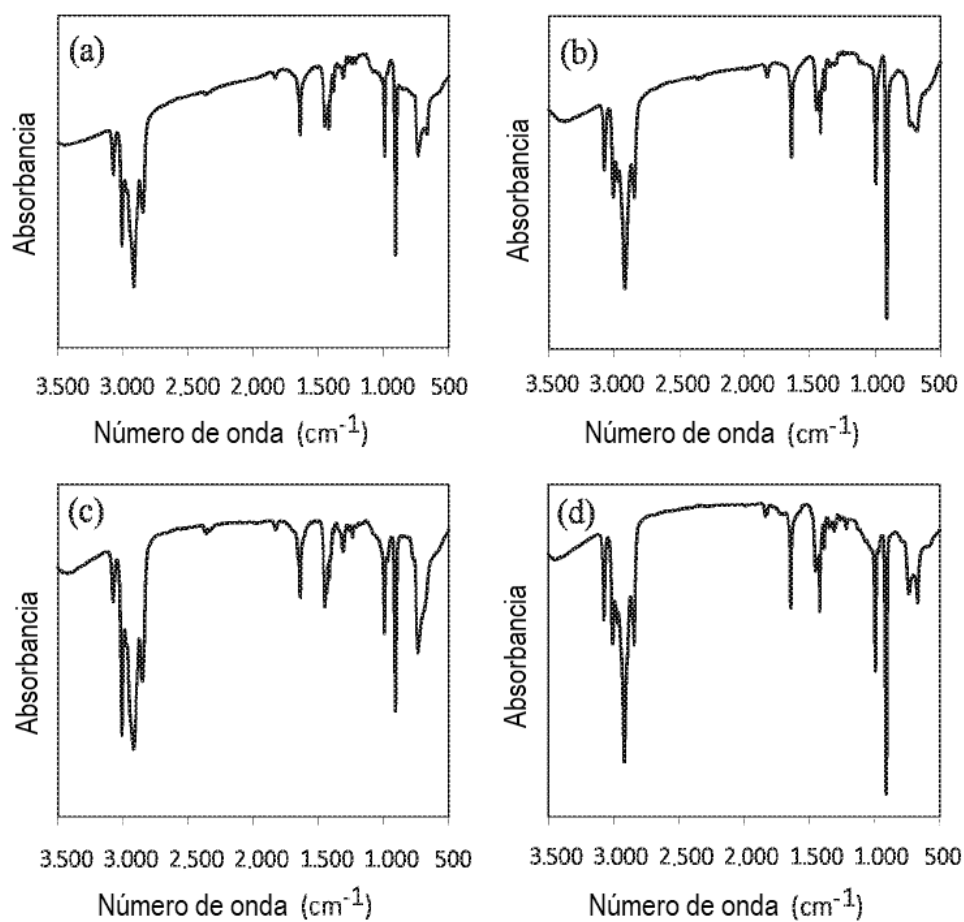


Figura 10

Espectros FT-IR de los polibutadienos obtenidos: (a) G1174 (Ejemplo 16); (b) MM65 (Ejemplo 17);
(c) MM66 (Ejemplo 18); (d) MM57 (Ejemplo 21)

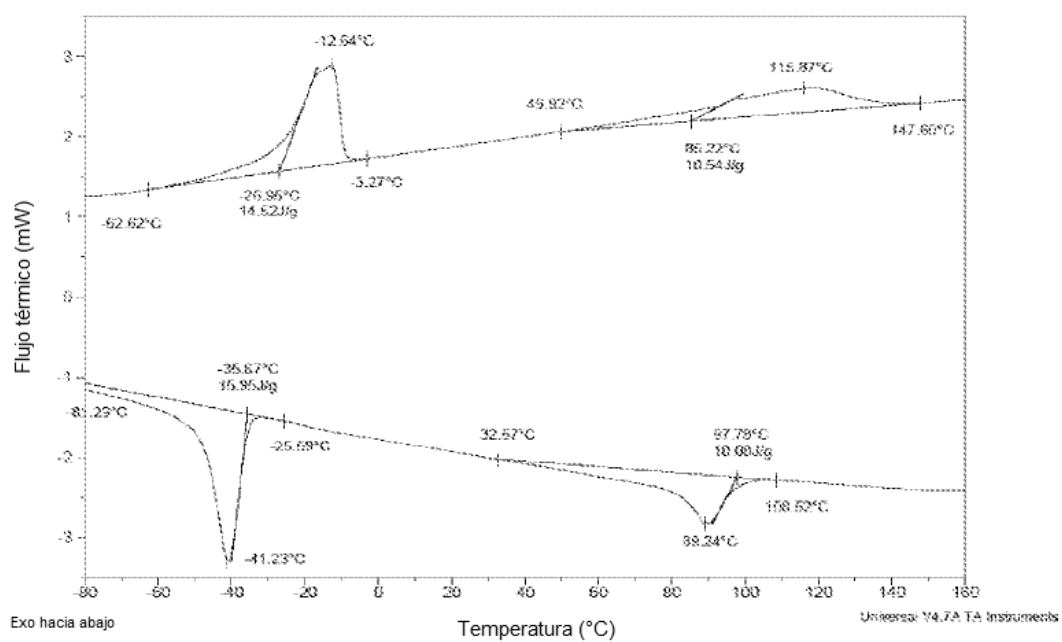


Figura 11

Diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 21 (MM57)

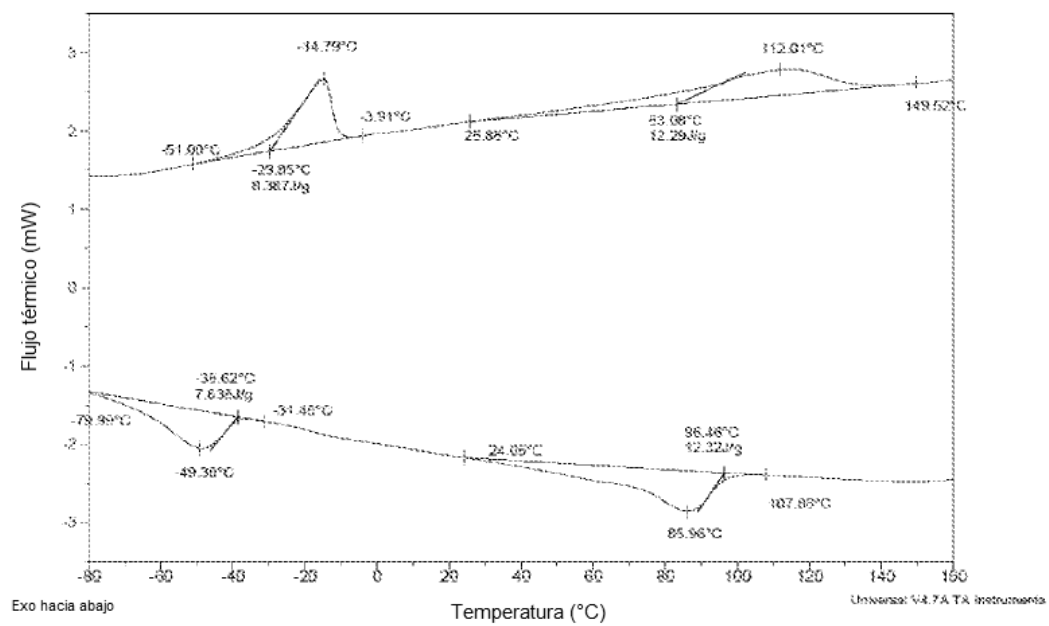


Figura 12

Diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 22 (MM58)

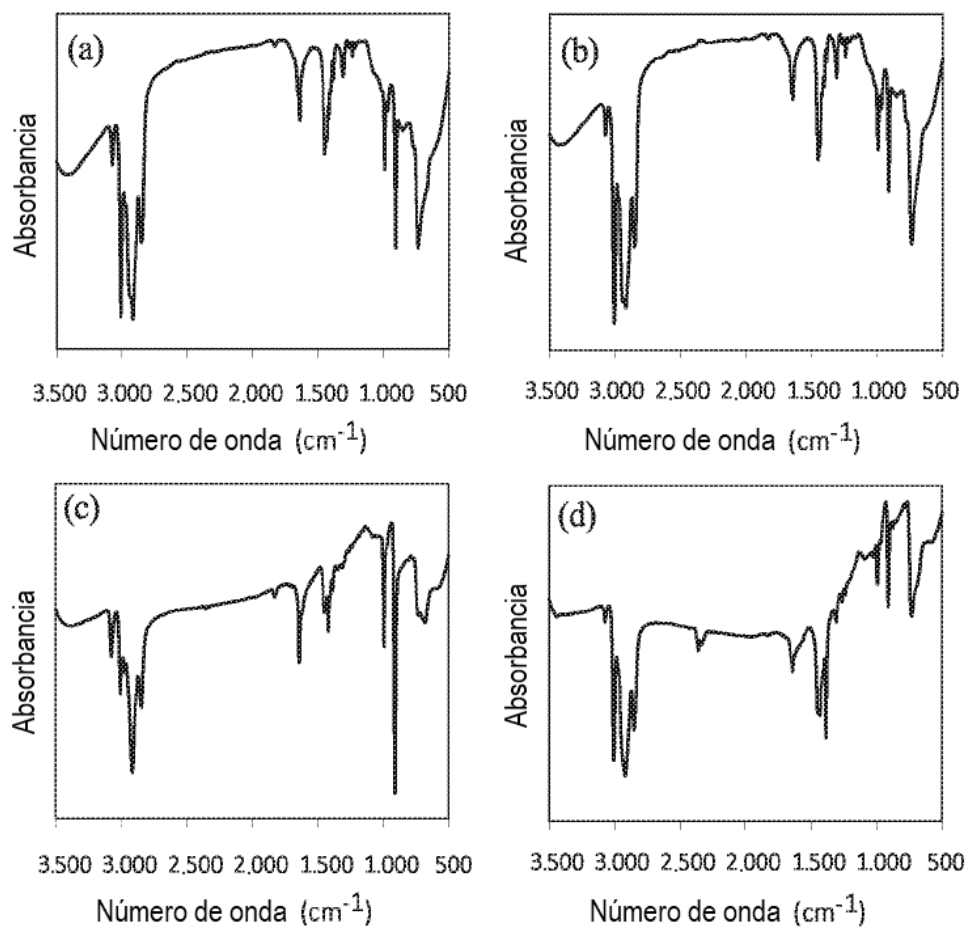


Figura 13

Espectros FT-IR de los polibutadienos obtenidos: (a) MM59 (Ejemplo 20); (b) MM58 (Ejemplo 22);
(c) MM68 (Ejemplo 23); (d) MM69 (Ejemplo 24)

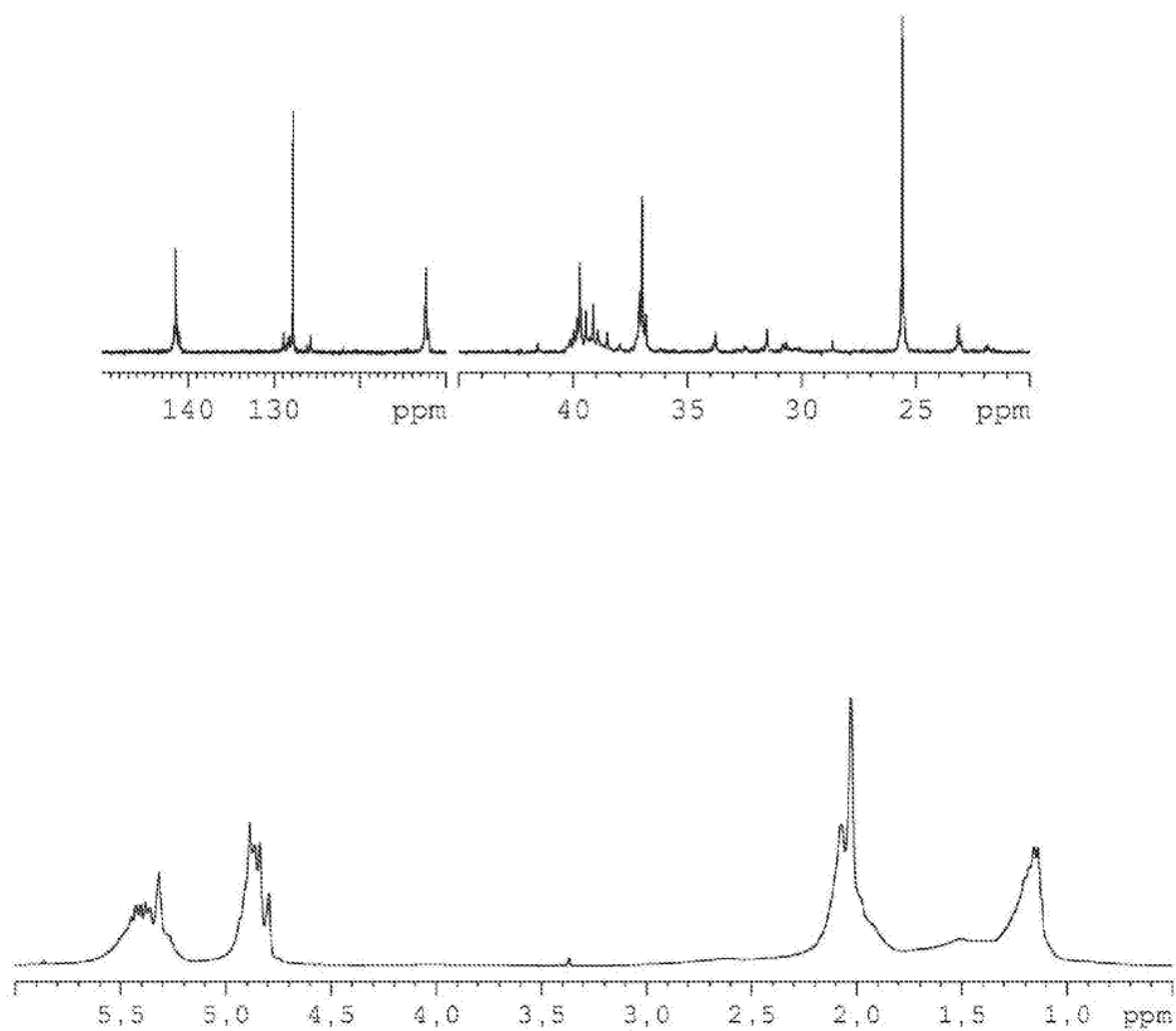


Figura 14

Espectro ^{13}C -RMN (arriba) y espectro ^1H -RMN (abajo)
del polibutadieno dibloque del Ejemplo 20 (MM59)

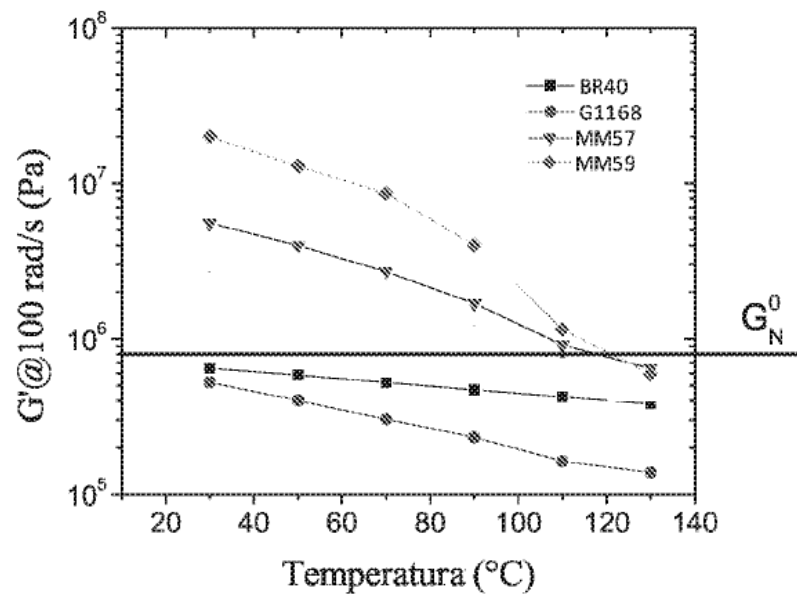


Figura 15

Módulos elásticos (G') a 100 rad/s con respecto a la temperatura, para el polibutadieno de referencia del Ejemplo 19 (G1168), para los polibutadienos dibloque estereorregulares de los Ejemplos 20 (MM59) y 21 (MM57) y para la muestra de referencia de polibutadieno Europrene NEOCIS® BR40 (BR40)

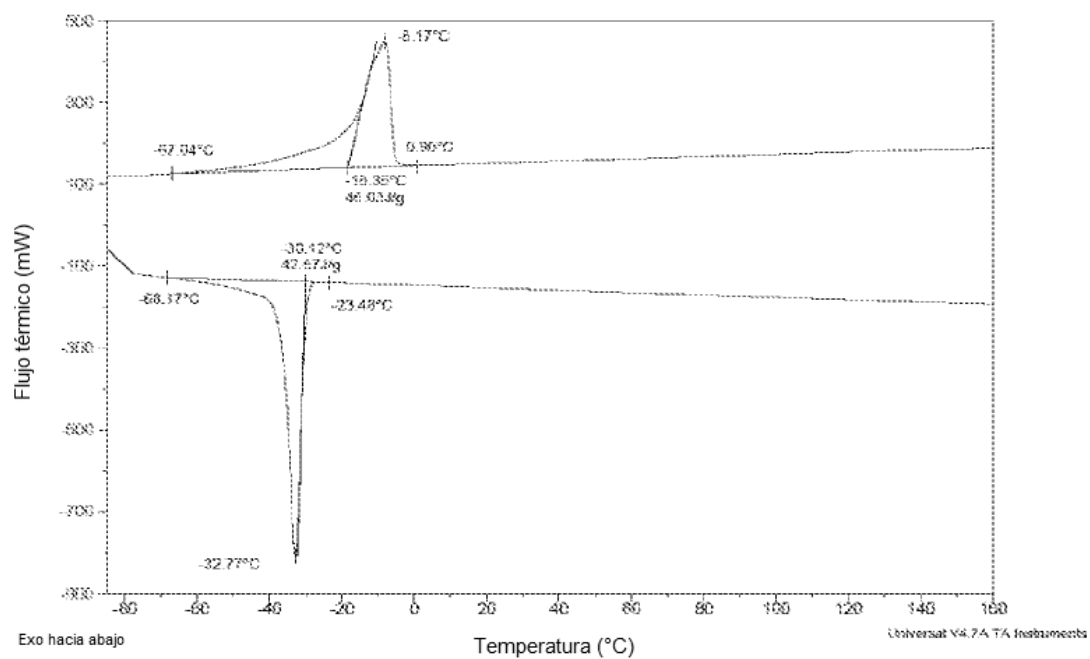


Figura 16

Diagrama DSC del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 19 (G1168)

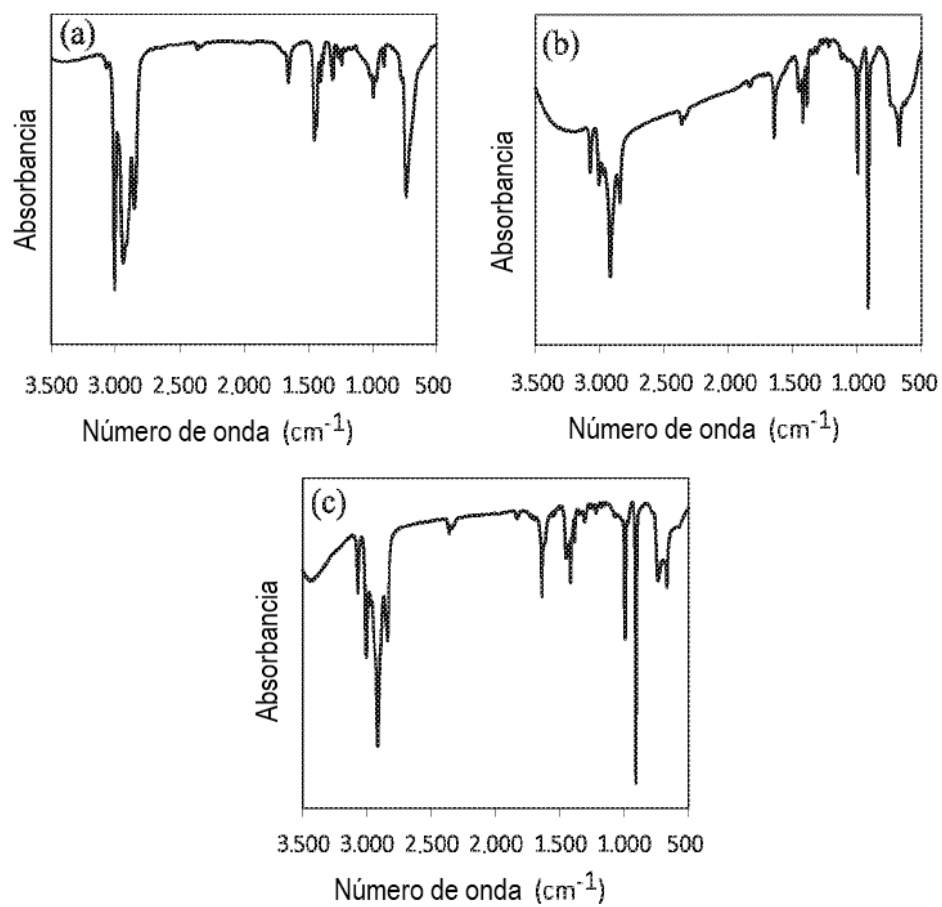


Figura 17

Espectros FT-IR de los polibutadienos obtenidos: (a) MM67 (Ejemplo 25); (b) MM70 (Ejemplo 26);
(c) MM71 (Ejemplo 27)

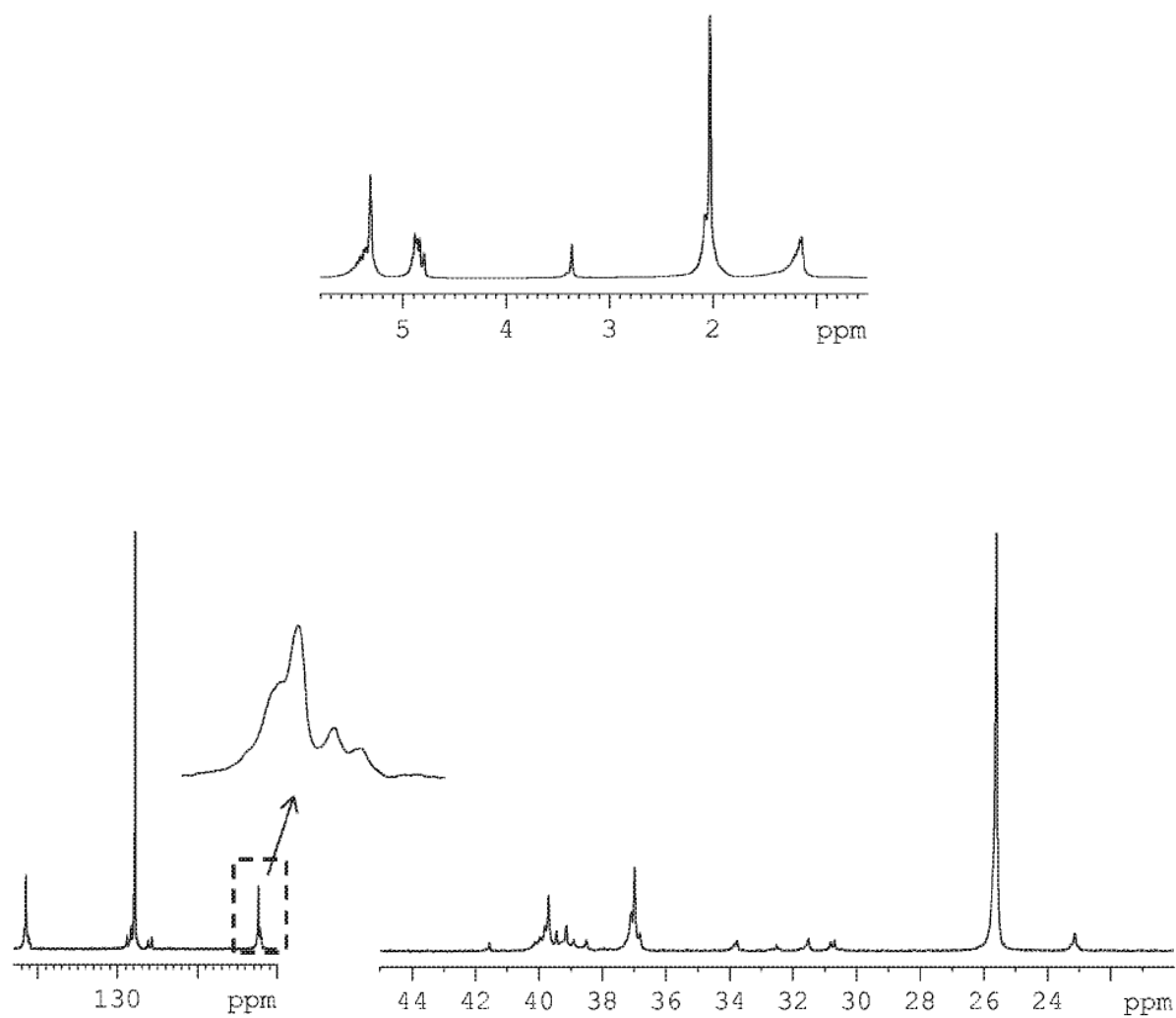


Figura 18

Espectro ^{13}C -RMN (arriba) y espectro ^1H -RMN (abajo)
del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 27 (MM71)

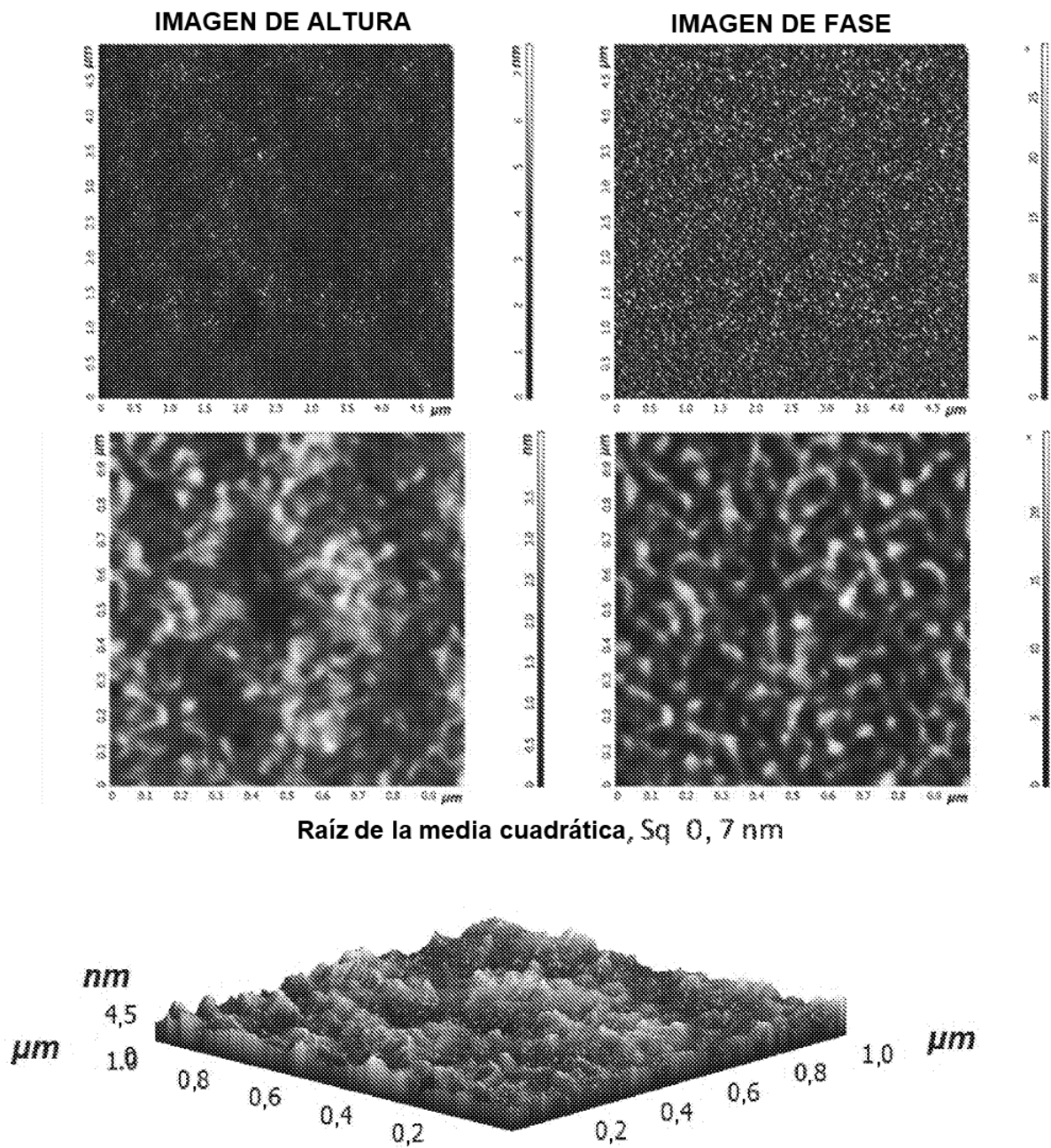
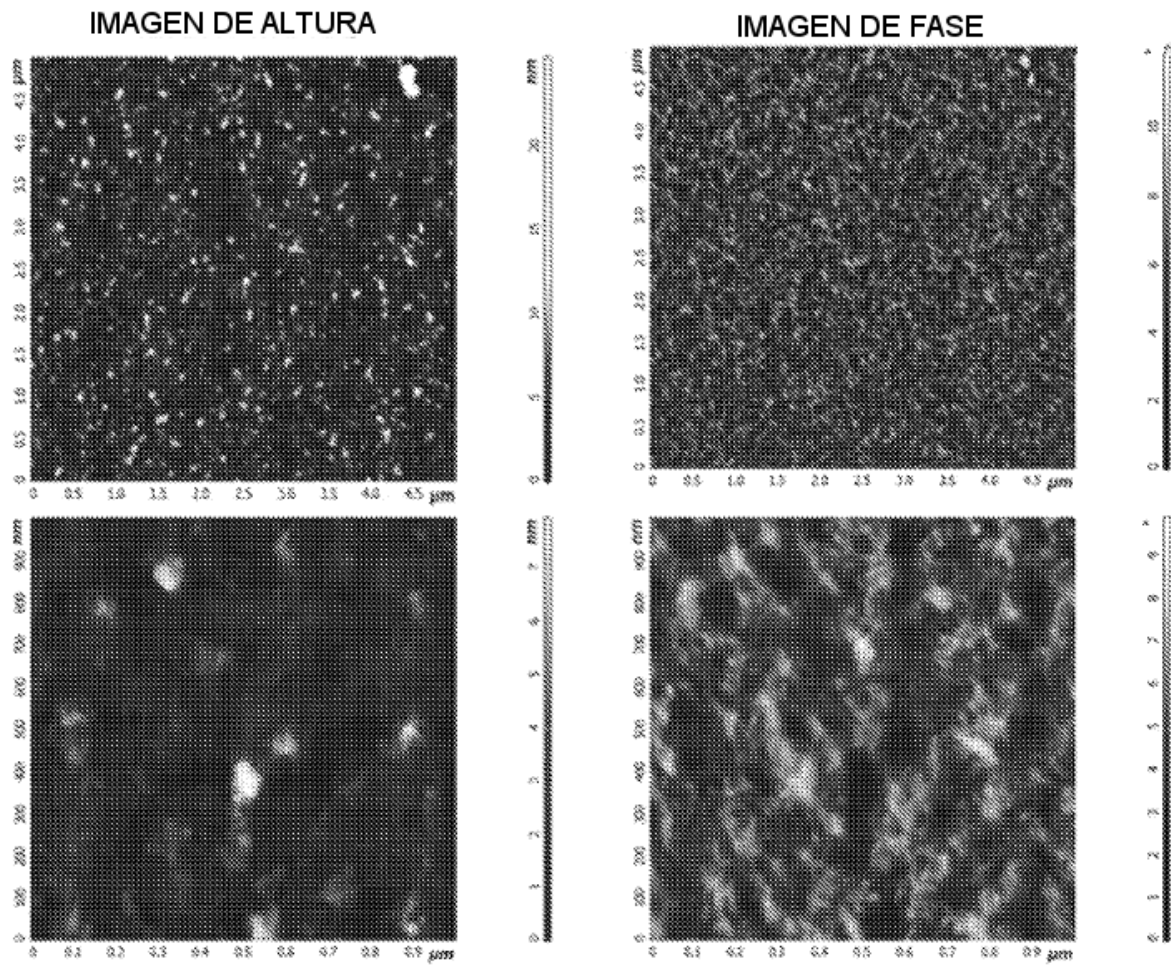


Figura 19

Microscopía de fuerza atómica (AFM) del polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 27 (MM71)



Raíz de la media cuadrática, Sq 1,6 nm

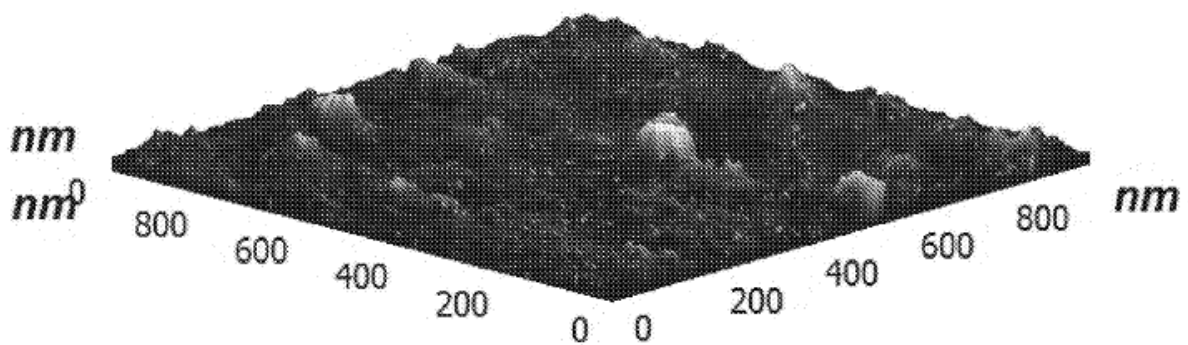


Figura 20
Microscopía de fuerza atómica (AFM) del
polibutadieno dibloque estereorregular del Ejemplo 27 (MM71)