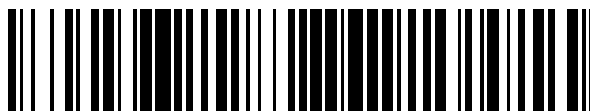


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 538**

51 Int. Cl.:

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 36/00 (2006.01)

C08F 136/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2012 PCT/EP2012/067990**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2013 WO13037911**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2012 E 12775449 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2756009**

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

30 Prioridad:

14.09.2011 IT MI20111652

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

19.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 735 538 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Complejo oxo-nitrogenado de lantánidos, sistema catalítico que comprende dicho complejo oxo-nitrogenado y proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados

La presente invención según las reivindicaciones 1 a 13 se refiere a un complejo oxo-nitrogenado de lantánidos.

- 5 Más específicamente, la presente invención según las reivindicaciones 1 a 4 se refiere a un complejo oxo-nitrogenado de lantánidos y su uso en un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados.

La presente invención según las reivindicaciones 5 a 8 se refiere también a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende dicho complejo oxo-nitrogenado de lantánidos.

- 10 Además, la presente invención según las reivindicaciones 9 a 13 se refiere a un proceso de (co)polimerización de dienos conjugados, en particular un proceso para la polimerización de 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado en que usa dicho sistema catalítico.

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

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

- 20 Un primer sistema catalítico capaz de dar un polibutadieno que tiene un contenido de unidades 1,4-trans que oscila de 70% a 90% se describe en la patente americana US 3.050.513 y estaba basado en compuestos de titanio que contenían yodo, tal como, por ejemplo, tetrayoduro de titanio (TiI_4), combinado con un hidruro de aluminio tal como, por ejemplo, hidruro de litio y aluminio, hidruro de sodio y aluminio, hidruro de potasio y aluminio, hidruro de rubidio y aluminio, hidruro de cesio y aluminio.

- 25 Se hicieron entonces esfuerzos en la técnica para encontrar sistemas catalíticos capaces de dar polibutadieno que tuviera un alto contenido de unidades 1,4-cis.

- Los sistemas catalíticos capaces de dar un polibutadieno que tiene un contenido de 1,4-cis igual a aproximadamente 93% se describen, por ejemplo, por W. Cooper en "The Stereo Rubbers" (1977), Ed. W. M. Saltman, Wiley, Nueva York, página 21 (sistema catalítico: $Al_iBu_{3-i}TiI_4$); W. Marconi et al., en "Chimica Industriale" (1963), Vol. 45, página 522 (sistema catalítico: $AlEt_3-AlEt_2I-TiCl_4$); W. Marconi et al., en "Journal of Polymer Science" (1965), Parte A, Vol. 3, página 735 (sistema catalítico: $AlHCl_2.OEt_2-TiCl_4-AlI_3$).

- 30 La formación de sistemas catalíticos caracterizados por una mayor estereoespecificidad capaces de dar polibutadieno que tiene un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente 96%, se describe, por ejemplo: con respecto a sistemas catalíticos que comprenden cobalto, en la patente italiana IT 592.477 y por Gippin M. et al. en "Industrial & Engineering Chemistry, Product Research and Development" (1962), Vol. 1(1), páginas 32-39; con respecto a sistemas catalíticos que comprenden níquel, por Ueda et. al., en "Koogyo Kagaku Zasshi" (1963), Vol. 66, página 1103, y por Throckmorton et al. en "Rubber Chemistry and Technology" (1972), Vol. 45, páginas 268-277.

Algunos trabajos que se refieren al uso de sistemas catalíticos que comprenden lantánidos para la polimerización 1,4-cis de dienos conjugados se publicaron en la primer mitad de los sesenta.

- 40 Saltman et al. en "Rubber Chemistry and Technology" (1973), Vol. 46, página 1055 y Throckmorton et al. en "Kautschuk und Gummi Kunststoffe" (1969), Vol. 22, página 293, por ejemplo, describen el uso de sistemas catalíticos que comprende cerio. Estos sistemas catalíticos, sin embargo, se abandonaron pronto como resultado de los residuos metálicos que permanecían en el polímero que provocaban una oxidación del propio polímero.

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

- 50 Se conoce también el uso de sistemas catalíticos que comprenden alilos de uranio capaces de proporcionar un polibutadieno que tiene un contenido muy alto de unidades 1,4-cis (es decir $\geq 99\%$) como se describe, por ejemplo, por Lugli et al. en "Die Makromolekulare Chemie" (1974), Vol. 175, Edición 7, páginas 2021-2027; De Chirico A. et al. en "Die Makromolekulare Chemie" (1974), Vol. 175, Edición 7, páginas 2029-2038; Bruzzzone M. et al. en "Rubber Chemistry and Technology" (1974), Vol. 47, página 1175; Mazzei A. en "Die Makromolekulare Chemie" (1981), Vol. 4, Suplemento de edición 3, páginas 61-72. Estos sistemas catalíticos, se abandonaron también debido a la presencia de residuos radioactivos en los polímeros obtenidos.

El documento US6780947 describe un complejo organometálico particular de un metal de transición o del grupo de lantánidos, una composición catalítica que lo comprende y al menos un activador organometálico, además de un proceso para la (co)polimerización de [alfa]-olefinas en un amplio intervalo de temperaturas y presiones, en presencia de dicha composición catalítica.

- 5 El documento US2008114136 describe un complejo metálico que comprende un ligando tridentado mono-aniónico y una composición catalítica de polimerización que contiene lo mismo. Además, el documento US2008114136 describe un polímero de isopreno, un polímero de butadieno, un copolímero de isopreno-estireno, un copolímero de butadieno-estireno, un copolímero de butadieno-isopreno, y un copolímero de butadieno-isopreno-estireno.

- 10 El documento US2010286350 describe polimerizaciones selectivas cis 1,4 de isopreno o butadieno, y específicamente, un sistema catalítico bicomponente útil para la polimerización selectiva cis 1,4 de isopreno o butadieno, además de un proceso para preparar unos polímeros altamente regulados cis-1,4 catalizando la polimerización de isopreno o butadieno usando este sistema catalítico.

- 15 El documento EP1367069 describe complejos metálicos que contienen al menos un enlace metal nitrógeno o metal fósforo, más particularmente al menos un enlace metal nitrógeno y la preparación del catalizador y el uso del catalizador preparado para producir homopolímeros o copolímeros de dienos conjugados o copolímeros de dienos conjugados con alfa-olefinas aromáticas, preferiblemente por, aunque no limitados a, la polimerización de 1,3-butadieno o isopreno o por la copolimerización de 1,3-butadieno o isopreno con estireno, para-metilestireno o divinilbenceno o por la copolimerización de 1,3-butadieno con isopreno. Más preferiblemente el homopolímero de polidieno o las secuencias de polidieno del copolímero consisten predominantemente en unidades trans e incluso
20 más preferiblemente la copolimerización de un monómero de dieno conjugado con un monómero de alfa-olefina aromática da por resultado copolímeros aleatorios,

descritos, por ejemplo, por Ricci G. et al., en "Die Makromolekulare Chemie", Rapid Communications, (1986), Vol. 7, página 335.

- 25 Se realizaron entonces estudios adicionales con el objetivo de encontrar nuevos sistemas catalíticos que comprenden lantánidos y/o de mejorar la actividad catalítica de sistemas catalíticos ya conocidos.

- En particular, se realizaron estudios principalmente en sistemas catalíticos que comprendían neodimio ya que estos sistemas catalíticos tenían una mayor actividad catalítica con respecto a los sistemas catalíticos que comprendían otros lantánidos y eran capaces de proporcionar polímeros que, después de la vulcanización, tenían una mayor resistencia al envejecimiento con respecto a los polímeros obtenidos con sistemas catalíticos que comprendían titanio, cobalto y níquel. Además, estos estudios estaban también soportados por la gran disponibilidad, a un bajo precio, de los precursores, incluyendo neodimio.

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

- 35 La patente americana US 4.242.232 describe un catalizador que comprende (a) una mezcla de reacción formada haciendo reaccionar un carboxilato de un metal que tiene un número atómico que oscila de 57 a 71 tal como, por ejemplo, lantano, cerio, praseodimio, neodimio con un trialquilaluminio, (b) un alquilaluminio y/o un hidruro de alquilaluminio y (c) un ácido de Lewis. El polibutadieno obtenido usando dicho catalizador tiene un contenido de unidades 1,4-cis que oscila de 80% a 99%.

- 40 En su forma más simple, los sistemas catalíticos que comprenden neodimio se obtienen por reacción entre tricloruro de neodimio, como tal o complejado con donantes (p.ej., alcoholes, éteres, tri-butil-fosfato, alquil-sulfóxidos, amidas, piridina) y un tri-alquilaluminio (p.ej., tri-isobutilaluminio, tri-etilaluminio, trimetilaluminio): en este caso, estos son sistemas catalíticos binarios. Dichos sistemas catalíticos binarios se describen, por ejemplo, por Yang J. H. et al., en "Macromolecules" (1982), Vol. 15(2), páginas 230-233; Porri L. et al. en "Macromolecular Symposia" (1998), Vol. 128, Edición 1, páginas 53-61.

- 45 De forma alternativa, el cloruro de neodimio puede obtenerse por reacción de un compuesto de neodimio (p.ej., alcoholato, carboxilato) con un donante de cloro (p.ej., cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, tricloruro de trietil-bis-aluminio, cloruro de t-butilo) y después se hace reaccionar con un alquilo de aluminio o un trialquilaluminio: en este caso, estos son sistemas catalíticos terciarios. Dichos sistemas catalíticos terciarios se describen, por ejemplo, por: Cabassi F. et al. en "Transition Metal Catalyzed Polymerizations" (1988), Quirk R. P. Ed., Cambridge University Press, MA, EE.UU., páginas 655-670; Ricci G. et al. en "Polymer Communications Guilford" (1987), Vol. 28, Edición 8, páginas 223-226; o en la patente italiana IT 1.197.465.

- 55 El orden para añadir los componentes (donante de cloro, alquilaluminio o trialquilaluminio) al compuesto de neodimio puede ser extremadamente importante para la naturaleza del sistema catalítico a obtener. Añadiendo primero

hidruro de alquilaluminio o trialquilaluminio y solo posteriormente el donante de cloro, de hecho, se obtienen catalizadores homogéneos; al revés, cuando el donante de cloro se añade antes que el hidruro de alquilaluminio o trialquilaluminio, se obtienen sistemas heterogéneos, como se describe, por ejemplo, por Porri et al. en "ACS Symposium Series" (2000), Vol. 749, Capítulo 2, páginas 15-30. El orden de adición de los componentes mencionados anteriormente es también decisivo para la actividad catalítica y para la polidispersión de los polímeros resultantes.

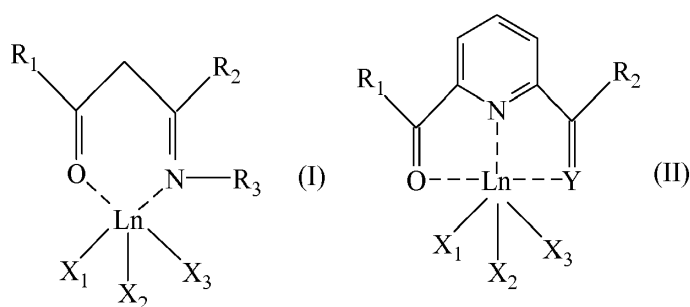
En los sistemas catalíticos binarios y ternarios mencionados anteriormente, sin embargo, el porcentaje de neodimio catalíticamente activo es relativamente bajo, oscilando normalmente de 7% a 8% (refiriéndose dicho porcentaje al porcentaje molar de neodimio activo con respecto a los moles totales de neodimio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

Se han obtenido sistemas catalíticos ternarios mucho más activos, que contienen un mayor porcentaje de neodimio catalíticamente activo, por reacción entre compuestos de alilo de neodimio, obtenidos por reacción entre el complejo de cloruro de neodimio con tetrahidrofurano (THF) y alilo de Grignard, y alquilaluminio [p.ej., trialquilaluminio, metilaluminoxano (MAO), tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO)], como se describe, por ejemplo, en la patente italiana IT 1.228.442; o por: Porri L. et al. en "Macromolecular Symposia" (1993), Vol. 66, páginas 231-244; Porri L. et al. en "Polymer Preprints", "American Chemical Society Division Polymer Chemistry" (1998), Vol. 39, páginas 214-215; Porri L. en "Recent developments in Lanthanide catalysts for 1,3-diene polymerization", en "ACS Symposium Series 749 - Olefin Polymerization: Emerging Frontiers" (2000), P. Arjunan, J. C. McGrath y T. Hanlon Eds., Oxford University Press, EE.UU., páginas 15-30. Dichos sistemas catalíticos ternarios proporcionan un polibutadieno que tiene una polidispersión mucho menor que los obtenidos por medio de los sistemas catalíticos ternarios clásicos mencionados anteriores. Además, dichos sistemas catalíticos ternarios pueden producir también poliisopreno y/u otros polímeros derivados de la (co)polimerización de butadienos sustituidos, que proporcionan (co)polímeros con un alto contenido de unidades 1,4-cis (es decir, contenido de $\geq 90\%$). En particular, se obtiene un polímero de la polimerización de isopreno, que tiene un contenido un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente 94%, que puede usarse de forma ventajosa para producir mezclas elastoméricas para la producción de neumáticos.

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

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

Un objeto de la presente invención se refiere por tanto a un complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (I) o (II):

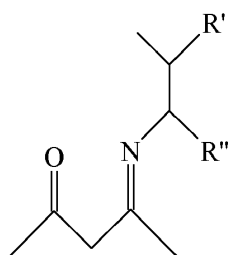


en donde:

- Ln representa un metal de la serie de lantánidos, preferiblemente seleccionado de neodimio (Nd), lantano (La), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd), europio (Eu), terbio (Tb), samario (Sm), erbio (Er), iterbio (Yb);

- R₁ y R₂, iguales o diferentes el uno del otro, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;

- R₃ representa un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos; o R₃ representa un grupo cetoinamina que tiene la fórmula:



- en donde R' y R'', iguales o diferentes el uno del otro, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;

5 - Y representa un átomo de oxígeno; o un grupo -N-R₄ en donde R₄ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;

10 - o, cuando Y representa un grupo -N-R₄, R₂ y R₄ pueden estar unidos opcionalmente el uno al otro para así formar, junto con los demás átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, conteniendo dicho ciclo opcionalmente otros heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

15 - X₁, X₂ y X₃, iguales o diferentes los unos de los otros, representan un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados, grupos -OCOR₅ o -OR₅ en donde R₅ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₁₅, lineales o ramificados.

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

20 Para el propósito de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "metal que pertenece a la familia de lantánidos" significa cualquier metal que pertenezca a la Tabla periódica de los elementos que tenga un número atómico que oscila de 57 a 71.

Debería anotarse que, para los propósitos de la presente invención y las siguientes reivindicaciones, el término "Tabla periódica de los elementos" se refiere a la versión de la IUPAC de la "Tabla periódica de los elementos" fechada el 22 de junio de 2007, proporcionada en la siguiente página web de internet www.iupac.org/reports/periodic_table.

25 El término "grupos alquilo "C₁-C₂₀" se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀ son: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, n-nonilo, n-decilo, 2-butilo, 5-metilhexilo, 4-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo.

30 El término "grupos cicloalquilo" se refiere a grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes los unos de los otros, seleccionados de: átomos de halógeno; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, hexametil-ciclohexilo, pentametilciclopentilo, 2-ciclooctiletilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo.

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

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

45 Según una realización preferida de la presente invención, en dicho complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tienen la fórmula general (I):

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

- R₁ y R₂, lo mismo el uno que el otro, son un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, y son preferiblemente un grupo metilo; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

5 - R₃ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos fenilo opcionalmente sustituidos, grupos cicloalquilos opcionalmente sustituidos;

- X₁, X₂ y X₃, iguales los unos a los otros, son un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro.

Según una realización preferida de la presente invención, en dicho complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tienen la fórmula general (II):

10 - Ln es neodimio (Nd), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd), lantano (La), preferiblemente neodimio (Nd);

- R₁ y R₂, lo mismo el uno que el otro, son un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, y son preferiblemente un grupo metilo; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

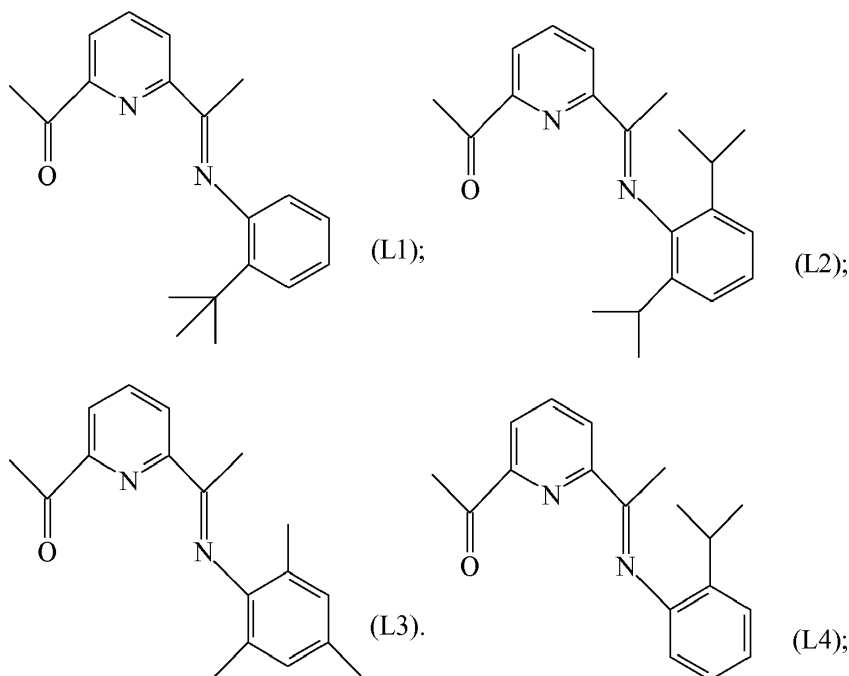
15 - Y es un átomo de oxígeno; o un grupo -N-R₄ en donde R₄ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos fenilo opcionalmente sustituidos, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

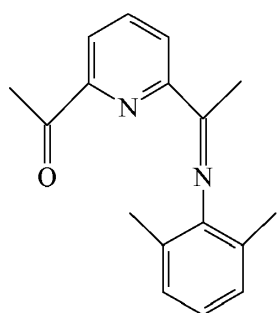
- X₁, X₂ y X₃, iguales los unos a los otros, son un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro.

20 Se pretende que el complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tienen la fórmula general (I) o (II), según la presente invención, esté en cualquier forma física tal como, por ejemplo, forma sólida aislada y purificada, forma solvatada con un disolvente adecuado, o soportada en sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, preferiblemente que tiene una forma física granular o en polvo.

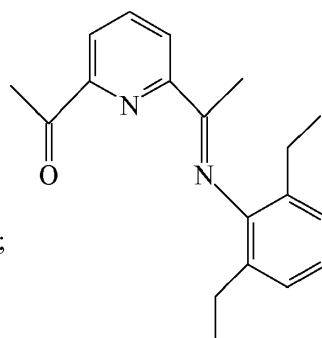
El complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tienen fórmula general (I) o (II) se prepara partiendo de ligandos conocidos en la técnica.

25 Ejemplos específicos de ligandos que pueden usarse para el propósito de la presente invención son los que tienen las siguientes fórmulas (L1)-(L13):

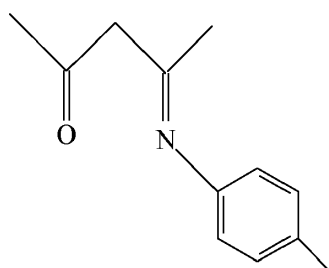




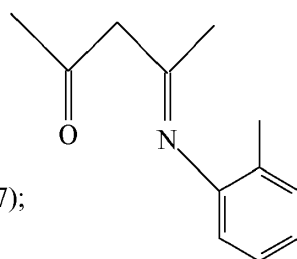
(L5);



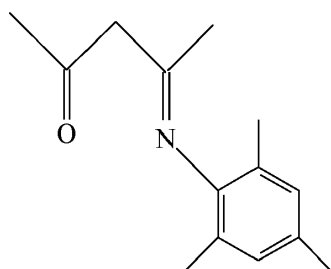
(L6);



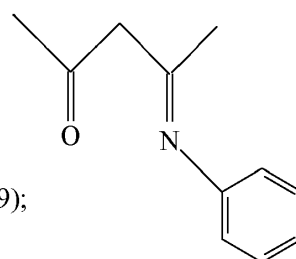
(L7);



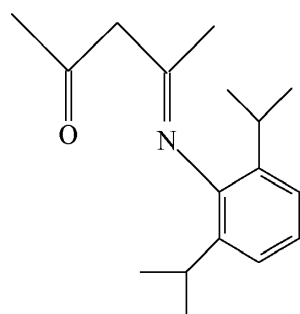
(L8);



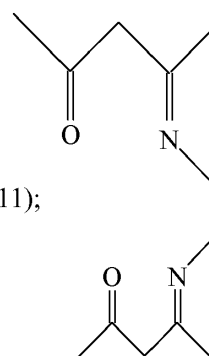
(L9);



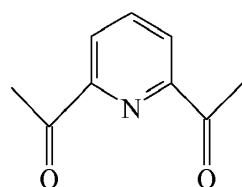
(L10);



(L11);



(L12);



(L13).

5

10

Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1) - (L12), pueden prepararse por medio de procesos conocidos en la técnica. Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L12) pueden prepararse, por ejemplo, por medio de reacciones de condensación entre aminas primarias y dicetonas como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2001/10875; o por: Parks J. E. y Holm R. H. en "Inorganic Chemistry" (1968), Vol 7(7), páginas 1408-1416; Roberts E. y Turner E. E. en "Journal of Chemical Society" (1927), página 1832; Dudek G. O. y Holm R. H. en "Journal of the American Chemical Society" (1961), Vol. 83, Edición 9, páginas 2099-2104. El ligando (L13), es decir, 2,6-diacetilpiridina, está disponible comercialmente (Aldrich). El complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene fórmula general (I) o (II) puede prepararse según procesos conocidos en la técnica para la

5 preparación de complejos análogos de otros metales tales como, por ejemplo, cobalto, níquel. Dicho complejo oxo-nitrogenado de lantánidos puede prepararse, por ejemplo, por reacción entre compuestos de lantánidos que tienen la fórmula general $\text{Ln}(\text{X})_3$ en donde Ln y X tienen los mismos significados descritos anteriormente, como tal o complejados con éteres [por ejemplo, dietiléter, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano], con ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L13) indicadas anteriormente, en una relación molar de ligando (L)/lantánido (Ln) que oscila de 1 a 1,5, operando preferiblemente en presencia de al menos un disolvente éter [por ejemplo, tetrahidrofurano (THF)], a temperatura ambiente o superior. El complejo oxo-nitrogenado de lantánidos así obtenido pueden recuperarse posteriormente por medio de métodos conocidos en la técnica, tal como, por ejemplo, precipitación por medio de un no disolvente (por ejemplo, pentano), seguido por separación por filtración o decantación y solubilización posterior opcional en un disolvente adecuado seguido por cristalización a baja temperatura.

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

15 Como se especifica anteriormente, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende dicho complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tienen la fórmula general (I) o (II).

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

(a) al menos un complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tienen la fórmula general (I) o (II);

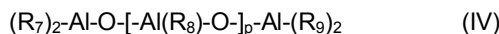
(b) al menos un co-catalizador seleccionado de:

20 (b₁) alquilaluminios que tienen la fórmula general (III)



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

25 (b₂) aluminoxanos que tienen fórmula general (IV):



30 en donde R₇, R₈ y R₉, iguales o diferentes los unos de los otros, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo C₃-C₂₀, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y p es un número entero que oscila de 0 a 1000;

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



35 en donde D⁺ representa un ácido de Brønsted capaz de dar un protón y de reaccionar de forma irreversible con el sustituyente X del complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (I) o (II); E⁻ representa un anión compatible capaz de estabilizar la especie catalítica activa que se generan por la reacción de los dos componentes y que es suficientemente lábil como para ser capaz de eliminarse por un monómero olefínico, preferiblemente un átomo de boro, incluso más preferiblemente un anión que tiene la fórmula B(Ar)₄⁻ en donde los sustituyentes Ar, iguales o diferentes los unos de los otros, se seleccionan de grupos arilo, tales como, por ejemplo, fenilo, pentafluorofenilo, bis(trifluorometil)fenilo.

40 Ejemplos específicos de alquilaluminios (b₁) que son particularmente útiles para el propósito de la presente invención son: tri-metilaluminio, tri-(2,3,3-tri-metilbutil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-hexil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-heptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-pentil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-hexil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-heptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-propil-hexil)-aluminio, tri-etil-aluminio, tri-(2-etil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3-di-etil-pentil-aluminio), tri-n-propil-aluminio, tri-isopropil-aluminio, tri-(2-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-isopropil-3-metil-butil)-aluminio, tri-n-butil-aluminio, tri-isobutil-aluminio (TIBA), tri-terc-butil-aluminio, tri-(2-isobutil-3-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-hexil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-di-metilbutil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2-isopropil-3,3-dimetil-butil)-aluminio, tri-(2-trimetilsilil-propil)-aluminio, tri-2-metil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-3-fenilbutil)-aluminio, tri-(2-fenil-propil)-aluminio, tri-[2-(4-fluoro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(4-cloro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(3-isopropilfenil-tri-(2-fenil-butil)-aluminio, tri-(3-metil-2-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-fenil-pentil)-aluminio, tri-[2-(penta-fluoro-fenil)-propil]-aluminio, tri-(2,2-difenil-etil)-aluminio, tri-(2-fenil-metil-propil)-aluminio, tri-pentil-aluminio, tri-hexil-aluminio, tri-ciclohexil-aluminio, trioctil-aluminio, hidruro de di-etil-aluminio, hidruro de di-n-propilaluminio, hidruro de di-n-butil-aluminio, hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH), hidruro de di-hexil-aluminio, hidruro de di-isohexilaluminio, hidruro de dioctil-aluminio, hidruro de isooctil-aluminio, di-hidruro

de etil aluminio, di-hidruro de n-propil-aluminio, di-hidruro de isobutil-aluminio, cloruro de dietil-aluminio, dicloruro de mono-etil-aluminio, cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-isobutil-aluminio, dicloruro de isobutil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio, y también los correspondientes compuestos en que uno de los sustituyentes hidrocarbonados está sustituido con un átomo de hidrógeno y aquellos en que uno o dos de los sustituyentes hidrocarbonados están sustituidos con un grupo isobutilo. Se prefieren particularmente tri-isobutil-aluminio (TIBA), hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH).

Ejemplos específicos de aluminóxanos (b_2) que son particularmente útiles para el propósito de la presente invención son: metilaluminóxano (MAO), etil-aluminóxano, n-butil-aluminóxano, tetra-isobutil-aluminóxano (TIBAO), terc-butil-aluminóxano, tetra-(2,4,4-tri-metilpentil)-aluminóxano (TIOAO), tetra-(2,3-di-metilbutil)-aluminóxano (TDMBAO), tetra-(2,3,3-tri-metilbutil)-aluminóxano (TTMBAO). Se prefieren particularmente metilaluminóxano (MAO), tetra-isobutil-aluminóxano (TIBAO). Dichos aluminóxanos pueden prepararse según los procesos conocidos en la técnica. Dichos aluminóxanos pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar al menos un tri-alquil-aluminio o al menos un monocloruro de di-alquilaluminio con agua o con una sal que contiene agua de cristalización tal como, por ejemplo, pentahidrato de sulfato de cobre, hexadecahidrato de sulfato y aluminio, en presencia de al menos un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno.

Ejemplos específicos de compuestos (b_3) que tienen la fórmula general (V) que son particularmente útiles para el objetivo de la presente invención son: tetrakis-pentafluorofenil-borato, tributilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-aluminato, tributilamonio-tetrakis-[(3,5-di-(trifluorofenil))-borato, tributilamonio-tetrakis-(4-fluorofenil)]-borato, N,N-dimetilbencil-amonio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, N,N-di-metil-hexilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis-(pentafluorofenil)-aluminato, di-(propil)-amonio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, di-(ciclohexil)-amonio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, trifenil-carbenio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenilcarbenio-tetrakis-(penta-fluorofenil)-aluminato. Se prefiere tetrakis-pentafluorofenil-borato.

De forma alternativa, los compuestos (b_3) pueden seleccionarse de compuestos que tienen la fórmula $B(Ar)_3$ en donde Ar tiene los mismos significados descritos anteriormente; o de compuestos que tienen la fórmula $B(Ar)_3P$ en donde Ar tiene los mismos significados descritos anteriormente y P es un radical pirrol opcionalmente sustituido.

Detalles adicionales relacionados con alquilos de aluminio (b_1), aluminóxanos (b_2) y compuestos (b_3), pueden encontrarse en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

Para el propósito de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "moles" y "relación molar" se usan con referencia a los compuestos que consisten en moléculas y además con referencia a átomos e iones, omitiendo, para lo último, los términos "átomo gramo" o "relación atómica", incluso si es científicamente más correcto.

Según una realización preferida de la presente invención, en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo oxo-nitrogenado de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) o (II) y el aluminio presente en el co-catalizador (b) seleccionado de alquilaluminios (b_1) o aluminóxanos (b_2), puede oscilar de 5 a 5.000, preferiblemente de 10 a 1.000.

Según una realización preferida de la presente invención, en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo oxo-nitrogenado de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) o (II) y el boro presente en el co-catalizador (b) seleccionado de compuestos (b_3) que tiene la fórmula general (IV), puede oscilar de 0,1 a 15, preferiblemente de 0,5 a 10.

Para el propósito de la presente invención, otros aditivos o componentes pueden añadirse opcionalmente al sistema catalítico anterior para adaptarlo para así satisfacer necesidades prácticas específicas. Los sistemas catalíticos así obtenidos deberían considerarse por tanto como que están incluidos en el alcance de la presente invención. Los aditivos y/o componentes que pueden añadirse en la preparación y/o formulación del sistema catalítico objeto de la presente invención son, por ejemplo, disolventes inertes, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos; éteres alifáticos y/o aromáticos; aditivos que coordinan débilmente (p.ej., bases de Lewis) seleccionados, por ejemplo, de olefinas no polimerizables; éteres estéricamente impedidos o pobres electrónicamente; agentes halogenantes tales como, por ejemplo, haluros de silicio, hidrocarburos halogenados, preferiblemente clorados; o mezclas de los mismos.

Dicho sistema catalítico puede prepararse según los procesos conocidos en la técnica.

Dicho sistema catalítico, por ejemplo, puede prepararse de forma separada (preformada) e introducirse posteriormente en el medio de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico puede prepararse haciendo reaccionar al menos un complejo oxo-nitrogenado de lantánidos (a) que tiene fórmula general (I) o (II) con al menos un co-catalizador (b), opcionalmente en presencia de otros aditivos o componentes seleccionados de los enumerados anteriormente, en presencia de un disolvente tal como, por ejemplo, tolueno, heptano, a una temperatura que oscila de 20°C a 60°C, durante un tiempo que oscila de 10 segundos a 10 horas, preferiblemente de 30 segundos a 5 horas. Más detalles en la preparación de dicho sistema catalítico puede encontrarse en los ejemplos proporcionados a continuación.

De forma alternativa, dicho sistema catalítico puede prepararse *in situ*, es decir directamente en el medio de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico puede prepararse introduciendo el complejo oxo-nitrogenado de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) o (II), el co-catalizador (b) y el (los) dieno(s) conjugado(s) preseleccionado(s) a (co)polimerizar, de forma separada, operando bajo las condiciones en que se realiza la (co)polimerización.

Para el propósito de la presente invención, los sistemas catalíticos anteriores pueden también estar soportados en sólidos inertes, preferiblemente que consisten en óxidos de silicio y/o aluminio, tal como, por ejemplo, sílice, alúmina o silico-aluminatos. Las técnicas de soporte conocidas pueden usarse para soportar dichos sistemas catalíticos, que comprenden generalmente el contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre el vehículo, opcionalmente activado por calentamiento de temperaturas mayores de 200°C, y uno o ambos de los componentes (a) y (b) del sistema catalítico objeto de la presente invención. Para el propósito de la presente invención, no es necesario que ambos componentes estén soportados, ya que el complejo oxo-nitrogenado de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) o (II) solo, o el co-catalizador (b) solo, pueden estar presentes en la superficie del vehículo. En el último caso, el componente perdido en la superficie se pone posteriormente en contacto con el componente soportado, en el momento en que el catalizador activo para la polimerización se va a formar.

El complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (I) o (II), y los sistemas catalíticos basados en él, que se han soportado en un sólido mediante la funcionalización del último y la formación de un enlace covalente entre el sólido y el complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (I) o (II), también se han incluido en el propósito de la presente invención.

La presente invención también se refiere a un proceso para la (co)polimerización de dienos conjugados, caracterizado en que usa dicho sistema catalítico.

La cantidad de complejo oxo-nitrogenado de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) o (II) y de co-catalizador (b) que puede usarse en la (co)polimerización de dienos conjugados varía según el proceso de (co)polimerización a realizar. Dicha cantidad es en cualquier caso tal como para obtener una relación molar entre el lantánido presente en el complejo oxo-nitrogenado de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) o (II) y el metal presente en el co-catalizador (b), es decir, aluminio cuando el co-catalizador (b) se selecciona de alquilos de aluminio (b₁) o aluminóxanos (b₂), boro cuando el co-catalizador (b) se selecciona de compuestos (b₃) que tienen la fórmula general (V), comprendida entre los valores indicados anteriormente.

Ejemplos específicos de dienos conjugados que pueden (co)polimerizarse usando el sistema catalítico según la presente invención son: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, ciclo-1,3-hexadieno. Los dienos conjugados (co)polimerizables preferidos son 1,3-butadieno, isopreno. Los dienos conjugados (co)polimerizables anteriores pueden usarse solos, o en una mezcla de dos o más dienos. En el último caso, es decir, usando una mezcla de dos o más dienos, se obtiene un copolímero.

Según una realización particularmente preferida, la presente invención se refiere a un proceso de polimerización de 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado en que usa dicho sistema catalítico.

Dicha (co)polimerización se realiza generalmente en presencia de un disolvente de polimerización seleccionado generalmente de disolventes orgánicos inertes tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos saturados, tales como, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano o mezclas de los mismos; hidrocarburos ciclo-alifáticos saturados tales como, por ejemplo, ciclopentano, ciclohexano o mezclas de los mismos; mono-olefinas tales como, por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno o mezclas de los mismos; hidrocarburos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o mezclas de los mismos; hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, cloro-tolueno, o mezclas de los mismos. El disolvente de (co)polimerización se selecciona preferiblemente de hidrocarburos alifáticos saturados.

De forma alternativa, dicha (co)polimerización puede realizarse usando, como disolvente de (co)polimerización, el (los) mismo(s) dieno(s) conjugado(s) a (co)polimerizar, según el proceso conocido como "proceso en masa".

La concentración de dieno conjugado a (co)polimerizar en dicho disolvente de (co)polimerización generalmente oscila 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 dieno conjugado/disolvente.

Generalmente, dicha (co)polimerización puede realizarse a una temperatura que oscila de -70°C a +100°C, preferiblemente de -20°C a +80°C.

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

Dicha (co)polimerización puede realizarse o bien en continuo o por lotes.

Como se indica anteriormente, el uso del complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (I) o (II) permite obtener (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno y poliisopreno lineales o

ramificados, con un alto contenido de unidades 1,4-cis, es decir un contenido de unidades 1,4-cis $\geq 99\%$ en el caso de polibutadieno, y $\geq 98\%$ en el caso de poliisopreno.

Algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes se proporcionan a continuación para un mejor entendimiento de la presente invención y para su realización práctica.

5 Ejemplos

Reactivos y materiales

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

- acetilacetona (Aldrich): usado como tal;
- 10 - anilina (Aldrich):
 - complejo de tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [NdCl_3 (2THF)]: obtenido mediante la extracción de tricloruro de neodimio (NdCl_3) (Strem Chemicals) con tetrahidrofurano (THF) al punto de ebullición, como se describe por Yang J. H. et al., en "Macromolecules" (1982), Vol. 15(2), páginas 230-233;
 - tetrahidrofurano (THF) (Carlo Erba, RPE): mantenido a temperatura de reflujo en potasio/benzofenona y después destilado en nitrógeno;
 - metanol (Carlo Erba, RPE): usado como tal;
 - etanol (Carlo Erba, RPE): usado como tal;
 - ácido fórmico (85%) (Carlo Erba, RPE): usado como tal;
 - o-toluidina (Aldrich): usado como tal;
- 20 - 2-terc-butilanilina (Aldrich): usado como tal;
- 2,4,6-trimetilanilina (Aldrich): usado como tal;
- 2,6-dimetilanilina (Aldrich): usado como tal;
- 2,6-di-isopropilanilina (Aldrich): usado como tal;
- 2-isopropilanilina (Aldrich): usado como tal;
- 25 - etilendiamina (Aldrich): usado como tal;
- 2,6-di-acetilpiridina (Aldrich): usado como tal;
- 2,4-pentanodiona (Aldrich): usado como tal;
- ácido clorhídrico en disolución acuosa al 37% (Aldrich): usado como tal;
- tolueno (Aldrich): puro, $\geq 99,5\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 30 - 1,3-butadieno (Air Liquide): puro, $\geq 99,5\%$, evaporado del recipiente antes de cada producción, seco pasándolo a través de una columna empaquetada con cribas moleculares y condensado dentro del reactor pre-enfriado a -20°C ;
- isopreno (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, puesto a reflujo en hidruro de calcio, después destilado por "fraccionamiento trampa a trampa" y mantenido en una atmósfera de nitrógeno;
- tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) (Akzo Nobel): disolución de ciclohexano al 10% en peso;
- 35 - metilaluminoxano (Aldrich): disolución de tolueno al 10% en peso;
- metilaluminoxano modificado (Akzo Nobel): disolución de heptano al 7% en peso;
- hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH) (Aldrich): usado como tal;
- Nd-2-etilhexanoato [$\text{Nd}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{15})_3$] (Strem): disolución 0,05 M en heptano;
- heptano (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 40 - pentano (Aldrich): puro, $\geq 99\%$, destilado en sodio (Na) en una atmósfera inerte;

- cloruro de di-etilaluminio [AlEt₂Cl] (Akzo Nobel): usado como tal;
- tri-isobutil-aluminio [TIBA] (Akzo Nobel): usado como tal;
- tetracloroetileno deuterado (C₂D₂Cl₄) (Acros): usado como tal;
- cloroformo deuterado (CDCl₃) (Acros): usado como tal.

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

Análisis elemental

a) Determinación de Nd

10 Para la determinación de la cantidad en peso del metal Nd en los complejos oxo-nitrogenados de lantánidos objeto de la presente invención, una alícuota pesada exactamente, operando en una caja seca bajo un flujo de nitrógeno, de aproximadamente 30-50 mg de muestra, se puso en un crisol de platino de aproximadamente 30 ml, junto con una mezcla de 1 ml de ácido fluorhídrico (HF) al 40%, 0,25 ml de sulfúrico (H₂SO₄) al 96% y 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) al 70%. El crisol se calentó entonces en una placa, aumentando la temperatura hasta la aparición de humos sulfúricos blancos (aproximadamente 200°C). La mezcla así obtenida se enfrió a temperatura ambiente (20°C-25°C), se añadió 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) al 70% y la mezcla se calentó entonces hasta la aparición de humos.

15 Después de repetir la secuencia unas dos veces más, se obtuvo una disolución límpida, casi incolora. Se añadieron entonces 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) y aproximadamente 15 ml de agua, sin calor, y la mezcla se calentó entonces a 80°C durante aproximadamente 30 minutos. La muestra así preparada se diluyó con agua que tenía una pureza MilliQ hasta un peso de aproximadamente 50 g, pesada exactamente, para obtener una disolución en que se realizó la determinación instrumental analítica usando un espectrómetro ICP-OES (plasma de detección óptica) Thermo

20 Optek IRIS Advantage Duo, por comparación con disoluciones a una concentración conocida. Para este propósito, se preparó una curva de calibrado para cada analito, en el intervalo de 0 ppm - 10 ppm, midiendo disoluciones que tenían una valoración conocida obtenidas por dilución en peso de disoluciones certificadas.

La disolución de la muestra preparada como se describe anteriormente se diluyó de nuevo en peso para obtener concentraciones cercanas a las usadas como referencia, antes de realizar la detección espectrofotométrica. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los datos individuales de las pruebas por duplicado no diferían en más del 2% relativo con respecto a su valor promedio.

25

b) Determinación de cloro

30 Para este propósito, las muestras de los complejos oxo-nitrogenados de lantánidos objeto de la presente invención, aproximadamente 30 mg - 50 mg, se pesaron exactamente en vasos de 100 ml en una caja seca bajo una corriente de nitrógeno. 2 g de carbonato sódico (Na₂CO₃) y, fuera de la caja seca, se añadieron 50 ml de agua MilliQ. La mezcla se llevó al punto de ebullición en una placa, bajo agitación magnética, durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó enfriar, se añadió ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluido a 1/5, hasta que la reacción se volvió ácida y la mezcla se valoró con nitrato de plata (AgNO₃) 0,1N con un valorador potenciométrico.

c) Determinación de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno

35 La determinación del carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, en los complejos oxo-nitrogenados de lantánidos objeto de la presente invención, y además en los ligandos usados para los propósitos de la presente invención, se realizó por medio de un analizador automático Carlo Erba Mod. 1106.

Espectros ¹³C-HMR y ¹H-HMR

40 Los espectros ¹³C-HMR y ¹H-HMR se registraron por medio de un espectrómetro de resonancia magnética nuclear mod. Bruker Avance 400, usando tetracloroetileno deuterado (C₂D₂Cl₄) a 103°C, y hexametildisiloxano (HDMS) como patrón interno, o usando cloroformo deuterado (CDCl₃), a 25°C, y tetrametilsilano (TMS) como patrón interno. Las disoluciones de los ligandos usados en la presente invención o disoluciones poliméricas que tienen concentraciones iguales a 10% en peso con respecto al peso total de la disolución de ligandos usados en la presente invención o disolución polimérica, respectivamente, se usaron para el propósito.

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

50

Espectros I.R.

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

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

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

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

Análisis térmico (DSC)

- 15 El análisis térmico DSC ("Calorimetría de barrido diferencial"), para determinar el punto de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) de los polímeros obtenidos, se realizó usando un calorímetro de barrido diferencial Perkin Elmer Pyris. Para este propósito, se analizaron 5 mg de polímero, con una velocidad de barrido que oscila de 1°C/min a 20°C/min, en una atmósfera de nitrógeno inerte.

- 20 El análisis térmico DSC ("Calorimetría de barrido diferencial"), para determinar la temperatura de transición al cristal (T_g) de los polímeros obtenidos y del caucho natural (CN), se realizó por medio del calorímetro anterior, usando el siguiente programa térmico: isoterma durante 3 minutos a +70°C; enfriamiento de +70°C a -90°C a una velocidad de 10°C/min; isoterma durante 3 minutos a -90°C; calentamiento de -90°C a +70°C a una velocidad de 10°C/min.

Determinación de peso molecular

La determinación del peso molecular (PM) de los polímeros obtenidos se realizó por medio de GPC ("Cromatografía de Permeación en Gel") operando bajo las siguientes condiciones:

- bomba 1100 Agilent;
- 25 - detector I.R. Agilent 1100;
- Columnas PL mixtas A;
- Disolvente/eluyente: tetrahidrofurano <(THF);
- Caudal: 1 ml/min;
- temperatura: 25°C;
- 30 - Cálculo de masa molecular: Método de Calibrado universal

El peso molecular promedio en peso (M_w) y el índice de polidispersión (PDI) que corresponden a la relación M_w/M_n (M_n = peso molecular promedio en número), se especifican.

Determinación de la ramificación

- 35 La determinación de la ramificación de los polímeros obtenidos se realizó por medio de la técnica GPC/MALLS obtenida acoplando un detector de dispersión de luz multi-ángulo (MALLS) con un sistema de elución SEC/RI tradicional, operando bajo las siguientes condiciones:

- bomba Agilent 1050;
- Detector Agilent 1050 de I.R.;
- Detector MALLS Dawn-DSP Wyatt - Tecnología, $\lambda = 632,8$ nm;
- 40 - Columnas de PL GEL Mezclado-A (x4);
- Disolvente/eluyente: tetrahidrofurano <(THF);
- Caudal: 1 ml/min;
- temperatura: 25°C.

Operando como se describe anteriormente, la medida absoluta puede realizarse de forma simultánea al peso

molecular y radio de giro de las macromoléculas que se separan mediante el sistema cromatográfico: la cantidad de luz dispersa a partir de una especie macromolecular en disolución puede usarse de hecho directamente para obtener su peso molecular, mientras que la variación angular en la dispersión está directamente correlacionada con sus dimensiones promedio. La relación fundamental que se usa se representa por la siguiente ecuación (1):

$$5 \quad \frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2c \quad (1)$$

en donde:

- K^* es la constante óptica que depende de la longitud de onda de la luz usada, el índice de refracción (dn/dc) del polímero, el disolvente usado;
 - M_w es el peso molecular promedio en peso;
 - 10 - c es la concentración de la disolución polimérica;
 - R_θ es la intensidad de la luz dispersa, medida en el ángulo θ (factor Rayleigh en exceso);
 - P_θ es la función que describe la variación de la luz dispersa con el ángulo al que se mide, para un ángulo θ igual a 0;
 - A_2 es el coeficiente virial segundo.
- 15 Para concentraciones muy bajas (típico de un sistema GPC), la ecuación (1) indicada anteriormente se reduce a la siguiente ecuación (2):

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

- 20 en donde K^* , c , R_θ , M_w y P_θ , tienen los mismos significados definidos anteriormente, y realizando la medida desde varios ángulos, la extrapolación a ángulo nulo de la función K^*c/R_θ en relación a $\sin^2\theta/2$ proporciona directamente el peso molecular a partir del valor de intersección y el radio de giro de la pendiente.

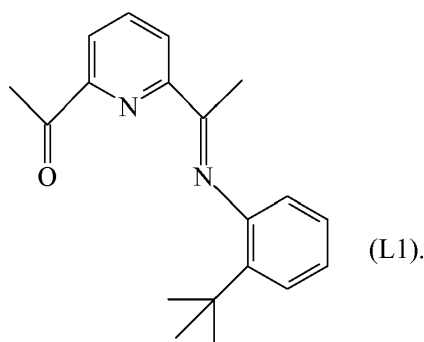
Además, como esta medida se realiza para cada parte del cromatograma, es posible obtener una distribución tanto del peso molecular como del radio de giro.

- 25 Las dimensiones macromoleculares en disolución están directamente correlacionadas con su grado de ramificación: para el mismo peso molecular, cuanto menores sean las dimensiones de la macromolécula con respecto a la correspondiente lineal, mayor será el grado de ramificación.

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

Ejemplo 1

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L1)



- 35 Se introdujeron 5,37 ml (0,036 moles) de 2-terc-butilanilina en un matraz de reacción junto con 15 ml de metanol y 5 gotas de ácido fórmico, obteniendo una disolución. 30 ml de metanol que contenían 5,87 g (0,036 moles) de 2,6-di-acetilpiridina, se añadieron posteriormente en gotas, a temperatura ambiente, a dicha disolución, obteniendo la

precipitación de un sólido microcristalino amarillo: dicho sólido amarillo se recuperó por filtración, se lavó con metanol frío y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 9,84 g de un sólido amarillo claro (rendimiento = 93%) que tenía la fórmula (L1).

5 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 78,0% (77,5%); H: 7,60% (7,53%); N: 9,65% (9,52%); O: 5,30% (5,43%).

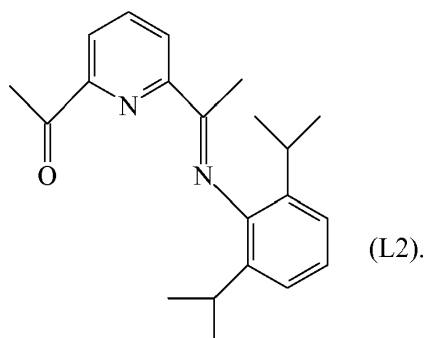
Peso molecular (PM): 294,4.

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

La Figura 12 muestra el espectro FT-IR (nujol) del ligando que tiene la fórmula (L1) obtenido.

Ejemplo 2

10 Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L2)



15 Se introdujeron 2,70 ml (0,014 moles) de 2,6-di-isopropilanilina en un matraz de reacción junto con 5 ml de metanol y 0,25 ml de ácido fórmico, obteniendo una disolución. 20 ml de metanol que contenían 1,93 g (0,012 moles) de 2,6-di-acetilpiridina, se añadieron posteriormente en gotas, a temperatura ambiente, a dicha disolución, obteniendo la precipitación de un sólido microcristalino amarillo: dicho sólido amarillo se recuperó por filtración, se lavó con metanol frío y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 2,4 g de un sólido blanquecino (rendimiento = 62%) que tenía la fórmula (L2).

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

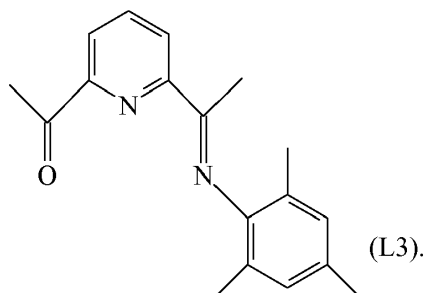
20 Peso molecular (PM): 322,45.

FT-IR (nujol): 1696 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$ 1645 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

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

Ejemplo 3

25 Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L3)



30 Se introdujeron 0,80 ml (0,0057 moles) de 2,4,6-trimetilanilina en un matraz de reacción junto con 5 ml de metanol y 2 gotas de ácido fórmico, obteniendo una disolución. 5 ml de metanol que contenían 0,937 g (0,0057 moles) de 2,6-di-acetilpiridina, se añadieron posteriormente en gotas, a temperatura ambiente, a dicha disolución, obteniendo la precipitación de un sólido microcristalino amarillo: dicho sólido amarillo se recuperó por filtración, se lavó con metanol frío y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 1,2 g de un sólido amarillo claro (rendimiento = 75%) que tenía la fórmula (L3).

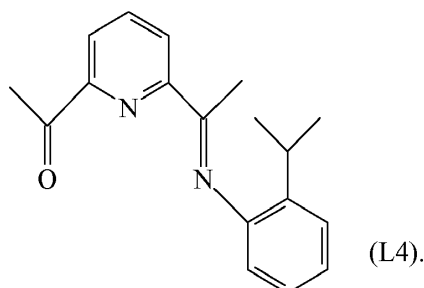
Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 77,20% (77,11%); H: 7,20% (7,19%); N: 10,0% (9,99%), O: 5,60% (5,71%).

Peso molecular (PM): 280,36.

FT-IR (nujol): 1698 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$ 1637 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

5 Ejemplo 4

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L4)



10 Se introdujeron 2 g (0,012 moles) de 2,6-di-acetilpiridina en un matraz de reacción junto con 5 ml de metanol y 5 gotas de ácido fórmico, obteniendo una disolución. 5 ml de metanol que contenían 0,80 ml (0,057 moles) de 2-isopropilanilina, se añadieron posteriormente en gotas, a temperatura ambiente, a dicha disolución. Después de 48 horas, la disolución se enfrió a 4°C, obteniendo la precipitación de un sólido microcristalino amarillo: dicho sólido amarillo se recuperó por filtración, se lavó con metanol frío y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 0,9 g de un sólido amarillo claro (rendimiento = 27%) que tenía la fórmula (L4).

15 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 77,20% (77,14%); H: 7,19% (7,19%); N: 9,91% (9,99%); O: 5,70% (5,71%).

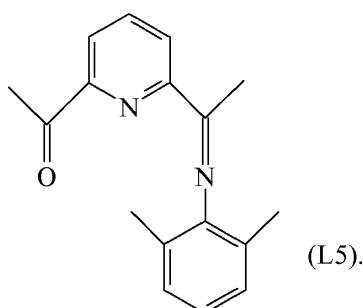
Peso molecular (PM): 280,37.

FT-IR (nujol): 1644 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$ 1692 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$.

$^1\text{H-RMN}$ (δ desplazamiento desde TMS): 1,19 (d, 6H), 2,40 (s, 3H), 2,79 (s, 3H), 2,99 (m, 1H), 6,66 (m, 1H), 7,17 (m, 2H), 7,33 (m, 1H), 7,94 (t, 1H), 8,13 (d, 1H), 8,53 (d, 1H) .

20 Ejemplo 5

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L5)



25 Se introdujeron 1,18 g (0,0098 moles) de 2,6-dimetilanilina en un matraz de reacción junto con 10 ml de metanol y 5 gotas de ácido fórmico, obteniendo una disolución. 10 ml de metanol que contenían 1,6 g (0,0098 moles) de 2,6-di-acetilpiridina, se añadieron posteriormente en gotas, a temperatura ambiente, a dicha disolución, obteniendo la precipitación de un sólido microcristalino amarillento: después de 8 horas, dicho sólido amarillo se recuperó por filtración, se lavó con metanol frío y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 1,7 g de un sólido amarillo (rendimiento = 65%) que tenía la fórmula (L5).

30 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 76,54% (76,66%); H: 6,71% (6,81%); N: 10,65% (10,52%); O: 6,10% (6,01%).

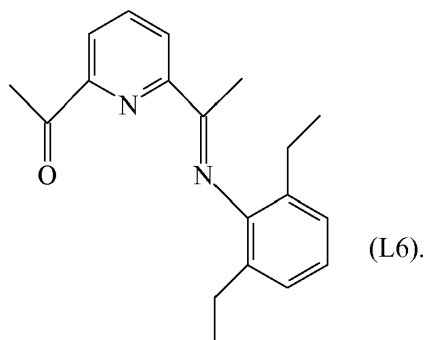
Peso molecular (PM): 266,34.

FT-IR (nujol): 1638 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$ 1697 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$.

$^1\text{H-RMN}$ (δ desplazamiento desde TMS): 2,0 (s, 6H), 2,24 (s, 3H), 2,79 (s, 3H), 6,95 (t, 1H), 7,0 (d, 2H), 7,94 (t, 1H), 8,14 (d, 1H), 8,58 (d, 1H).

Ejemplo 6

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L6)



5

Se introdujeron 2 g (0,012 moles) de 2,6-di-acetilpiridina en un matraz de reacción junto con 5 ml de metanol y 5 gotas de ácido fórmico, obteniendo una disolución. 5 ml de metanol que contenían 1,34 g (0,009 moles) de 2,6-dietilanilina, se añadieron posteriormente en gotas, a temperatura ambiente, a dicha disolución. Después de 48 horas, la disolución se enfrió a 4°C, obteniendo la precipitación de un sólido microcristalino blanquecino: dicho sólido blanquecino se recuperó por filtración, se lavó con metanol frío y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 1,8 g de un sólido blanquecino (rendimiento = 67%) que tenía la fórmula (L6).

10

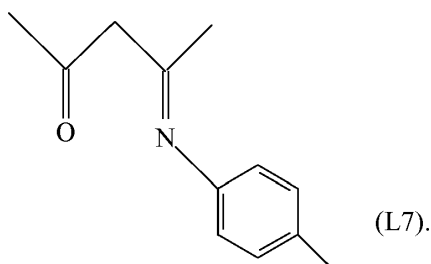
Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 77,58% (77,52%); H: 7,50% (7,53%); N: 9,60% (9,52%); O: 5,30% (5,43%).

Peso molecular (PM): 294,40.

15 FT-IR (nujol): 1646 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 1698 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$.

Ejemplo 7

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L7)



20 Se cargaron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentanodiona en un matraz de reacción equipado con una trampa de Dean-Stark para la eliminación azeótropa del agua, junto con 75 ml de benceno, unas pocas gotas de ácido clorhídrico y 5,5 g (50 mmoles) de p-toluidina: la mezcla obtenida se calentó a temperatura de reflujo, en nitrógeno, durante 24 horas. La mezcla se enfrió entonces a temperatura ambiente, se filtró en un septo poroso obteniendo un filtrado que se evaporó al vacío obteniendo un aceite amarillo-naranja. El aceite así obtenido se disolvió en etiléter (10 ml) y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniendo un sólido que se filtró y secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 6,1 g de un sólido amarillento (rendimiento = 64,5%) que tenía la fórmula (L7).

25

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

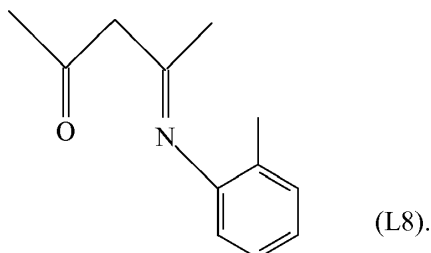
Peso molecular (PM): 189,25.

FT-IR (nujol): 1608 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 1591 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$.

30 La Figura 14 muestra el espectro FT-IR (nujol) del ligando que tenía la fórmula (L7) obtenido.

Ejemplo 8

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L8)



5 Se cargaron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentanodiona en un matraz de reacción equipado con una trampa de Dean-Stark para la eliminación azeótropa del agua, junto con 75 ml de benceno, unas pocas gotas de ácido clorhídrico y 5,5 g (50 mmoles) de o-toluidina: la mezcla obtenida se calentó a temperatura de reflujo, en nitrógeno, durante 24 horas. La mezcla se enfrió entonces a temperatura ambiente, se filtró en un septo poroso obteniendo un filtrado que se evaporó al vacío obteniendo un aceite naranja. El aceite así obtenido se disolvió en etiléter (10 ml) y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniendo un sólido que se filtró y secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 5,9 g de un sólido amarillento (rendimiento = 62%) que tenía la fórmula (L8).

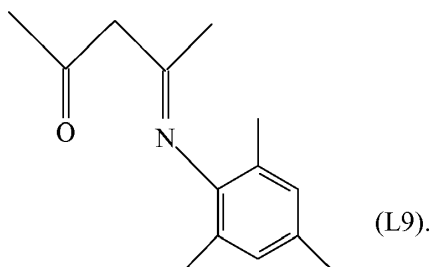
10 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 76,21% (76,16%); H: 7,98% (7,99%); N: 7,33% (7,40%); O: 8,61% (8,45%).

Peso molecular (PM): 189,25.

FT-IR (nujol): 1610 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 1591 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$.

15 Ejemplo 9

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L9)



20 Se cargaron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentanodiona en un matraz de reacción equipado con una trampa de Dean-Stark para la eliminación azeótropa del agua, junto con 75 ml de benceno, unas pocas gotas de ácido clorhídrico y 6,76 g (50 mmoles) de 2,4,6-trimetilanilina: la mezcla obtenida se calentó a temperatura de reflujo, en nitrógeno, durante 24 horas. La mezcla se enfrió entonces a temperatura ambiente, se filtró en un septo poroso obteniendo un filtrado que se evaporó al vacío obteniendo un aceite naranja. El aceite así obtenido se disolvió en etiléter (10 ml) y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniendo un sólido que se recrystalizó desde hexano, se filtró y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 4,8 g de un sólido amarillento (rendimiento = 44%) que tenía la fórmula (L9).

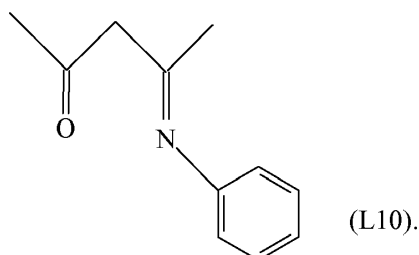
25 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 77,40% (77,38%); H: 9,0% (8,81%); N: 6,32% (6,45%); O: 7,40% (7,36%).

Peso molecular (PM): 217,31.

30 $^1\text{H-RMN}$ (δ desplazamiento desde TMS): 1,60 (s, 3H), 2,07 (s, 3H), 2,14 (s, 6H), 2,25 (s, 3H), 5,17 (s, 1H), 6,87 (s, 2H), 11,82 (s, 1H).

Ejemplo 10

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L10)



5 Se cargaron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentanodiona en un matraz de reacción equipado con una trampa de Dean-Stark para la eliminación azeótropa del agua, junto con 75 ml de benceno, unas pocas gotas de ácido clorhídrico y 4,66 g (50 mmoles) de anilina: la mezcla obtenida se calentó a temperatura de reflujo, en nitrógeno, durante 24 horas. La mezcla se enfrió entonces a temperatura ambiente, se filtró en un septo poroso obteniendo un filtrado que se evaporó al vacío obteniendo un aceite amarillo-naranja. El aceite así obtenido se disolvió en etiléter (10 ml) y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniendo un sólido que se recrystalizó desde hexano, se filtró y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 4,3 g de un sólido amarillento (rendimiento = 49%) que tenía la fórmula (L10).

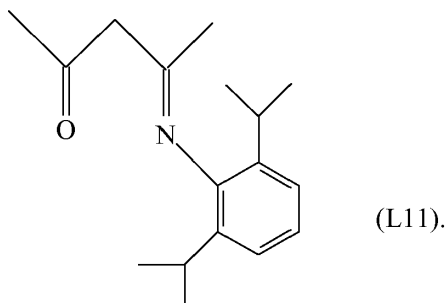
Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 75,2% (75,4%); H: 7,50% (7,48%); N: 8,0% (7,99%); O: 9,12% (9,13%).

Peso molecular (PM): 175,23.

15 FT-IR (nujol): 1610 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$ 1591 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$.

Ejemplo 11

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L11)



20 Se cargaron 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentanodiona en un matraz de reacción equipado con una trampa de Dean-Stark para la eliminación azeótropa del agua, junto con 75 ml de benceno, unas pocas gotas de ácido clorhídrico y 8,86 g (50 mmoles) de 2,6-di-isopropilanilina: la mezcla obtenida se calentó a temperatura de reflujo, en nitrógeno, durante 24 horas. La mezcla se enfrió después a temperatura ambiente, se filtró en un septo poroso obteniendo un filtrado que se evaporó al vacío obteniendo un aceite amarillo-naranja. El aceite así obtenido se disolvió en etiléter (10 ml) y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniendo un sólido que se recrystalizó desde hexano, se filtró y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 5,57 g de un sólido rojizo (rendimiento = 45%) que tenía la fórmula (L11).

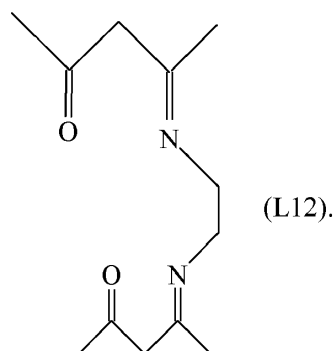
25 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 78,71% (78,72%); H: 9,69% (9,71%); N: 5,42% (5,40%); O: 6,17% (6,17%) .

Peso molecular (PM): 259,39.

30 $^1\text{H-RMN}$ (δ desplazamiento desde TMS): 1,12 (d, 6H), 1,19 (d, 6H), 1,61 (s, 3H), 2,10 (s, 3H), 3,00 (set, 2H), 5,19 (s, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,27 (t, 1H), 12,03 (s, 1H).

Ejemplo 12

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L12)



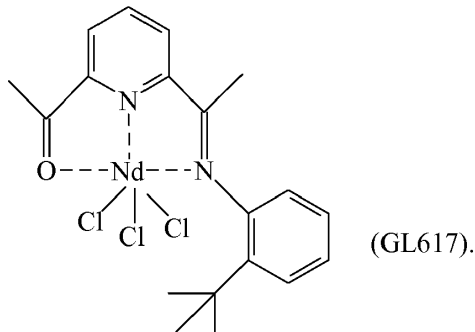
5 Se cargaron 6 g (100 mmoles) de etilendiamina en un matraz de reacción junto con 20 ml de 2,4-pentandiona: la mezcla obtenida se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante 6 horas. La mezcla se puso entonces en un congelador, obteniendo la precipitación de un sólido blanco que se recrystalizó de agua, se lavó con agua y se secó, al vacío, a temperatura ambiente, obteniendo 22 g de un sólido blanco (rendimiento = 98%) que tenía la fórmula (L12).

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

Peso molecular (PM): 224,3.

Ejemplo 13

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L1})$ [muestra GL617]



15 El complejo tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,821 g; $2,08 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (50 ml). La mezcla completa se mantuvo con agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos, y el ligando que tenía la fórmula (L1) (0,720 g; $2,45 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L1/Nd = 1,18), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, se añadió entonces. La mezcla completa se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante 7 días, obteniendo una disolución opalescente amarillo/verde relativamente homogénea. Al final de la reacción, la disolución se sometió a filtración, el disolvente del filtrado se redujo significativamente en volumen al vacío y se añadió después pentano en exceso obteniendo la precipitación de un sólido amarillo/verde. El sólido así obtenido se recuperó por filtración y se secó al vacío obteniendo 1,01 g de un producto sólido verdoso (polvo microcristalino) que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L1})$, igual a una conversión de 88,9% con respecto al neodimio cargado.

25 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 42,10% (41,87%); H: 4,20% (4,07%); N: 5,0% (5,14%); O: 3,10% (2,94%); Cl: 19,40% (19,52%); Nd: 26,30% (26,47%).

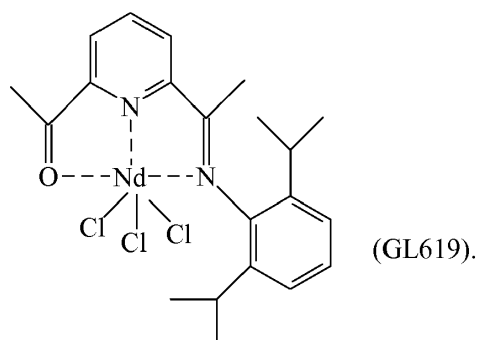
Peso molecular (PM): 544,99.

FT-IR (nujol): 1681 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N}-\text{Nd} + \text{C}=\text{O}-\text{Nd})}$; 1610 cm^{-1} $\nu_{[(\text{Py})\text{N}-\text{Nd}]}$

La Figura 13 muestra el espectro FT-IR (nujol) del complejo $\text{NdCl}_3(\text{L1})$ obtenido.

30

Ejemplo 14

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L2})$ [muestra GL619]

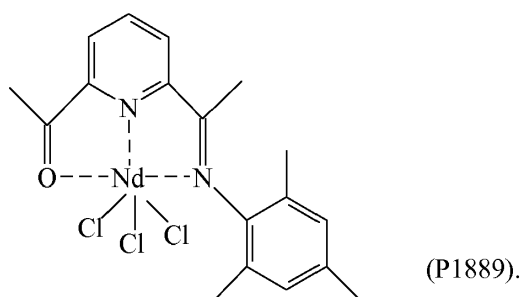
5 El complejo triclorigeno de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,692 g; $1,75 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (40 ml). La mezcla completa se mantuvo con agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos, y el ligando que tenía la fórmula (L2) (0,620 g; $1,92 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L2/Nd = 1,1), obtenido como se describe en el Ejemplo 2, se añadió entonces. La mezcla completa se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante 7 días, obteniendo una disolución opalescente coloreada de verde relativamente homogénea. Al final de la reacción, la disolución se sometió a filtración, el disolvente del filtrado se redujo significativamente en volumen al vacío y se añadió después pentano en exceso obteniendo la precipitación de un sólido verdoso. El sólido así obtenido se recuperó por filtración y se secó al vacío obteniendo 0,92 g de un producto sólido verdoso (polvo microcristalino) que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L2})$, igual a una conversión de 92% con respecto al neodimio cargado.

15 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 44,10% (44,01%); H: 4,70% (4,57%); N: 4,70% (4,89%); O: 2,90% (2,79%); Cl: 18,40% (18,56%); Nd: 24,90% (25,17%).

Peso molecular (PM): 573,04.

FT-IR (nujol): 1684 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N}-\text{Nd})}$; 1612 cm^{-1} $\nu_{[(\text{Py})\text{N}-\text{Nd}]}$.

Ejemplo 15

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L3})$ [muestra P1889]

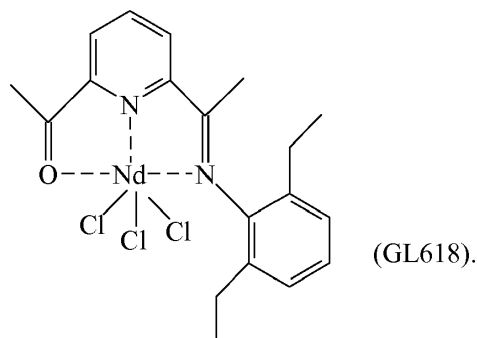
20 El complejo triclorigeno de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,692 g; $1,75 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (50 ml). La mezcla completa se mantuvo con agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos, y el ligando que tenía la fórmula (L3) (0,922 g; $3,29 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L3/Nd = 1,1), obtenido como se describe en el Ejemplo 3, se añadió después. La mezcla completa se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante 5 días, obteniendo una disolución opalescente verde/amarilla relativamente homogénea. Al final de la reacción, la disolución se sometió a filtración, el disolvente del filtrado se redujo significativamente en volumen al vacío y se añadió después pentano en exceso obteniendo la precipitación de un sólido amarillo. El sólido así obtenido se recuperó por filtración y se secó al vacío obteniendo 1,37 g de un producto sólido amarillo (polvo microcristalino) que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L3})$, igual a una conversión de 86,3% con respecto al neodimio cargado.

25 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 40,60% (40,72%); H: 3,9% (3,8%); N: 5,10% (5,28%); O: 3,10% (3,01%); Cl: 19,80% (20,03%); Nd: 27,10% (27,17%).

Peso molecular (PM): 530,96.

FT-IR (nujol): 1680 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N}-\text{Nd})}$; 1609 cm^{-1} $\nu_{[(\text{Py})\text{N}-\text{Nd}]}$.

Ejemplo 16

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra GL618]

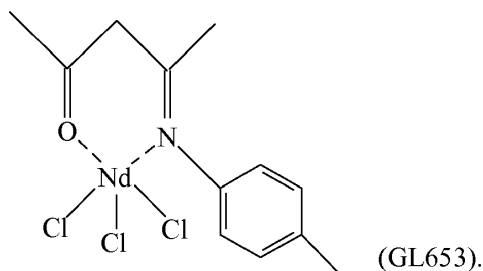
5 El complejo tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,641 g; $1,62 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (40 ml). La mezcla completa se mantuvo con agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos, y el ligando que tenía la fórmula (L6) (0,522 g; $1,80 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L6/Nd = 1,11), obtenido como se describe en el Ejemplo 6, se añadió entonces. La mezcla completa se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante 7 días, obteniendo una disolución opalescente coloreada de verde relativamente homogénea. Al final de la reacción, la disolución se sometió a filtración, el disolvente del filtrado se redujo significativamente en volumen al vacío y se añadió después pentano en exceso obteniendo la precipitación de un sólido amarillo/verde. El sólido así obtenido se recuperó por filtración y se secó al vacío obteniendo 0,83 g de un producto sólido amarillo (polvo microcristalino) que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$, igual a una conversión de 85% con respecto al neodimio cargado.

10 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 42,0% (41,87%); H: 4,20% (4,07%); N: 5,0% (5,14%); O: 3,10% (2,94%); Cl: 19,35% (19,52%); Nd: 26,35% (26,47%).

15 Peso molecular (PM): 544,99.

FT-IR (nujol): 1682 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N}-\text{Nd})}$; 1611 cm^{-1} $\nu_{[(\text{Py})\text{N}-\text{Nd}]}$.

Ejemplo 17

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L7})$ [muestra GL653]

20 El complejo tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,40 g; $3,54 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (50 ml). La mezcla completa se mantuvo con agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos, y el ligando que tenía la fórmula (L7) (0,694 g; $3,98 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L7/Nd = 1,12), obtenido como se describe en el Ejemplo 7, se añadió entonces. La mezcla completa se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante 5 días, obteniendo una disolución opalescente verde/marrón relativamente homogénea. Al final de la reacción, la disolución se sometió a filtración, el disolvente del filtrado se redujo significativamente en volumen al vacío y se añadió después pentano en exceso obteniendo la precipitación de un sólido pardusco. El sólido así obtenido se recuperó por filtración y se secó al vacío obteniendo 1,22 g de un producto sólido pardusco (polvo microcristalino) que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L7})$, igual a una conversión de 78,5% con respecto al neodimio cargado.

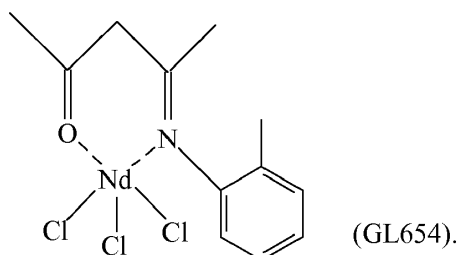
25 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 32,90% (32,77%); H: 3,80% (3,44%); N: 2,90% (3,18%); O: 3,80% (3,64%); Cl: 23,90% (24,18%); Nd: 32,40% (32,79%).

30 Peso molecular (PM): 439,85.

FT-IR (nujol): 1594 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N}-\text{Nd})}$; 1576 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O}-\text{Nd})}$.

35 La Figura 15 muestra el espectro FT-IR (nujol) del complejo $\text{NdCl}_3(\text{L7})$ obtenido.

Ejemplo 18

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L8})$ [muestra GL654]

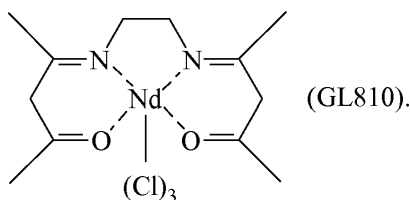
5 El complejo tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,57 g; $3,97 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (50 ml). La mezcla completa se mantuvo con agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos, y el ligando que tenía la fórmula (L8) (0,800 g; $4,59 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L8/Nd = 1,15), obtenido como se describe en el Ejemplo 8, se añadió entonces. La mezcla completa se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante 4 días, obteniendo una disolución opalescente amarilla/marrón relativamente homogénea. Al final de la reacción, la disolución se sometió a filtración, el disolvente del filtrado se redujo significativamente en volumen al vacío y se añadió después pentano en exceso obteniendo la precipitación de un sólido amarillo/marrón. El sólido así obtenido se recuperó por filtración y se secó al vacío obteniendo 1,51 g de un producto sólido amarillento (polvo microcristalino) que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L8})$, igual a una conversión de 86,7% con respecto al neodimio cargado.

15 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 32,60% (32,77%); H: 3,30% (3,44%); N: 3,30% (3,18%); O: 3,50% (3,64%); Cl: 24,0% (24,18%); Nd: 32,70% (32,79%).

Peso molecular (PM): 439,85.

FT-IR (nujol): 1595 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N}-\text{Nd})}$; 1571 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O}-\text{Nd})}$.

Ejemplo 19

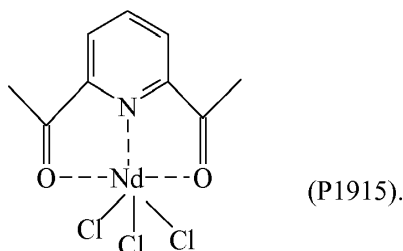
Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L12})$ [muestra GL810]

20 El complejo tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (1,40 g; $3,76 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (50 ml). La mezcla completa se mantuvo con agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos, y el ligando que tenía la fórmula (L12) (0,942 g; $4,2 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L12/Nd = 1,12), obtenido como se describe en el Ejemplo 12, se añadió entonces. La mezcla completa se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante 5 días, obteniendo una suspensión azul clara. Al final de la reacción, el volumen se redujo significativamente al vacío, y el precipitado obtenido se separó por filtración, se lavó varias veces con pentano, para eliminar el ligando no reaccionado, y se secó al vacío obteniendo 1,23 g de un producto sólido azulado claro (polvo microcristalino) que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L12})$, igual a una conversión del 68,9% con respecto al neodimio cargado.

30 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 30,60% (30,35%); H: 4,50% (4,24%); N: 5,6% (5,9%); O: 6,90% (6,74%); Cl: 22,2% (22,4%); Nd: 30,10% (30,37%).

Peso molecular (PM): 474,9.

Ejemplo 20

Síntesis de $\text{NdCl}_3(\text{L13})$ [muestra P1915]

5 El complejo tricloruro de neodimio/tetrahidrofurano [$\text{NdCl}_3(2\text{THF})$] (0,974 g; $2,5 \times 10^{-3}$ moles) se introdujo en un matraz de reacción de 100 ml junto con tetrahidrofurano (THF) (50 ml). La mezcla completa se mantuvo con agitación, a temperatura ambiente, durante unos pocos minutos, y el ligando que tenía fórmula (L13) (es decir, 2,6-di-acetilnilina) (0,406 g; $2,5 \times 10^{-3}$ moles; relación molar L13/Nd = 1,1) se añadió entonces. La mezcla completa se mantuvo en agitación, a temperatura ambiente, durante 7 días, obteniendo una disolución opalescente amarilla/verde relativamente homogénea. Al final de la reacción, la disolución se sometió a filtración, el disolvente del filtrado se redujo significativamente en volumen al vacío y se añadió después pentano en exceso obteniendo la precipitación de un sólido pardusco. El sólido así obtenido se recuperó por filtración y se secó al vacío obteniendo 0,69 g de un producto sólido pardusco (polvo microcristalino) que correspondía al complejo $\text{NdCl}_3(\text{L13})$, igual a una conversión de 66,7% con respecto al neodimio cargado.

15 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 26,10% (26,12%); H: 2,30% (2,19%); N: 3,50% (3,39%); O: 7,85% (7,73%); Cl: 25,75% (25,70%); Nd: 34,90% (34,86%).

Peso molecular (PM): 413,77.

FT-IR (nujol) : $1672 \text{ cm}^{-1} \nu_{(\text{C}=\text{O}-\text{Nd})}$; $1597 \text{ cm}^{-1} \nu_{[(\text{Py})\text{N}-\text{Nd}]}$.

La Figura 17 muestra el espectro FT-IR (nujol) del complejo $\text{NdCl}_3(\text{L13})$ obtenido.

Ejemplo 21 (P1917)

20 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,1 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C . Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L1})$ [muestra GL617] (2,7 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 14. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 5 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,370 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La Figura 2(b) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 22 (P1939)

35 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 7 ml de tolueno se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C . Se añadió entonces metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L1})$ [muestra GL617] (2,7 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 14. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C , durante 116 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,770 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 23 (P1918)

45 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 6,85 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se

llevó a 20°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}2)$ [muestra GL619] (2,85 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,7 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 15. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 5 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,438 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

10 Ejemplo 24 (P1940)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 6,85 ml de tolueno se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Se añadió entonces metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}2)$ [muestra GL619] (2,85 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,7 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 15. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 116 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,808 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 25 (P1919)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,15 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}3)$ [muestra P1889] (2,65 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,3 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 16. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 10 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,277 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 26 (GL504)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 13,17 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Se añadió entonces hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1 mmol, igual a aproximadamente 144 mg), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}3)$ [muestra P1889] (2,65 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,3 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 16. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C durante 20 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,321 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

45 Ejemplo 27 (GL445)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,05 ml de tolueno se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Se añadió entonces metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}3)$ [muestra P1889] (2,65 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,3 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 16. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 720 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 1,39 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 28 (P1944)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo

de ensayo de 25 ml. 7,05 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra GL618] (2,75 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,5 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 17. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 3,5 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,575 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 99,6%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

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

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

Ejemplo 29 (P1945)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 13,07 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Se añadió entonces hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1 mmol, igual a aproximadamente 144 mg), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra GL618] (2,75 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,5 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 17. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 5 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,259 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 99,4%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

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

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

Ejemplo 30 (P1943)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 6,95 ml de tolueno se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Se añadió entonces metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 0,58 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra GL618] (2,75 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,5 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 17. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 24 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,214 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 31 (GL728)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,6 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 50°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L7})$ [muestra GL653] (2,2 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 18. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C, durante 1 hora. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,721 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La Figura 2(e) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 32 (GL730)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 13,62 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 50°C. Se añadió entonces hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1 mmol, igual a aproximadamente

144 mg), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L7})$ [muestra GL653] (2,2 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 18. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C, durante 1,5 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico.

5 El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,670 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La Figura 2(f) muestra el espectro FT-IR del polibutadieno obtenido.

Ejemplo 33 (GL729)

10 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,6 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 50°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L8})$ [muestra GL654] (2,2 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,4 mg)

15 obtenido como se describe en el Ejemplo 19. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C, durante 30 minutos. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,594 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno

20 obtenido se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 34 (GL728)

2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 13,6 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 50°C. Se añadió entonces hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1 mmol, igual a aproximadamente

25 144 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L8})$ [muestra GL654] (2,2 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 19. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C, durante 1 hora. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que

30 contenía 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,647 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a 99,5%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

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

Ejemplo 35 (P1924)

35 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,15 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,2 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L13})$ [muestra P1915] (2,05 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,1 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 20. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C,

40 durante 23 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,893 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >99%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

45 Ejemplo 36

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

Se introdujeron 15 ml de una disolución de heptano 0,05 M de 2-etilhexanoato de neodimio [$\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3$] ($7,5 \times 10^{-4}$ moles), 16,6 ml de heptano y 0,29 ml de cloruro de di-etilaluminio (AlEt_2Cl) ($2,3 \times 10^{-3}$ moles), de forma consecutiva, en un tubo de ensayo de 50 ml. Tras la adición de cloruro de di-etilaluminio (AlEt_2Cl), se formó

50 inmediatamente una suspensión blanquecina, que se mantuvo, bajo agitación, a temperatura ambiente, durante 15 minutos. Se añadió posteriormente tri-isobutilaluminio [$\text{Al}(\text{iBu})_3$] (5,63 ml; $2,25 \times 10^{-2}$ moles) y la disolución obtenida se dejó envejecer durante 2 horas, bajo agitación constante, a 20°C, obteniendo una suspensión catalítica que tenía una concentración de neodimio igual a 0,02 M.

Ejemplo 37 (comparativo)

55 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, se condensaron a una baja temperatura (-20°C), en un tubo

de ensayo de 25 ml. 7 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución se llevó a 20°C. El catalizador ternario preformado $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$ (0,5 ml; 1×10^{-5} moles de Nd), obtenido como se describe en el Ejemplo 36, se añadió después. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 1,25 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,78 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual al aproximadamente 96%: más características del proceso y del polibutadieno obtenido se indican en la Tabla 1.

La Figura 1 muestra el espectro de ^1H -RMN del polibutadieno obtenido.

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

Tabla 1

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

Ej.	Al/Ln (relación molar)	Conver. (%)	N ^(a) (h ⁻¹)	P.f. ^(b) (°C)	T _c ^(c) (°C)	M _w x10 ⁻³ (g·mol ⁻¹)	M _w /M _n	α ^(d)
21	1000	26,4	34	-1,7	-22,9	1100	8,2	0,61
22	1000	55	12	-3,7	-24,1	1160	34	0,54
23	1000	31,3	162	-0,9	-21,0	1200	7,8	0,62
24	1000	57,7	13	-3,0	-23,5	810	31	0,54
25	1000	19,8	51	-1,1	-21,5	1300	8,5	0,60
26	100	22,9	30	-1,8	-21,0	1075	12,5	0,64
27	1000	99,3	4	-2,9	-25,6	180	3,4	0,55
28	1000	41,1	304	-1,5	-22,1	1200	12	0,61
29	100	18,5	48	-1,9	-22,7	920	15,6	0,62
30	1000	15,3	16	-2,6	-24,4	490	4,6	0,56
31	1000	51,5	1336	-3,7	-26,9	990	8,3	0,63
32	100	45,0	778	-1,8	-23,2	870	6,4	0,65
33	1000	42,4	2199	-3,9	-26,8	690	7,5	0,62
34	100	46,2	1198	-1,9	-23,1	470	12	0,63
35	1000	63,8	72	-2,0	-23,0	780	6,7	0,61
37	33	50	515	-6	-33	550	5	0,60

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

(b): punto de fusión;

(c): temperatura de cristalización;

(d): índice de linealidad del polibutadieno.

Ejemplo 38 (P1886)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, igual a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20°C, en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,15 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución se mantuvo a 20°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,22 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}3)$ [muestra P1889] (2,65 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,3 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 16. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 120 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 1,36 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >98% y una temperatura de transición al cristal (T_g) igual a -65,5°C: más características del proceso y del poliisopreno obtenido se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 39 (GL758)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, igual a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20°C, en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,05 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución se mantuvo a 20°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,22 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L}6)$ [muestra GL618] (2,75 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,5 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 17. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 45 horas. La

polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente por la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,653 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >98% y una temperatura de transición al cristal (T_g) igual a -65,6°C: más características del proceso y del poliisopreno obtenido se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 40 (GL798)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, igual a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20°C, en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,05 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 50°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,22 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra GL618] (2,75 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,5 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 17. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C, durante 22,5 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 1,36 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >98% y una temperatura de transición al cristal (T_g) igual a -64,9°C: más características del proceso y del poliisopreno obtenido se indican en la Tabla 2.

La Figura 7 muestra el diagrama DSC del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 41 (GL804)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, igual a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20°C, en un tubo de ensayo de 25 ml. 13,07 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución se llevó a 50°C. Se añadió entonces hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1 mmol, igual a aproximadamente 144 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L6})$ [muestra GL618] (2,75 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 5,5 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 17. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C, durante 24 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 1,36 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >98% y una temperatura de transición al cristal (T_g) igual a -65,4°C: más características del proceso y del poliisopreno obtenido se indican en la Tabla 2.

Ejemplo 42 (GL757)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, igual a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20°C, en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,6 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución se llevó a 20°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,22 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L7})$ [muestra GL653] (2,2 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 18. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 20 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,597 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual al 98% y una temperatura de transición al cristal (T_g) igual a -65,2°C: más características del proceso y del poliisopreno obtenido se indican en la Tabla 2.

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

Ejemplo 43 (GL803)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, igual a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20°C, en un tubo de ensayo de 25 ml. 7,6 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución se llevó a 50°C. Se añadió entonces tetra-isobutil-aluminoxano (TIBAO) en una disolución de ciclohexano (6,22 ml; 1×10^{-2} moles, igual a aproximadamente 2,9 g), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L7})$ [muestra GL653] (2,2 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 18. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C, durante 5 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 1,36 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >98% y una temperatura de transición al cristal (T_g) igual a -64,7°C: más características del proceso y del poliisopreno obtenido se indican en la Tabla 2.

La Figura 8 muestra el diagrama DSC del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 44 (GL801)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, igual a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20°C, en un tubo de ensayo de 25 ml. 13,62 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución se llevó a 50°C. Se añadió entonces hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH) (0,18 ml; 1 mmol, igual a aproximadamente 144 mg), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L7})$ [muestra GL653] (2,2 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 18. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 50°C, durante 6 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 1,36 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >98% y una temperatura de transición al cristal (T_g) igual a -65,6°C: más características del proceso y del poliisopreno obtenido se indican en la Tabla 2.

La Figura 9 muestra el diagrama DSC del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 45 (GL806)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, igual a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20°C, en un tubo de ensayo de 25 ml. 8,6 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución se mantuvo a 20°C. Se añadió entonces metilaluminoxano modificado (MMAO) en una disolución de heptano al 7% en peso (5,3 ml; 1×10^{-2} moles), y posteriormente el complejo $\text{NdCl}_3(\text{L7})$ [muestra GL653] (2,2 ml de una disolución de tolueno a una concentración igual a 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a aproximadamente 4,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 18. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 24 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 1,36 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis >98% y una temperatura de transición al cristal (T_g) igual a -65,8°C: más características del proceso y del poliisopreno obtenido se indican en la Tabla 2.

La Figura 10 muestra el diagrama DSC del poliisopreno obtenido.

Ejemplo 46 (comparativo)

Se introdujeron 2 ml de isopreno, igual a aproximadamente 1,36 g, a una temperatura de 20°C, en un tubo de ensayo de 25 ml. 7 ml de heptano se añadieron entonces y la temperatura de la disolución se mantuvo a 20°C. El catalizador ternario preformado $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Nd}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_3/\text{Al}(\text{tBu})_3$ (0,5 ml; 1×10^{-5} moles de Nd), obtenido como se describe en el Ejemplo 36, se añadió después. La mezcla completa se mantuvo, bajo agitación magnética, a 20°C, durante 6 horas. La polimerización se desactivó entonces mediante la adición de 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente mediante la adición de 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba) obteniendo 0,544 g de poliisopreno que tenía un contenido de unidades 1,4-cis igual a aproximadamente 94%: más características del proceso y del poliisopreno obtenido se indican en la Tabla 2.

La Figura 1 muestra el espectro ^1H -RMN del poliisopreno obtenido.

Tabla 2

Polimerización de isopreno con sistemas catalíticos preparados *in situ*

Ejemplo	Al/Ln (relación molar)	Conversión (%)	$N^{(a)}$ (h^{-1})	$M_w \times 10^{-3}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w/M_n	$T_g^{(b)}$
38	1000	100	17	750	6,5	-65,5
39	1000	48	21	790	5,5	-65,6
40	1000	100	89	680	5,1	-64,9
41	100	100	83	720	4,9	-65,4
42	1000	43,9	44	875	4,3	-65,2
43	1000	100	400	950	3,8	-64,7
44	100	100	333	890	4,1	-65,6
45	1000	100	83	750	5,3	-65,8
46	33	40	133	600	4	-62,1
NR ^(c)	-	-	-	-	-	-66,2

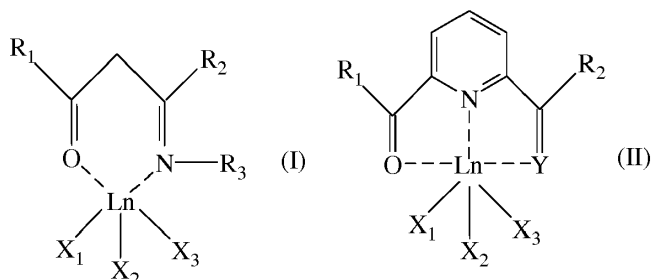
(a): número de moles de isopreno polimerizado por hora por mol de lantánido;

(b): temperatura de transición al cristal;

(c): caucho natural (la Figura 11 muestra el diagrama DSC del caucho natural).

REIVINDICACIONES

1. Un complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (I) o (II):

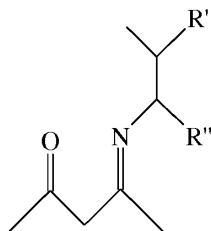


en donde:

5 - Ln representa un metal de la serie de los lantánidos;

- R₁ y R₂, iguales o diferentes el uno del otro, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;

10 - R₃ representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos; o R₃ representa un grupo cetoimina que tiene la fórmula:



15 - en donde R' y R'', iguales o diferentes el uno del otro, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;

- Y representa un átomo de oxígeno; o un grupo -N-R₄ en donde R₄ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos,

20 - o, cuando Y representa un grupo -N-R₄, R₂ y R₄ pueden estar unidos opcionalmente el uno al otro para así formar, junto con los demás átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, conteniendo dicho ciclo opcionalmente otros heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

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

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

3. El complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2, en donde:

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

30 - R₁ y R₂, lo mismo el uno que el otro, son un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

- R₃ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos fenilo opcionalmente sustituidos, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

- X₁, X₂ y X₃, iguales los unos a los otros, representan un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo.

35 4. El complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (II) según la reivindicación 1 o 2, en

donde:

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

- R₁ y R₂, lo mismo el uno que el otro, son un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados; o se seleccionan de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

5 - Y es un átomo de oxígeno, o un grupo -N-R₄ en donde R₄ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

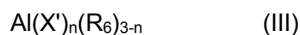
- X₁, X₂ y X₃, iguales los unos a los otros, son un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo.

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

10 (a) al menos un complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene fórmula general (I) o (II) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;

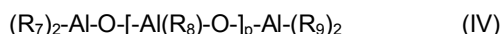
(b) al menos un co-catalizador seleccionado de:

(b₁) alquilaluminios que tienen la fórmula general (III):



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

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



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

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



25 en donde D⁺ representa un ácido de Brønsted capaz de liberar un protón y de reaccionar de forma irreversible con el sustituyente X del complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (I) o (II); E⁻ representa un anión compatible capaz de estabilizar la especie catalítica activa generada por la reacción de los dos componentes y que es suficientemente lábil como para eliminarse mediante un monómero olefínico, tal como un átomo de boro, o un anión que tiene la fórmula general B(Ar)₄⁽⁻⁾ en donde los sustituyentes Ar, iguales o diferentes los unos de los otros, se seleccionan de grupos arilo tales como fenilo, pentafluorofenilo, bis(trifluorometil)fenilo.

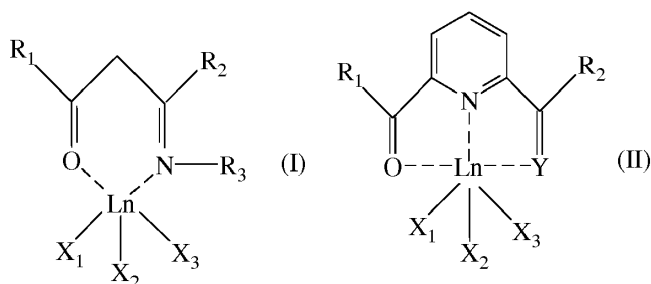
30

6. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 4, en donde dicho co-catalizador (b) se selecciona de tri-isobutil-aluminio (TIBA), hidruro de di-isobutil-aluminio (DIBAH), metilaluminumoxano (MAO), tetra-isobutil-aluminumoxano (TIBAO).

35 7. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 4 o 5, en donde en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo oxo-nitrogenado de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) o (II) y el aluminio presente en el co-catalizador (b) seleccionado de alquilos de aluminio (b₁) o aluminomoxanos (b₂), oscila de 5 a 5.000.

40 8. El sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 4 o 5, en donde en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el lantánido presente en el complejo oxo-nitrogenado de lantánidos (a) que tiene la fórmula general (I) o (II) y el boro presente en el co-catalizador (b) seleccionado de compuestos (b₃) que tienen la fórmula general (V), oscila de 0,1 a 15.

9. Un proceso de (co)polimerización de dienos conjugados, caracterizado en que usa un sistema catalítico que comprende: al menos un complejo oxo-nitrogenado de lantánidos que tiene la fórmula general (I) o (II):

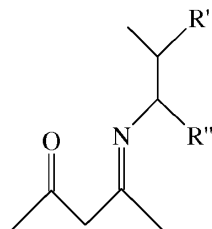


en donde:

- Ln representa un metal de la serie de los lantánidos;

5 - R₁ y R₂, iguales o diferentes el uno del otro, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos;

- R₃ representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos; o R₃ representa un grupo cetoimina que tiene la fórmula:



10 - en donde R' y R'', iguales o diferentes el uno del otro, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos;

15 - Y representa un átomo de oxígeno; o un grupo -N-R₄ en donde R₄ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo, opcionalmente sustituidos;

- o, cuando Y representa un grupo -N-R₄, R₂ y R₄ pueden estar unidos opcionalmente el uno al otro para formar, junto con los demás átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, conteniendo dicho ciclo opcionalmente otros heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

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

(c) al menos un co-catalizador seleccionado de los referidos según la reivindicación 5 o 6.

25 10. El proceso según la reivindicación 9, en donde en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el complejo lantánido presente en el complejo oxo-nitrogenado (a) que tiene la fórmula general (I) o (II) como se define en la reivindicación 9 y el aluminio presente en el co-catalizador (b) seleccionado de alquilaluminios (b1) o el aluminóxano (b2), está entre 5 y 5000.

30 11. El proceso según la reivindicación 9 o 10, en donde en dicho sistema catalítico, la relación molar entre el complejo lantánido presente en el complejo oxo-nitrogenado (a) que tiene la fórmula general (I) o (II) como se define en la reivindicación 9 y el boro presente en el co-catalizador (b) seleccionado de los compuestos (b3) que tiene la fórmula general (V), está comprendido entre 0,1 y 15.

12. El proceso de (co)polimerización según cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde dichos dienos conjugados son 1,3-butadieno, isopreno.

35 13. Un proceso de polimerización de 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado en que usa el sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones de 9 a 11.

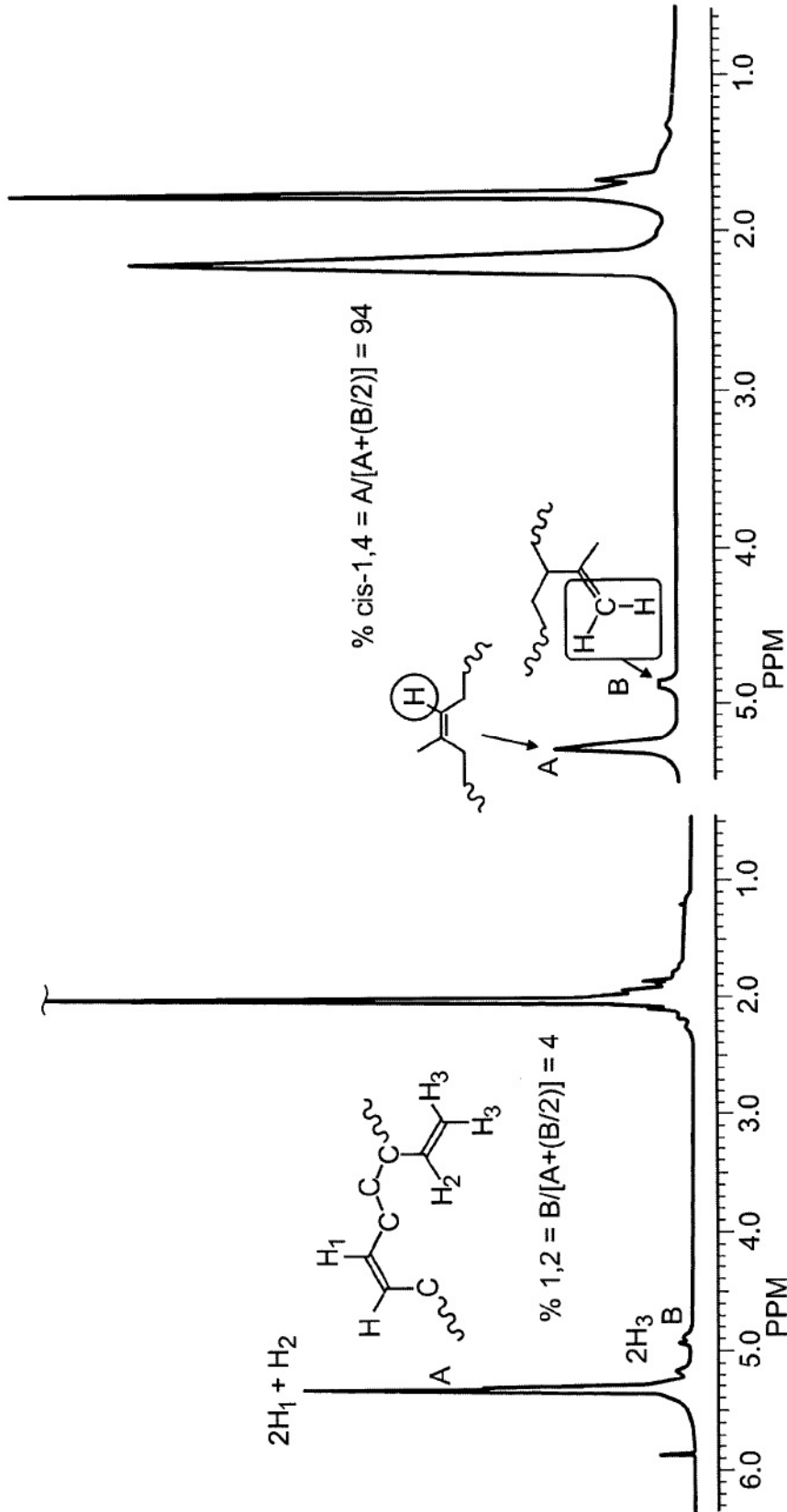


Fig. 1

Espectro ¹H-RMN de polibutadieno (en la izquierda; Tabla 1, Ejemplo 37) y poliisopreno (en la derecha; Tabla 2, Ejemplo 46) obtenido por medio del sistema ternario clásico AlEt₂Cl/Nd (OCOC₇H₁₅)₃/Al(ⁱBu)₃

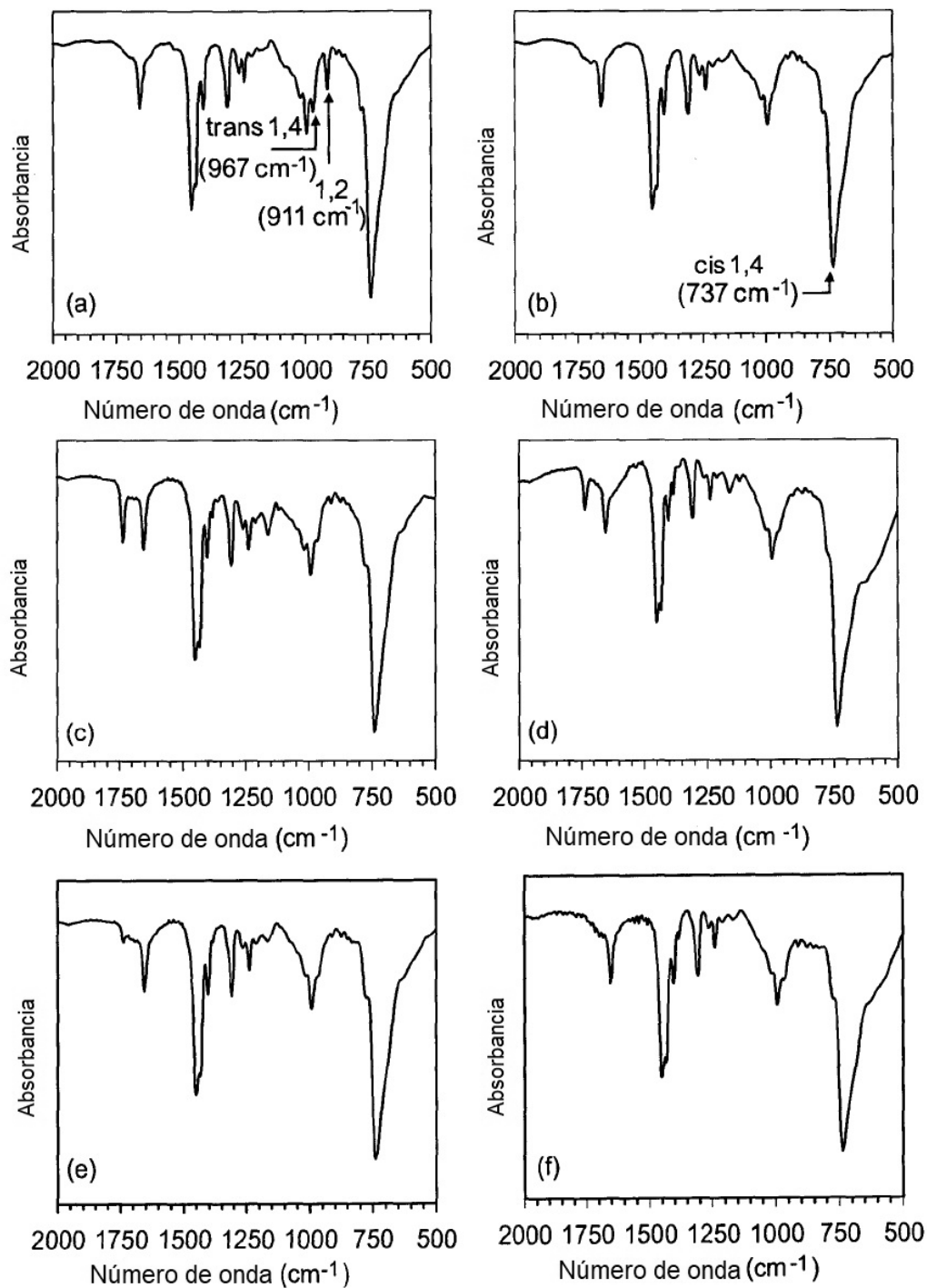


Fig. 2

Espectros FT-IR de polibutadienos obtenidos con (a) AlEt₂Cl/Nd (OCOC₇H₁₅)₃/Al(*i*Bu)₃ (Tabla 1, Ejemplo 37); (b) NdCl₃(L1)/TIBAO (Tabla 1, Ejemplo 21); (c) NdCl₃(L6)/DIBAH (Tabla 1, Ejemplo 29); (d) NdCl₃(L6)/TIBAO (Tabla 1, Ejemplo 28); (e) NdCl₃(L7)/TIBAO (Tabla 1, Ejemplo 31); (f) NdCl₃(L7)/DIBAH (Tabla 1, Ejemplo 32)

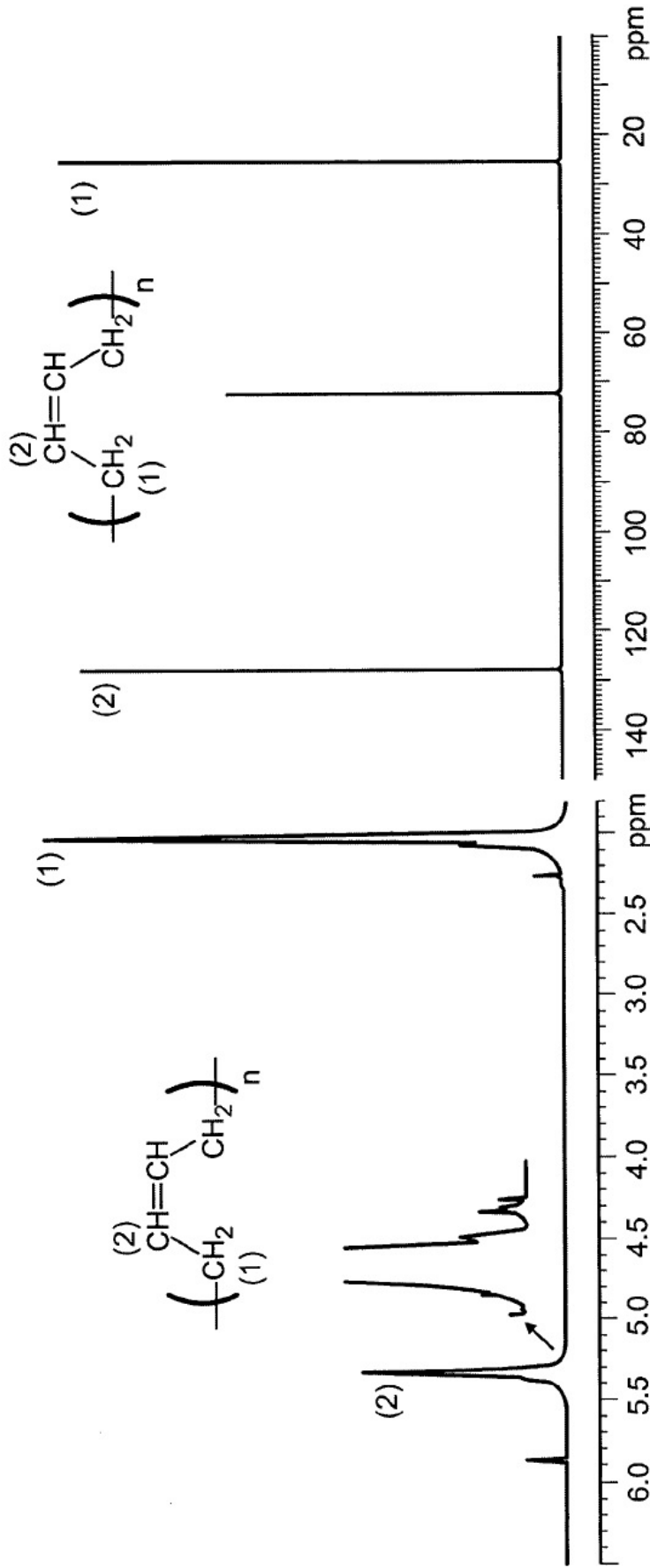


Fig. 3

Espectros ^1H -RMN (en la izquierda) y ^{13}C -RMN (en la derecha) ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como disolvente deuterado, HMDS como patrón estándar, 103°C) de polibutadieno obtenidos con $\text{NdCl}_3(\text{L6})/\text{TIBAO}$ (Tabla 1, Ejemplo 28) (contenido de unidades 1,4-cis igual a 99,6%).

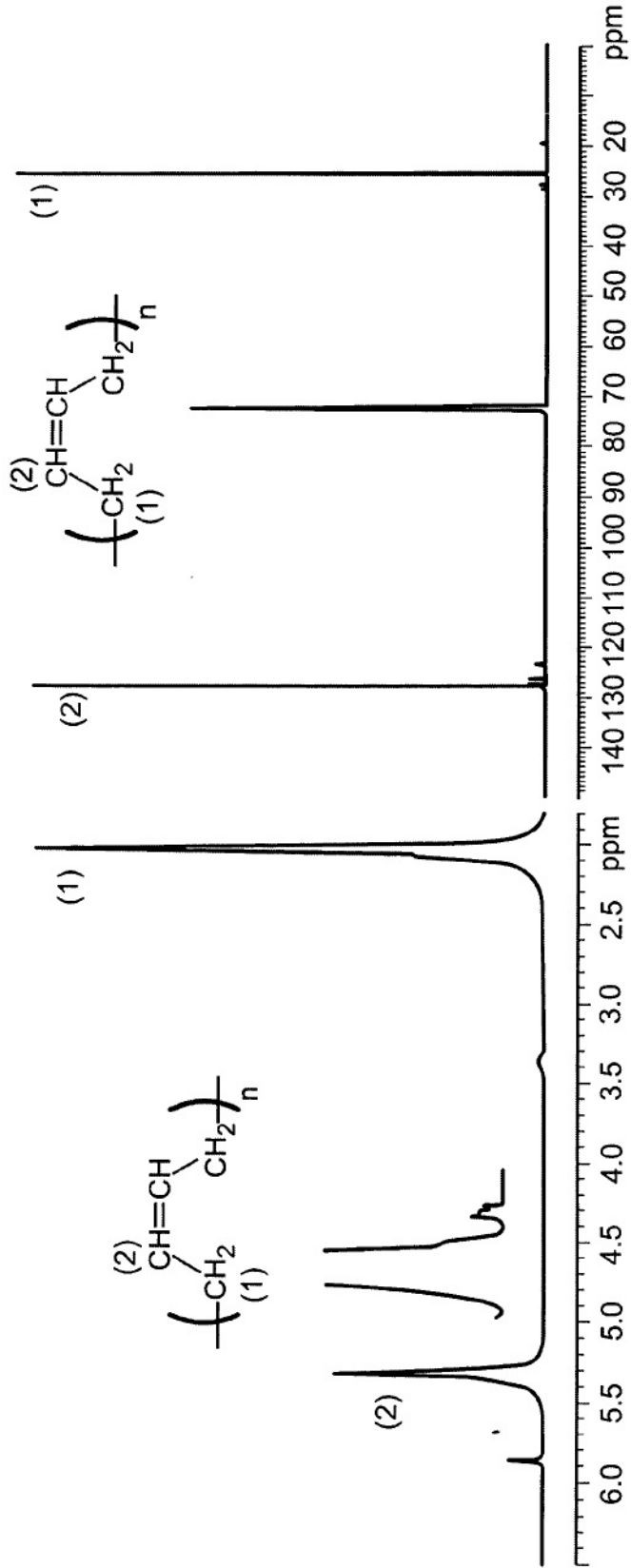


Fig. 4

Espectros $^1\text{H-NMR}$ (en la izquierda) y $^{13}\text{C-NMR}$ (en la derecha) ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como disolvente deuterado, HMDS como patrón interno, 103°C) de polibutadieno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L6})/\text{DIBAH}$ (Tabla 1, Ejemplo 29) (contenido de unidades 1,4-cis igual a 99,4%).

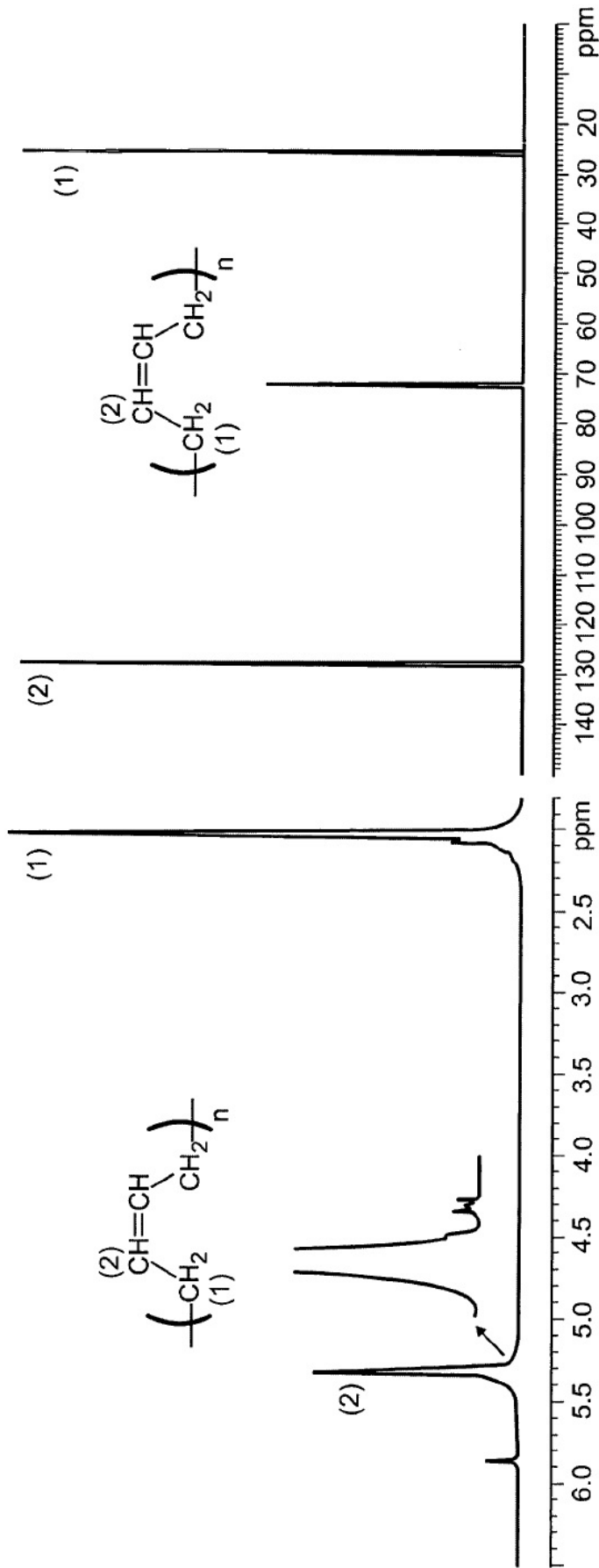
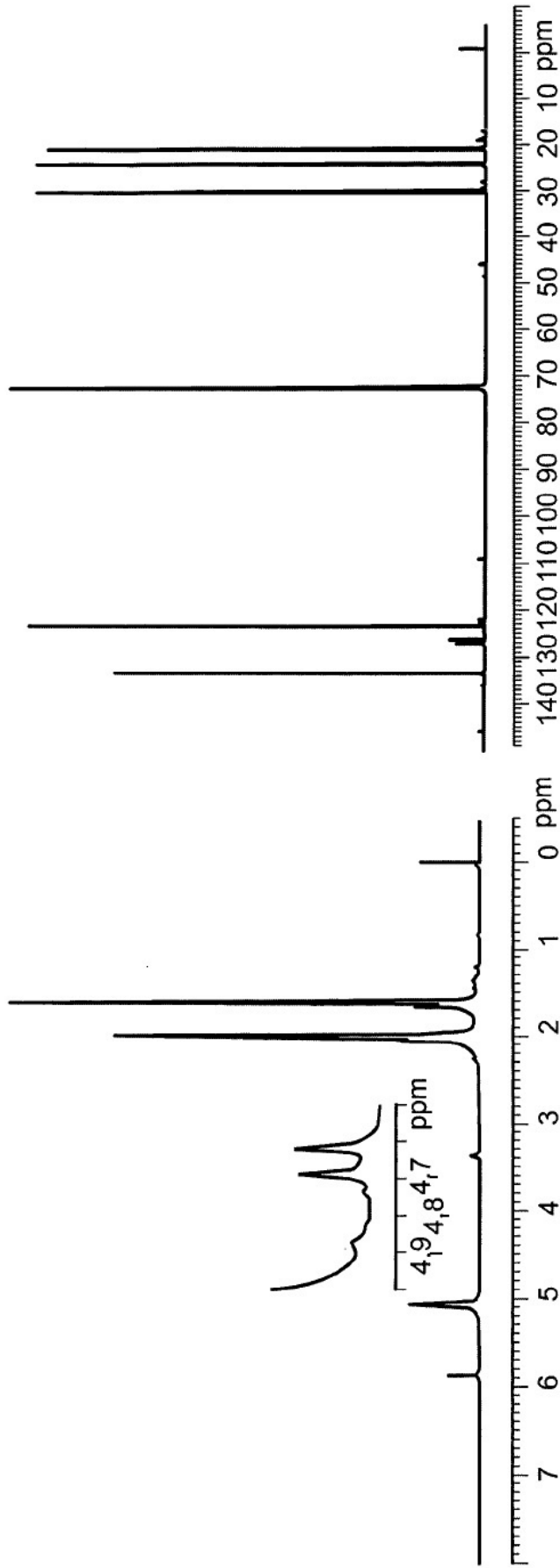


Fig. 5

Espectros ^1H -RMN (en la izquierda) y ^{13}C -RMN (en la derecha) ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como disolvente deuterado, HMDS como patrón interno, 103°C) de polibutadieno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L}8)/\text{DIBAH}$ (Tabla 1, Ejemplo 34) (contenido de unidades 1,4-cis igual a 99,5%).

**Fig. 6**

Espectros ^1H -RMN (abajo) y espectro ^{13}C -RMN (arriba) ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ como disolvente deuterado, HMDS como patrón interno, 103°C) de poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L7})/\text{TIBAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 42) (contenido de unidades 1,4-cis igual a 98%).

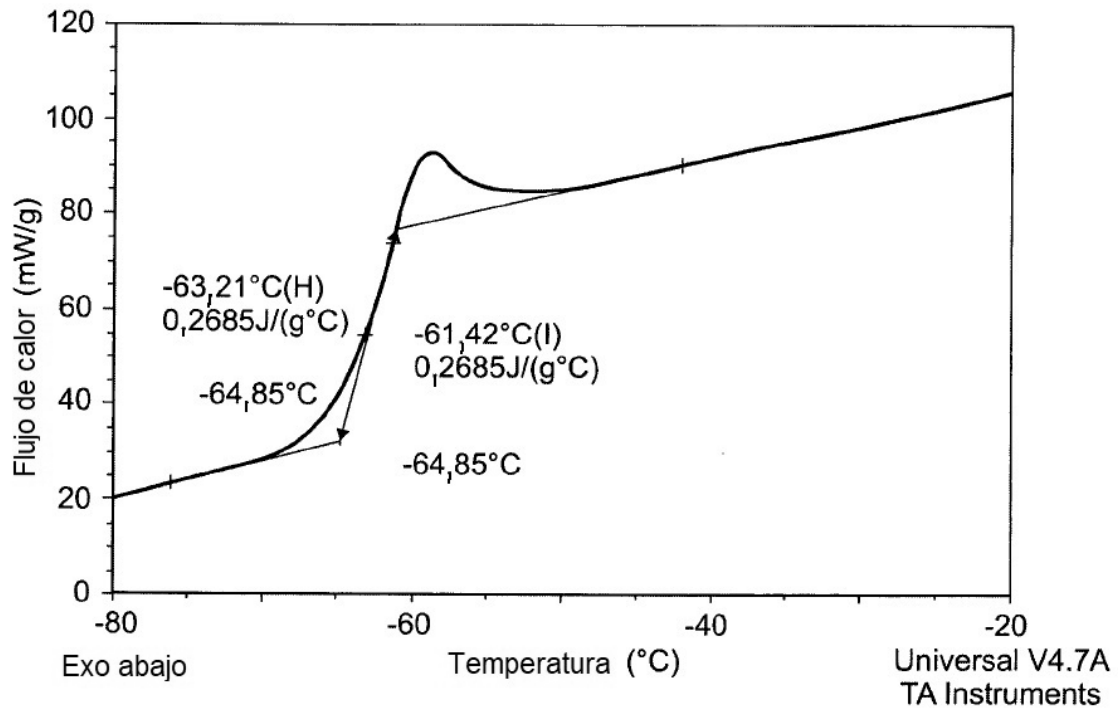


Fig. 7

Diagrama DSC de poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L6})/\text{TIBAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 40)

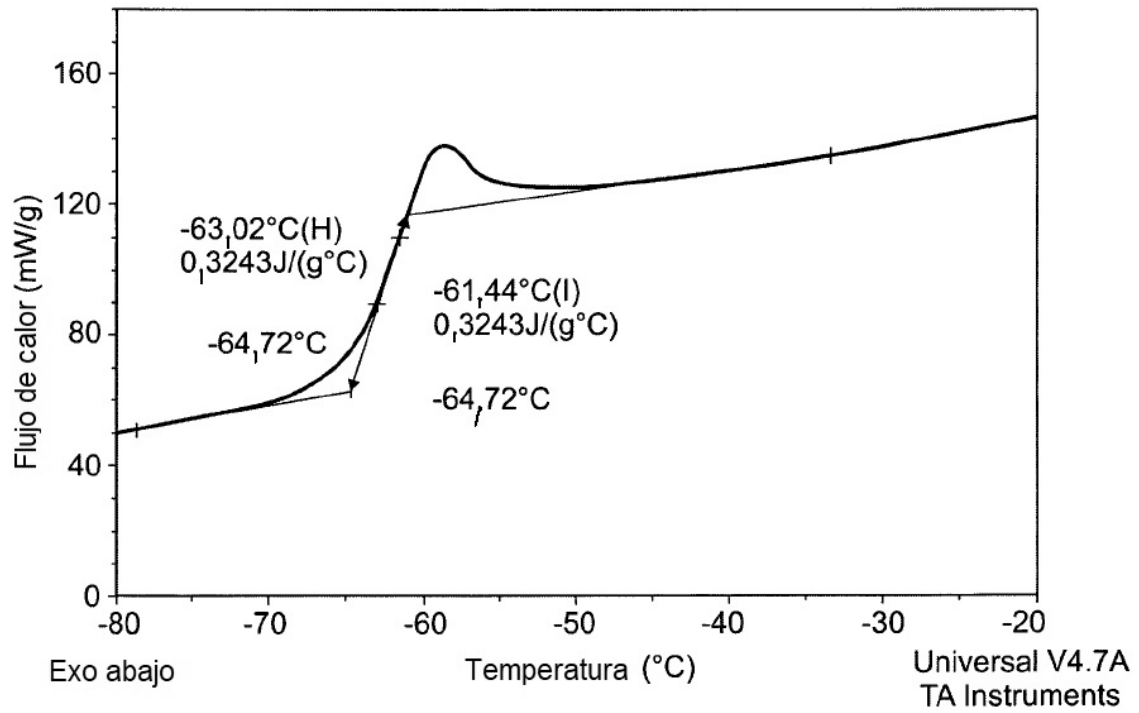


Fig. 8

Diagrama DSC de poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L7})/\text{TIBAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 43)

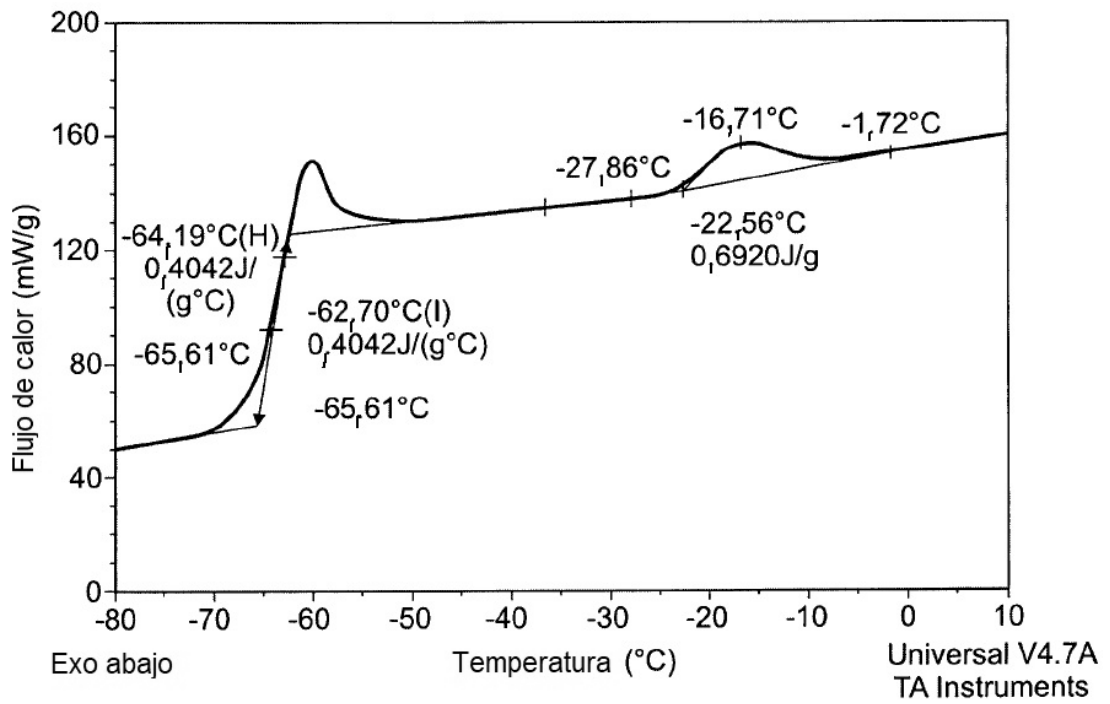


Fig. 9

Diagrama DSC del poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L7})/\text{DIBAH}$ (Tabla 2, Ejemplo 44)

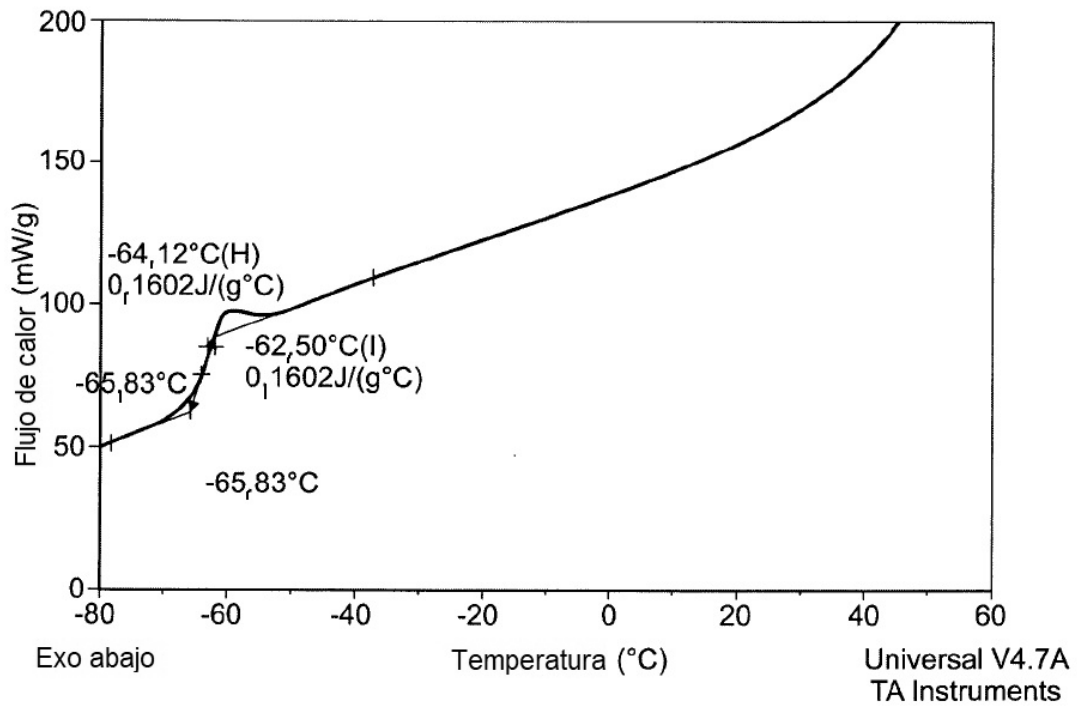


Fig. 10

Diagrama DSC de poliisopreno obtenido con $\text{NdCl}_3(\text{L7})/\text{MMAO}$ (Tabla 2, Ejemplo 45)

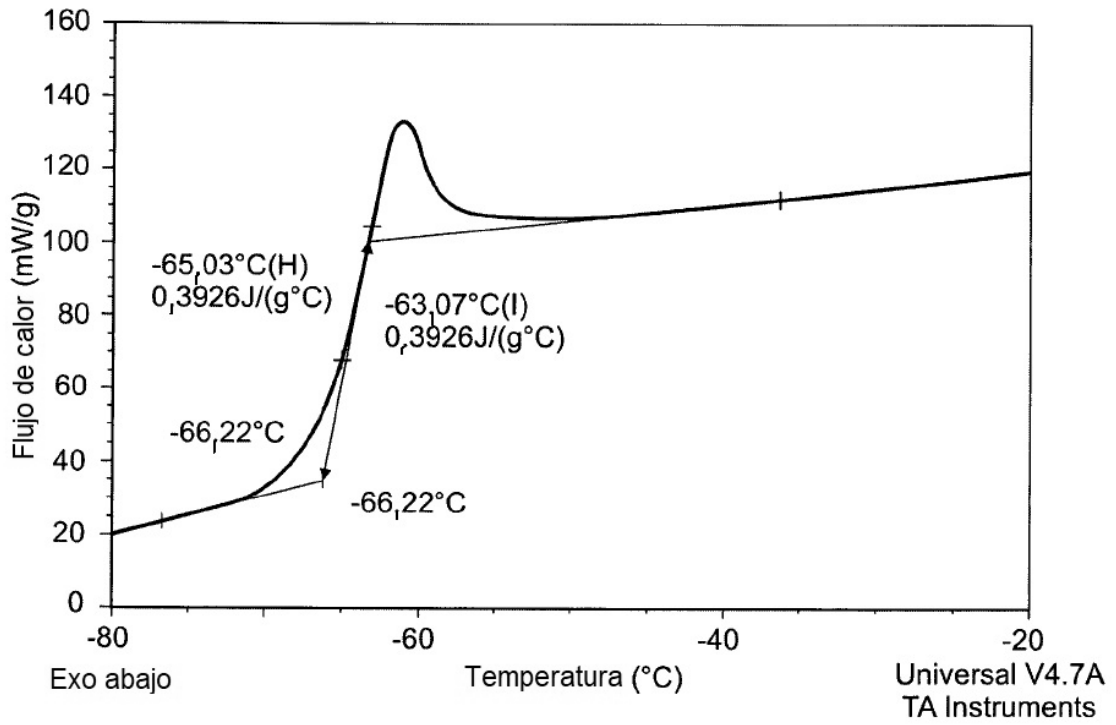


Fig. 11

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

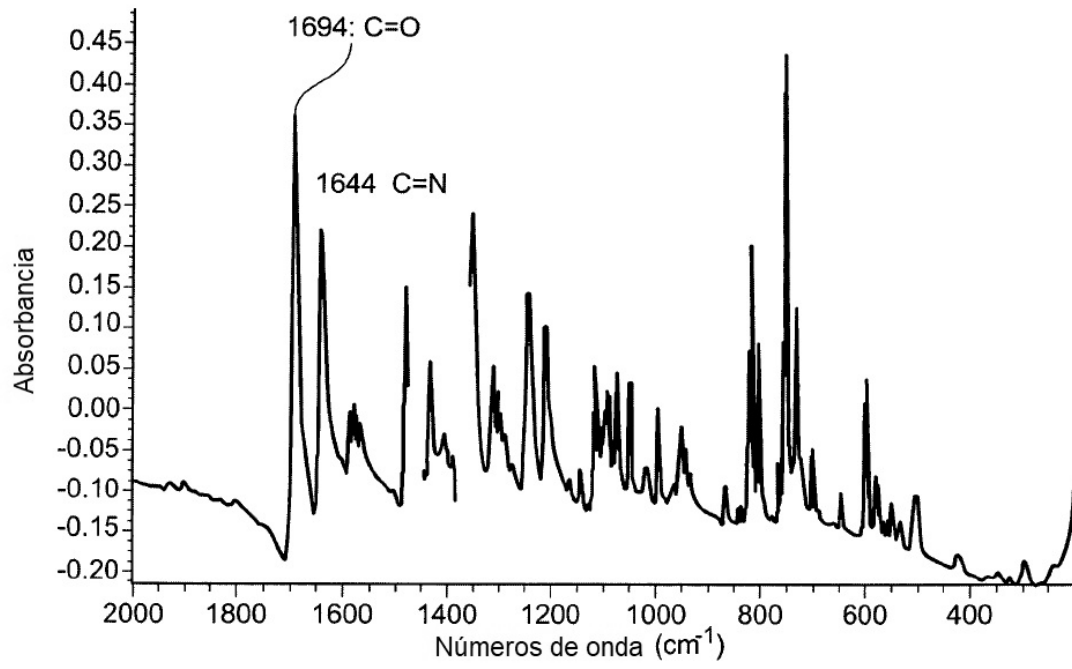


Fig. 12

Espectro FT-IR (nujol) del ligante (L1) (Ejemplo 1)

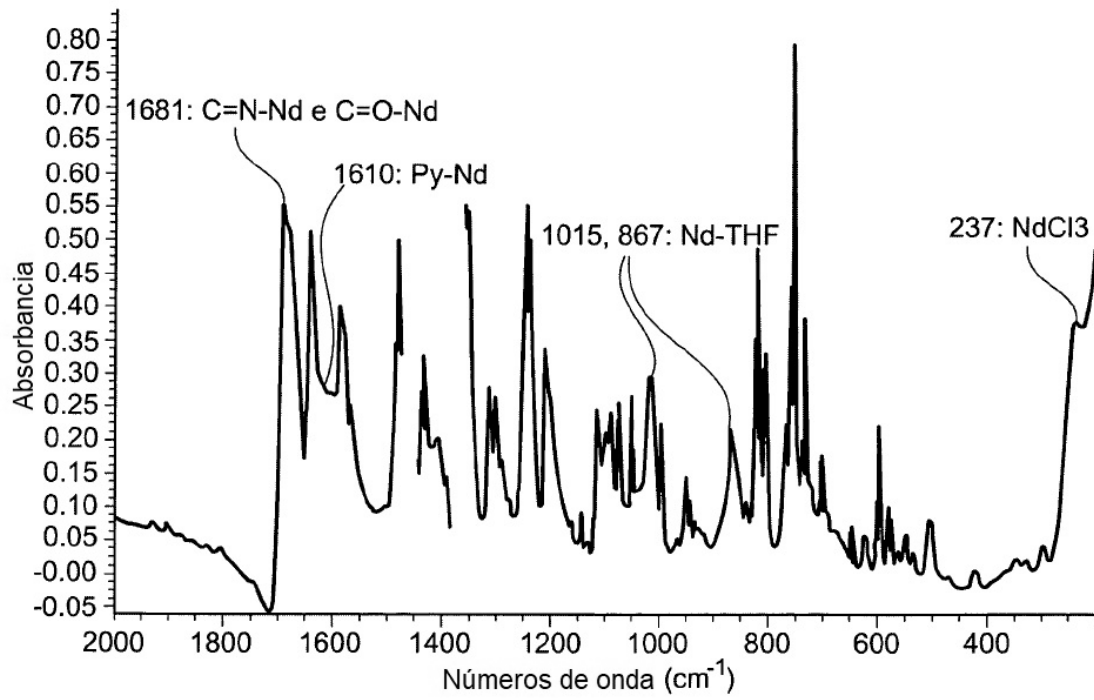


Fig. 13

Espectro FT-IR (nujol) del complejo NdCl₃(L1) (Ejemplo 13)

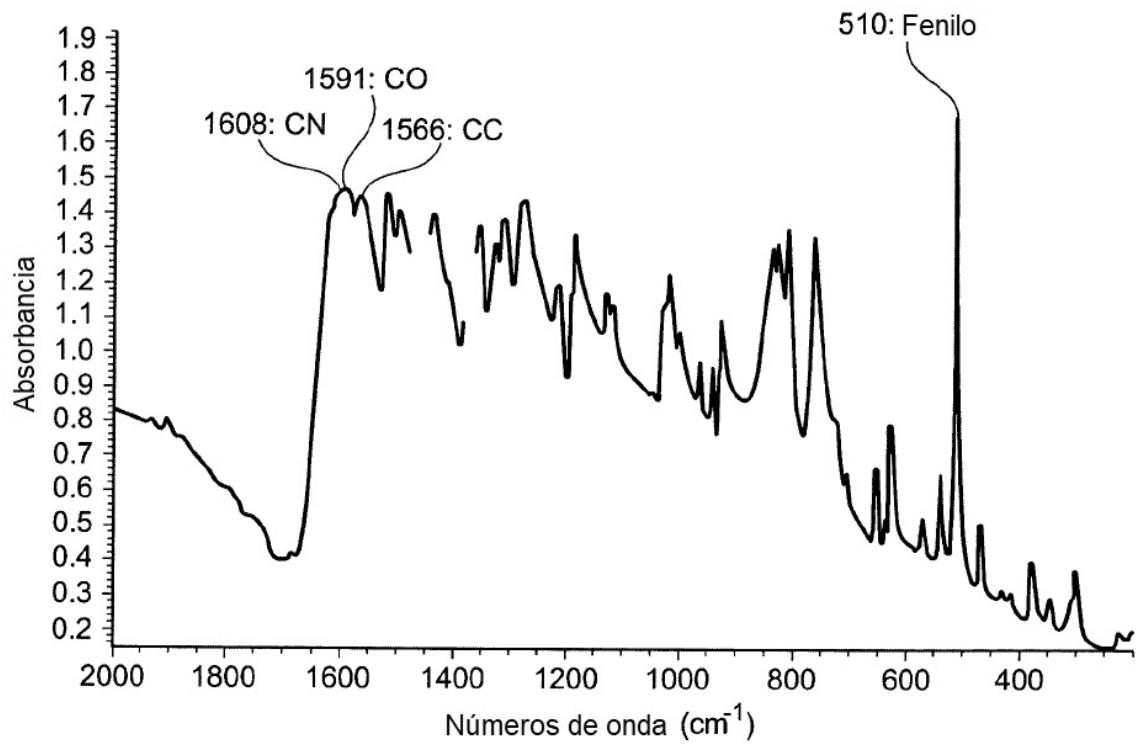


Fig. 14

Espectro FT-IR (nujol) del ligando (L7) (Ejemplo 7)

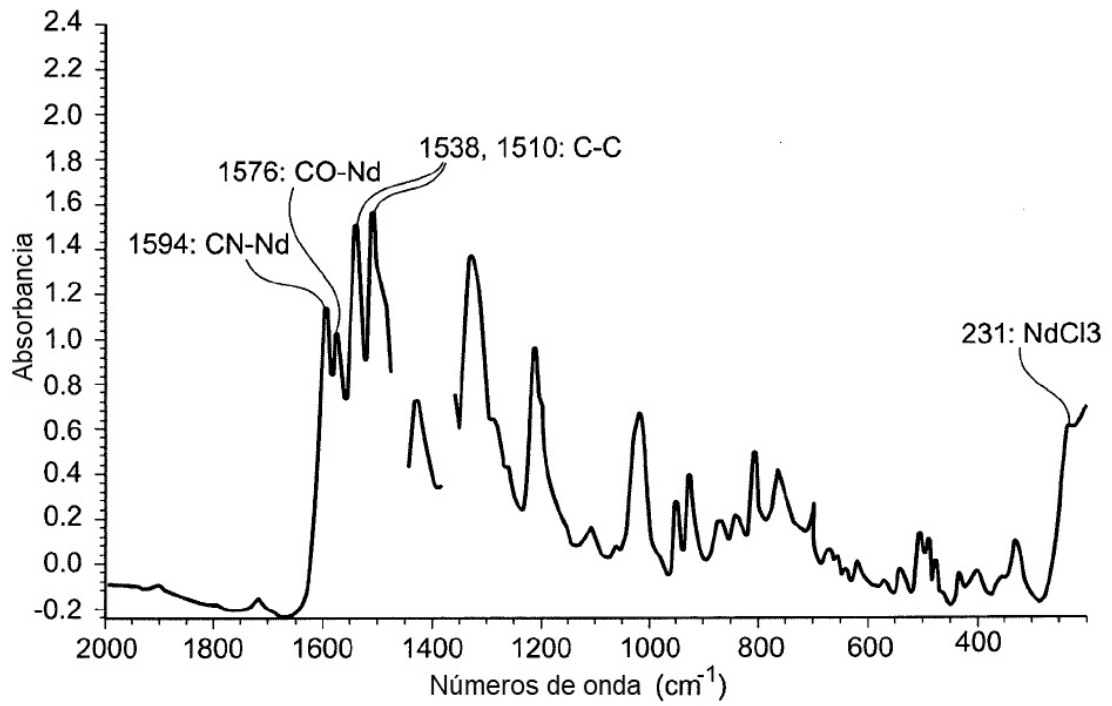


Fig. 15

Espectro FT-IR (nujol) del complejo NdCl₃(L1) (Ejemplo 17)

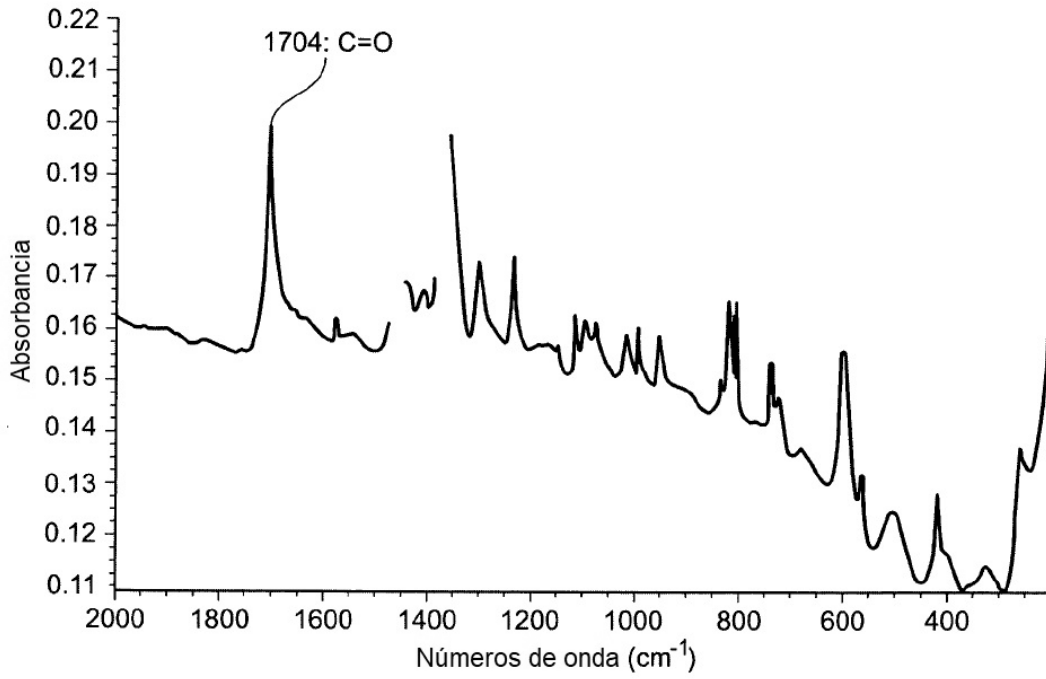


Fig. 16

Espectro FT-IR (nujol) del ligando (L13)

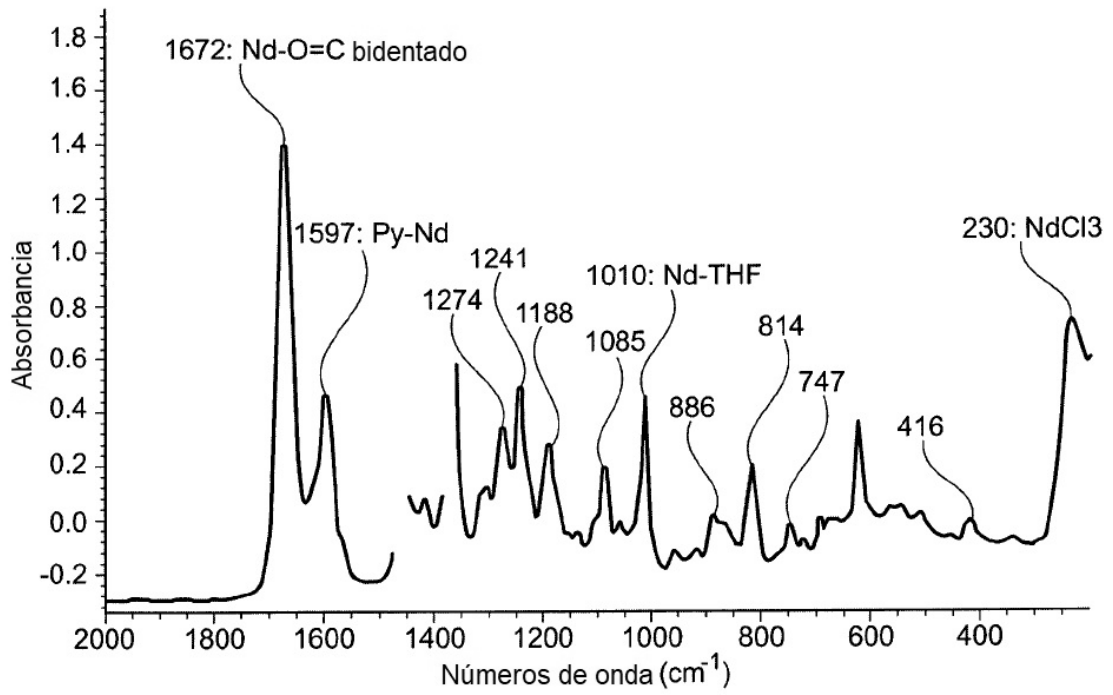


Fig. 17

Espectro FT-IR (nujol) del complejo NdCl₃(L13) (Ejemplo 20)