

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 329**

51 Int. Cl.:

**C07F 7/00** (2006.01)

**C08F 4/64** (2006.01)

**C08F 4/06** (2006.01)

**C08F 136/06** (2006.01)

**C08F 4/60** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2015 PCT/EP2015/071189**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16042014**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2015 E 15763347 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3194409**

54 Título: **Complejo de piridina de zirconio, sistema catalítico que comprende dicho complejo de piridina de zirconio y proceso de (co)polimerización de dienos conjugados**

30 Prioridad:

**17.09.2014 IT MI20141596**

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

**17.04.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 754 329 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Complejo de piridina de zirconio, sistema catalítico que comprende dicho complejo de piridina de zirconio y proceso de (co)polimerización de dienos conjugados

La presente invención se refiere a un complejo de piridina de zirconio.

- 5 Más particularmente, la presente invención se refiere a un complejo de piridina de zirconio y al uso del mismo en un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados.

La presente invención se refiere además a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende dicho complejo de piridina de zirconio.

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

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

- 15 Dicha (co)polimerización estereoespecífica puede dar polímeros que tienen una estructura diferente, en concreto una estructura 1,4-trans, una estructura 1,4-cis, una estructura 1,2 y, en el caso de dienos conjugados asimétricos (por ejemplo, isopreno), una estructura 3,4. Los polímeros estereorregulares que tienen estructura 1,4-cis y estructura 1,4-trans pueden ser adicionalmente isotácticos o sindiotácticos, si hay átomos de carbono asimétricos a lo largo de la cadena de polímero, como por ejemplo en el caso de los polímeros derivados de la polimerización de 1,3-pentadieno. Los polímeros estereorregulares que tienen estructura 1,2 o estructura 3,4 pueden ser también isotácticos o sindiotácticos y, dependiendo de la estructura del dieno conjugado que se polimerice, el doble enlace en la cadena lateral del polímero puede tener una estructura 1,4-trans o una estructura 1,4-cis.

- Los polímeros estereorregulares mencionados anteriormente solo pueden obtenerse por polimerización estereoespecífica usando sistemas catalíticos de tipo Ziegler-Natta, generalmente obtenidos combinando un metal de transición o compuestos lantánidos tales como, por ejemplo, haluros, alcoholatos, carboxilatos, compuestos organometálicos que tienen ligandos de diversos tipos, con agentes de alquilación adecuados, tales como alquilo de aluminio [por ejemplo,  $\text{Al(R)}_3$ , en la que R puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo], o aluminóxanos [por ejemplo, metilaluminoxano (MAO)]. Esto se debe a que la polimerización estereoespecífica, a diferencia de otros métodos de polimerización (por ejemplo, polimerización por radicales, polimerización aniónica) se distingue por: (i) una alta regioselectividad, en concreto es capaz de proporcionar polímeros formados a partir de un único tipo de estructura (en concreto, estructura 1,4 o estructura 1,2 o estructura 3,4); (ii) una alta estereoselectividad, en concreto es capaz de proporcionar polímeros que tienen un alto orden configuracional si hay sitios de isomería estérica en el dieno conjugado (por ejemplo, un doble enlace interno, un átomo de carbono asimétrico). Pueden encontrarse otros detalles con respecto a esta polimerización estereoespecífica, por ejemplo, en: Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108; Thiele S. K. H. et al., "Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews" (2003), C43, pág. 581-628; Osakada K. et al., "Advanced Polymer Science" (2004), Vol. 171, pág. 137-194; Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publishers, Inc., EE.UU., pág. 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, pág. 661-676; Friebe L. et al., "Advanced Polymer Science" (2006), Vol. 204, pág. 1-154.

- Se sabe además que las características y aplicaciones de los polímeros estereorregulares mencionados anteriormente, en particular de polibutadieno y poliisopreno, varían considerablemente dependiendo de la microestructura de dichos polímeros. Estos, por tanto, varían de los polímeros elastoméricos típicos usados para preparar combinaciones para la producción de neumáticos (es decir, polibutadieno y poliisopreno, que tienen un alto contenido de 1,4-cis), caracterizados por temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) extremadamente bajas (aproximadamente  $-110^\circ\text{C}$  para polibutadieno), a polímeros cristalinos (es decir, polibutadieno 1,2 sindiotáctico y poliisopreno 3,4 sindiotáctico), fundamentalmente usados para la producción de suelas de zapato y caracterizados por un punto de fusión relativamente alto ( $T_m$ ) (aproximadamente  $220^\circ\text{C}$  para polibutadieno 1,2 sindiotáctico).

- La polimerización estereoespecífica de dienos conjugados usando sistemas catalíticos basados en metales de transición comenzó en 1954, justo después de los primeros resultados obtenidos en la polimerización de propileno. Los primeros sistemas catalíticos usados se obtuvieron combinando tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) o tricloruro de titanio ( $\text{TiCl}_3$ ) con alquilo de aluminio, en concreto los sistemas catalíticos usados previamente para polimerizar etileno o propileno.

- El primer polímero de dieno estereorregular sintetizado fue poliisopreno, que tenía una estructura extremadamente similar a aquella del caucho natural (en concreto una estructura 1,4-cis) descrita por Horne S. E. et al. en "Industrial & Engineering Chemistry" (1956), Vol. 48(4), pág. 784-791, que fue pronto seguido de poliisopreno, que tiene una estructura análoga a la del gutapercha (en concreto una estructura 1,4-trans) descrita por Natta G. et al. en "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, pág. 3756 y en la solicitud de patente italiana IT 536631.

Al comienzo de los años 60, todos los estereoisómeros de polibutadieno ya se habían sintetizado, en concreto los estereoisómeros 1,4-cis, 1,4-trans, 1,2-sindiotáctico y 1,2-isotáctico. Posteriormente, se propusieron y estudiaron otros diversos sistemas catalíticos obtenidos combinando compuestos (por ejemplo, haluros, alcoholatos, carboxilatos) de metales de transición [por ejemplo, titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni)], o lantánidos [por ejemplo, neodimio (Nd), praseodimio (Pr), gadolinio (Gd), lantano (La)] con agentes de alquilación adecuados (por ejemplo, tri-etil-aluminio ( $\text{AlEt}_3$ ), cloruro de di-etil-aluminio ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ )).

Se sabe además que, de los diversos polímeros obtenibles a partir de la polimerización estereoespecífica de 1,3-butadieno (es decir 1,4-cis, 1,4-trans, 1,2 sindiotáctico, 1,2 isotáctico, 1,2 atáctico, estructura 1,4-cis/1,2 mixta que tiene un contenido variable de unidades 1,2), solo el polibutadieno 1,4-cis y el polibutadieno 1,2 sindiotáctico se producen y comercializan industrialmente.

El polibutadieno que tiene un alto contenido de 1,4-cis es un elastómero sintético que generalmente tiene un contenido de unidades 1,4-cis del 96%-97%, un punto de fusión ( $T_m$ ) de aproximadamente  $-2^\circ\text{C}$ , un punto de cristalización ( $T_c$ ) de aproximadamente  $-25^\circ\text{C}$  y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de menos de  $-100^\circ\text{C}$ , cuyas propiedades son muy similares a aquellas del caucho natural y el uso principal del cual es en la producción de combinaciones elastoméricas, en particular combinaciones elastoméricas para la producción de neumáticos para automóviles y/o camiones. En particular, en la producción de neumáticos, se usa el polibutadieno que tiene un alto contenido de unidades 1,4-cis. Generalmente, el polibutadieno 1,4-cis se prepara por procesos de polimerización que usan diversos sistemas catalíticos basados en titanio (Ti), cobalto (Co), níquel (Ni), neodimio (Nd).

El polibutadieno 1,2-sindiotáctico es un polímero cristalino poco soluble, que tiene un punto de fusión que oscila de  $200^\circ\text{C}$  a  $220^\circ\text{C}$  que oscila dependiendo del nivel de sindiotacticidad (en otras palabras del porcentaje de péntadas sindiotácticas contenidas en el mismo), y se usa generalmente para producir películas transparentes, mangueras, en particular para producir suelas de zapato.

Hay por tanto muchos sistemas catalíticos usados en la polimerización de 1,3-butadieno. Por ejemplo, los sistemas catalíticos basados en vanadio (V) se conocen en el campo de la polimerización de dienos conjugados por la capacidad de los mismos de proporcionar polímeros que tienen una estructura 1,4-trans y son, de lejos, los sistemas más importantes para la preparación de polibutadieno 1,4-trans. Pueden encontrarse detalles adicionales con respecto a dichos sistemas catalíticos, por ejemplo, en: Porri L. et al., *"Comprehensive Polymer Science"* (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108, citado anteriormente.

Los sistemas catalíticos heterogéneos obtenidos combinando haluros de vanadio [por ejemplo, tricloruro de vanadio ( $\text{VCl}_3$ ), tetracloruro de vanadio ( $\text{VCl}_4$ )] con alquiles de aluminio [por ejemplo, tri-etil-aluminio ( $\text{AlEt}_3$ ), cloruro de di-etil-aluminio ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ )] proporcionan un polibutadieno 1,4-trans cristalino de alto peso molecular (contenido de 1,4-trans de 97%-100%), que tiene un punto de fusión ( $T_m$ ) de aproximadamente  $145^\circ\text{C}$ . Pueden encontrarse detalles adicionales con respecto a dichos sistemas catalíticos, por ejemplo, en: Natta G. et al., *"La Chimica e L'Industria"* (1959), Vol. 40, pág. 362 y *"Chemical Abstract"* (1959), Vol. 53, pág. 195; Natta G. et al., *"La Chimica e L'Industria"* (1959), Vol. 41, pág. 116 y *"Chemical Abstract"* (1959), Vol. 53, pág. 15619.

El polibutadieno que tiene un alto contenido de unidades 1,4-trans pero que tiene un menor peso molecular puede prepararse usando sistemas catalíticos homogéneos tales como, por ejemplo, cloruro de vanadio (III) (tris-tetrahidrofurano)/cloruro de di-etil-aluminio ( $\text{VCl}_3(\text{THF})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ), acetilacetato de vanadio (III)/cloruro de di-etil-aluminio [ $\text{V}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ] y acetilacetato de vanadio(III)/metilaluminoxano [ $\text{V}(\text{acac})_3/\text{MAO}$ ]. Pueden encontrarse detalles adicionales con respecto a dichos sistemas catalíticos, por ejemplo, en: Ricci G. et al., *"Polymer Communication"* (1991), Vol. 32, pág. 514-517; Ricci G. et al., *"Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry"* (2007), Vol. 45, pág. 4635-4646; Natta G. et al., *"Atti Accademia Nazionale dei Lincei - Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali"* (1961), Vol. 31(5), pág. 189 y *"Chemical Abstract"* (1962), Vol. 57, pág. 4848; Porri L. et al., *"Die Makromolekulare Chemie"* (1963), Vol. 61(1), pág. 90-103.

Algunos de los sistemas catalíticos homogéneos mencionados anteriormente, por ejemplo, acetilacetato de vanadio(III)/tri-etil-aluminio [ $\text{V}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3$ ], son de algún interés para la preparación de 1,2 polibutadieno, como se describe por ejemplo en Natta G. et al., *"La Chimica e L'Industria"* (1959), Vol. 41, pág. 526 y *"Chemical Abstract"* (1960), Vol. 54, pág. 1258.

Los sistemas catalíticos obtenidos combinando derivados de ciclopentadienilo de vanadio tales como, por ejemplo, cloruro de bis(ciclopentadienil)vanadio ( $\text{Cp}_2\text{VCl}$ ) y bis-trietilfosfina de dicloruro de metilciclopentadienil vanadio [ $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{VCl}_2(\text{PET}_3)_2$ ], son capaces de proporcionar un polibutadieno que tiene una estructura predominantemente 1,4-cis (contenido de unidades 1,4-cis de aproximadamente 85%). Pueden encontrarse detalles adicionales con respecto a dichos sistemas catalíticos, por ejemplo, en: Porri L. et al., *"Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization"* (1999), Kaminsky W. Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pág. 519-530; Porri L. et al., *"Metallocene-Based Polyolefins"* (2000), Scheirs J. et al. Eds., John Wiley & Sons Ltd., pág. 115-141; Natta G. et al., *"Atti Accademia Nazionale dei Lincei - Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali"* (1961), Vol. 31 (5), pág. 189 y *"Chemical Abstract"* (1962), Vol. 57, pág. 4848; Porri L. et al., *"Die Makromolekulare Chemie"* (1963), Vol. 61(1), pág. 90-103.

Los sistemas catalíticos basados en cromo desempeñan un papel significativo en el campo de la polimerización de dienos conjugados que, entre otros, han sido los primeros sistemas catalíticos capaces de proporcionar polibutadieno que tiene una estructura 1,2. Por ejemplo, los sistemas catalíticos obtenidos combinando un compuesto de cromo soluble tal como, por ejemplo, acetilacetato de cromo(III)  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  o pentacarbonil piridina de cromo  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{piridina}]$  con un alquilo de aluminio [por ejemplo, tri-*etil*-aluminio ( $\text{AlEt}_3$ )], han hecho posible obtener polibutadieno 1,2 que tiene una estructura iso- o sindiotáctica dependiendo de la razón molar Al/Cr usada: sindiotáctica a una razón Al/Cr menor, es decir, a una razón que oscila de 2 a 6, isotáctica a una razón Al/Cr alta, es decir a una razón que oscila de 6 a 10, como se describe, por ejemplo, en Natta G. et al., "*La Chimica e L'Industria*" (1959), Vol. 41, pág. 1163. Es significativo, y confirma su importancia, que hasta ahora el 1,2 polibutadieno isotáctico solo se había obtenido usando sistemas catalíticos basados en cromo.

En los últimos años, se han desarrollado sistemas catalíticos más activos y estereoespecíficos combinando diversos complejos de cromo (II)  $[\text{Cr}(\text{II})]$  con ligandos fosfínicos bidentados y metilaluminoxano (MAO) como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "*Chromium: Environmental, Medical and Material Studies*" (2011), Salden M. P. Ed., Nova Science Publishers Inc., EE.UU., pág. 121-140; Ricci G. et al., "*Macromolecules*" (2001), Vol. 34, pág. 5766-5769; Ricci G. et al., "*Polymer Bulletin*" (2002), Vol. 48, pág. 25-31; Ricci G. et al., "*Organometallics*" (2004), Vol. 23(15), pág. 3727-3732; Ricci G. et al., "*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*" (2007), Vol. 267, pág. 102-107; Ricci G. et al., "*Macromolecular Symposia*" (2004), Vol. 260(1), pág. 172-178. Dichos sistemas catalíticos han hecho posible obtener 1,2-polibutadieno que tiene un contenido de unidades 1,2 de hasta 95%, que tiene diferente tacticidad, en concreto iso- o sindiotacticidad, dependiendo del tipo de fosfina coordinada al átomo de cromo, en particular, se han obtenido predominantemente polímeros isotácticos usando fosfinas con menos impedimentos estéricos [por ejemplo, bis(dimetilfosfina)metano (dmpm), bis(difenilfosfina)metano (dppm)], mientras que el uso de fosfinas con mayor impedimento estérico [por ejemplo, 1,2-bis(dimetilfosfina)etano (dmpe), 1,2-bis(dietilfosfina)etano (depe), bis(difenilfosfina)amina (dppa), 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe)] ha hecho posible sintetizar 1,2-polibutadieno altamente sindiotáctico.

Mientras tanto, a diferencia de otros metales de transición tales como titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), cobalto (Co) y níquel (Ni), los sistemas catalíticos basados en hierro (Fe) se han estudiado relativamente poco. No obstante, se han obtenido sistemas catalíticos extremadamente activos, incluso aunque no se distingan por una alta estereoespecificidad. Este es el caso, por ejemplo, para sistemas catalíticos basados en complejos de dicloruro de hierro o de dietil hierro con aminas aromáticas (por ejemplo fenantrolina, bipirina) y alquilos de aluminio [por ejemplo, tri-*iso*-butil-aluminio ( $\text{Al}(\text{iBu})_3$ ), tri-*etil*-aluminio ( $\text{AlEt}_3$ ), metilaluminoxano (MAO)], que proporcionan, a través de polimerización de 1,3-butadieno, un polibutadieno predominantemente 1,2 (~70%; las restantes unidades son de tipo 1,4-*cis*), con conversión completa del monómero (es decir, 1,3-butadieno) en tiempos muy cortos. Pueden encontrarse detalles adicionales con respecto a dichos sistemas catalíticos, por ejemplo, en: Bazzini C. et al., "*Macromolecular Rapid Communications*" (2002), Vol. 23(15), pág. 922-927; Ricci G. et al., "*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*" (2003), Vol. 204-205, pág. 287-293; Bazzini C. et al., "*Polymer*" (2004), Vol. 45, pág. 2871-2875; Ricci G. et al., "*Ferrocenes: Compounds, Properties and Applications*" (2011), Phillips E. S. Ed., Nova Science Publishers Inc., EE.UU., pág. 273-314.

Los sistemas catalíticos basados en cobalto son probablemente los sistemas catalíticos más versátiles de los diversos sistemas catalíticos basados en metales de transición para la polimerización de dienos conjugados, puesto que con la variación adecuada en la formulación catalítica de los mismos son capaces de proporcionar, mientras presentan una alta actividad y estereoespecificidad, todos los posibles estereoisómeros de 1,3-butadieno: 1,4-*cis* polibutadieno, 1,2 polibutadieno, polibutadieno que tiene una estructura mixta 1,4-*cis*/1,2, 1,4-*trans* polibutadieno. Pueden encontrarse detalles adicionales con respecto a dicha polimerización estereoespecífica, por ejemplo, en: Porri L. et al., "*Comprehensive Polymer Science*" (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108; Thiele S. K. H. et al., "*Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews*" (2003), C43, pág. 581-628; Osakada K. et al., "*Advanced Polymer Science*" (2004), Vol. 171, pág. 137-194; Ricci G. et al., "*Advances in Organometallic Chemistry Research*" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publishers, Inc., EE.UU., pág. 1-36; Ricci G. et al., "*Coordination Chemistry Reviews*" (2010), Vol. 254, pág. 661-676; citado anteriormente; y en Ricci G. et al., "*Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications*" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publishers, Inc., EE.UU. pág. 39-81.

Los sistemas catalíticos de acetilacetato de cobalto(II)/cloruro de di-*etil*-aluminio/agua  $[\text{Co}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}]$  y acetilacetato de cobalto(III)/tri-*etil*-aluminio/agua/sulfuro de carbono  $[\text{Co}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{CS}_2]$  se usan aún para la producción industrial de 1,4-*cis* polibutadieno y 1,2 polibutadieno sindiotáctico, respectivamente.

En los últimos años, se han obtenido nuevos sistemas catalíticos combinando complejos de dicloruro de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) con ligandos fosfínicos como se describe, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*" (2005), Vol. 226, pág. 235-241; Ricci G. et al., "*Macromolecules*" (2005), Vol. 38, pág. 1064-1070; Ricci G. et al., "*Journal of Organometallic Chemistry*" (2005), Vol. 690, pág. 1845-1854; Takeuchi M. et al., "*Polymer International*" (1992), Vol. 29, pág. 209-212; Takeuchi M. et al., "*Polymer International*" (1995), Vol. 36, pág. 41-45; Takeuchi M. et al., "*Macromolecular Chemistry and Physics*" (1996), Vol. 197, pág. 729-743.

La peculiaridad de los nuevos sistemas catalíticos mencionados anteriormente es que hacen posible obtener polibutadieno que tiene una microestructura controlada (estructura 1,4-*cis*, 1,2, 1,4-*cis*/1,2 mixta) variando el tipo de

ligando coordinado al cobalto. Por ejemplo, polibutadieno que tiene un alto contenido de unidades 1,4-cis se ha obtenido en el caso de fosfinas alifáticas con impedimentos [por ejemplo, tri-*tert*-butil fosfina ( $P^tBu_3$ ), tri-*iso*-propil fosfina ( $P^iPr_3$ )], mientras que el polibutadieno que tiene una estructura mixta 1,4-cis/1,2 se ha obtenido usando fosfinas alifáticas que tienen menores impedimentos estéricos [por ejemplo, trietil fosfina ( $PEt_3$ ), tri-*n*-fosfina ( $P^nPr_3$ )], como se describe, por ejemplo, en Ricci G. et al., "*Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications*" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publishers, Inc., EE.UU., pág. 39-81; Ricci G. et al., "*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*" (2005), Vol. 226, pág. 235-241; citado anteriormente.

Mientras tanto, el uso de sistemas catalíticos basados en complejos con fosfinas aromáticas ha conducido a la formación predominantemente de 1,2 polibutadieno, que tiene un mayor nivel de sindiotacticidad a medida que aumentan los impedimentos estéricos de la fosfina.

Se han usado diversos sistemas catalíticos basados en níquel durante años para la polimerización de 1,3-butadieno, tal como naftenato de níquel(II)/cloruro de di-etil-aluminio/agua [ $Ni(\text{naftenato})_2/AlEt_2Cl/H_2O$ ], ciclopentadienilo de níquel(II)/metilaluminoxano [ $NiCp_2/MAO$ ], acetilacetato de níquel(II)/metilaluminoxano [ $Ni(\text{acac})_2/MAO$ ], como se describe, por ejemplo, en: Porri L. et al., "*Comprehensive Polymer Science*" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108; Thiele S. K. H. et al., "*Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews*" (2003), C43, pág. 581-628; Osakada K. et al., "*Advanced Polymer Science*" (2004), Vol. 171, pág. 137-194; citado anteriormente; y en: Oliva P. et al., "*Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*" (1990), Vol. 11(11), pág. 519-524; Sato H. et al., "*Bulletin of the Chemical Society of Japan*" (1992), Vol. 65, N.º 5, pág. 1299-1306; Longo P. et al., "*Macromolecular Rapid Communications*" (1998), Vol. 19(1), pág. 31-34.

Algunos de los sistemas catalíticos basados en níquel mencionados anteriormente tienen actividades y estereoespecificidades comparables a aquellas de los sistemas catalíticos basados en cobalto y son de interés industrial. En particular, el tri-etil-aluminio/octanoato de níquel(II)/dietiléter de trifluoruro de boro [ $Al(Et)_3/Ni(\text{octanoato})_2/BF_3 \cdot OEt_2$ ] es el sistema catalítico usado actualmente para la producción industrial de polibutadieno que tiene un alto contenido de 1,4-cis (es decir, un contenido de unidades 1,4-cis del 96%-97%), como se describe, por ejemplo, en la patente alemana DE 2.113.527 y en Throckmorton M. C. et al., "*Rubber Chemistry and Technology*" (1972), Vol. 45, pág. 268-277; Saltman W. et al., "*Rubber Chemistry and Technology*" (1973), Vol. 46, pág. 1055-1067.

Los sistemas catalíticos basados en lantánidos se conocen adicionalmente por la alta especificidad de los mismos en la polimerización de butadieno 1,4-cis no solo de 1,3, sino también de muchos otros butadienos sustituidos como se describe, por ejemplo, en Porri L. et al., "*Comprehensive Polymer Science*" (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108; Osakada K. et al., "*Advanced Polymer Science*" (2004), Vol. 171, pág. 137-194; Ricci G. et al., "*Advances in Organometallic Chemistry Research*" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publishers, Inc., EE.UU., pág. 1-36; Ricci G. et al., "*Coordination Chemistry Reviews*" (2010), Vol. 254, pág. 661-676; Friebe L. et al., "*Advanced Polymer Science*" (2006), Vol. 204, pág. 1-154; citado anteriormente.

Los sistemas catalíticos en neodimio (Nd), gadolinio (Gd) y praseodimio (Pr) fueron estudiados por los investigadores chinos a principios de los años 60 como se describe, por ejemplo, en Hsieh L. et al., "*Rubber Chemistry and Technology*" (1972), Vol. 45, pág. 268, y se encontró inmediatamente que tenía algunas ventajas con respecto a otros sistemas catalíticos usados para la síntesis de 1,4-cis-polibutadieno. En particular, dichos sistemas catalíticos proporcionan polibutadieno que tiene una estructura 1,4-cis que es más lineal que la daquellos obtenidos usando sistemas catalíticos basados en cobalto (Co), níquel (Ni) y titanio (Ti) y, por lo tanto, más adecuada para la producción de neumáticos, que es de lejos la aplicación práctica más importante del polibutadieno 1,4-cis.

El sistema catalítico convencional que comprende compuestos basados en neodimio se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de neodimio tal como, por ejemplo, acetilacetato de neodimio(III) [ $Nd(\text{acac})_3$ ], 2-etil-hexanoato de neodimio(III) [ $Nd(OCOC_7H_{15})_3$ ], con un dador de cloro tal como, por ejemplo, cloruro de di-etil-aluminio ( $AlEt_2Cl$ ), sesquicloruro de etil-aluminio ( $Al_2Et_3Cl_3$ ), cloruro de *tert*-butilo y con un alquilo de aluminio tal como tri-*iso*-butil aluminio ( $Al^iBu_3$ ), hidruro de di-*iso*-butil aluminio ( $Al^iBu_2H$ ). Dicho sistema catalítico se usa actualmente para la producción industrial de polibutadieno que tiene un contenido de 1,4-cis muy alto, es decir, un contenido de unidades 1,4-cis del 98%. Pueden encontrarse detalles adicionales con respecto a dicho sistema catalítico, por ejemplo, en: Friebe L. et al., "*Advanced Polymer Science*" (2006), Vol. 204, pág. 1-154, citado anteriormente; Cabassi F. et al., "*Transition Metal Catalyzed Polymerizations*" (1988), Quirk R.P. Ed., Cambridge University Press, MA, EE.UU., pág. 655; Ricci G. et al., "*Polymer Communication*" (1987), Vol. 28, pág. 223; Wilson D. J. et al., "*Polymer Bulletin*" (1992), Vol. 27, pág. 407-411; Porri L. et al., "*Macromolecular Symposia*" (1998), Vol. 128(1), pág. 53-61; Porri L. et al., "*ACS Symposium Series*" (2000), Vol. 749, pág. 15-30.

El sistema catalítico cloruro de titanio(IV)/trialquilo de aluminio ( $TiCl_4/Al(R)_3$ , en el que R puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, *iso*-butilo, ciclohexilo), fue el primer catalizador usado para la polimerización de 1,3-butadieno como se describe, por ejemplo, en: Porri L. et al., "*Comprehensive Polymer Science*" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108; Horne S. E. et al., "*Industrial Engineering Chemistry*" (1956), Vol. 48, pág. 784-791; citado anteriormente. Dependiendo de la razón molar Al/Ti, pueden obtenerse polibutadienos que tienen predominantemente una estructura 1,4-cis (es decir un contenido de unidades 1,4-cis del 65%-70%), o polibutadienos que tienen una estructura mixta 1,4-cis/1,4-trans.

Los polibutadienos que tienen un mayor contenido de unidades 1,4-cis, de aproximadamente 92%-95%, se han obtenido combinando diversos tipos de compuestos de alquilo de aluminio tales como, por ejemplo, compuestos de la fórmula  $Al(R)_3$ , en la que R puede ser, por ejemplo, metilo, etilo, *iso*-butilo, ciclohexilo, preferiblemente tri-*iso*-butil aluminio  $[Al(Bu)_3]$ , con sistemas catalíticos basados en titanio que contienen yodo (por ejemplo, yoduro de titanio(VI) ( $TiI_4$ ), dicloruro-diioduro de titanio ( $TiCl_2I_2$ ), tricloruro de yoduro de titanio ( $TiCl_3I$ ) como se describe, por ejemplo, en: Porri L. et al., "*Comprehensive Polymer Science*" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108, citado anteriormente; Cooper W. et al., "*The Stereo Rubbers*" (1997), W. M. Saltman Ed., Wiley, Nueva York, pág. 21; Marconi W. et al., "*La Chimica e l'Industria*" (1963), Vol. 45, pág. 522-528; Marconi W. et al., "*Journal of Polymer Science Part A: General Papers*" (1965), Vol. 3(2), pág. 735-752.

Los sistemas catalíticos basados en titanio fueron los primeros que se usaron para la síntesis de polibutadieno que tenía un alto contenido de unidades 1,4-cis, y actuaron como una base para el desarrollo de los procesos usados industrialmente para dicha síntesis tanto en Europa como en Estados Unidos. Hoy en día, están disponibles sistemas catalíticos más activos y estereoespecíficos, basados en otros metales tales como, por ejemplo, cobalto (Co), níquel (Ni) y neodimio (Nd).

Sin embargo, los sistemas catalíticos basados en titanio también son capaces, con la variación adecuada de la formulación catalítica, de proporcionar polibutadieno que tiene una estructura 1,2 y una estructura 1,4-trans. Por ejemplo, el sistema catalítico  $\alpha$ -tricloruro de titanio/tri-etil-aluminio ( $\alpha-TiCl_3/AlEt_3$ ) fue el primer catalizador usado para la preparación de polibutadieno 1,4-trans, como se describe, por ejemplo, en Porri L. et al., "*Comprehensive Polymer Science*" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, RU, Vol. 4, Parte II, pág. 53-108; Natta G. et al. en "*Chemical Abstract*" (1959), Vol. 53, pág. 3756 y en la solicitud de patente italiana IT 536631; citada anteriormente.

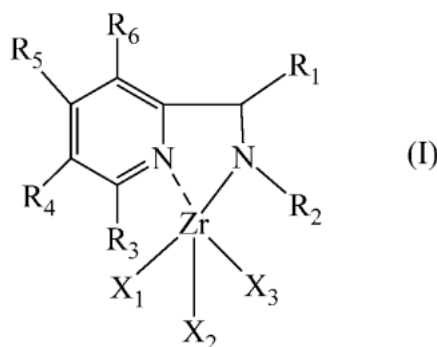
A diferencia de los sistemas catalíticos basados en titanio, los sistemas catalíticos basados en zirconio se han estudiado mucho menos, probablemente porque se consideran poco eficaces para la polimerización de dienos conjugados. Muy recientemente, sin embargo, se ha descrito un nuevo catalizador basado en un complejo de piridina de zirconio, capaz de proporcionar un polibutadieno que tenía un alto contenido de unidades 1,4-cis (es decir un contenido de unidades 1,4-cis  $\geq 99,9\%$ ); pueden encontrarse detalles adicionales respecto a dicho catalizador en Annunziata L. et al., "*Macromolecules*" (2011), Vol. 44, pág. 1934-1941.

Puesto que los (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno, que tienen un alto contenido de unidades 1,4-trans pueden usarse ventajosamente para la producción de neumáticos, en particular para la banda de rodadura de neumáticos que tienen una buena resistencia al desgaste, así como en la industria del calzado (por ejemplo, en la producción de suelas de zapato), el estudio de nuevos sistemas catalíticos capaces de proporcionar dichos (co)polímeros sigue siendo de gran interés.

El Solicitante se ha impuesto la tarea de hallar un nuevo complejo de zirconio que pueda usarse en un sistema catalítico capaz de proporcionar (co)polímeros de dienos conjugados tales como, por ejemplo, polibutadieno lineal o ramificado, que tiene un alto contenido de unidades 1,4-trans, es decir, un contenido de unidades 1,4-trans  $\geq 94\%$ .

El Solicitante ha encontrado ahora un complejo de piridina de zirconio novedoso que tiene la fórmula general (I) como se define más adelante, que es capaz de proporcionar (co)polímeros de dienos conjugados tales como, por ejemplo, polibutadieno lineal o ramificado, que tiene un alto contenido de unidades 1,4-trans, es decir un contenido de unidades 1,4-trans  $\geq 94\%$ .

La presente invención se refiere, por tanto, a un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I):

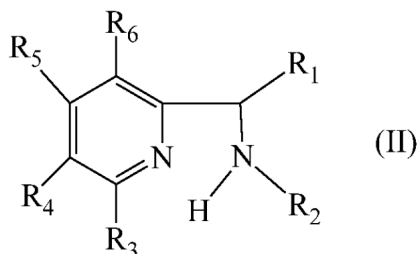


en la que:

- $R_1$  y  $R_2$ , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , como metilo, grupos arilo opcionalmente sustituidos, como fenilo o fenilo sustituido con uno o más grupos metilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo; preferiblemente  $R_1$  es un átomo de hidrógeno o un metilo y  $R_2$  un fenilo, o un

fenilo sustituido con uno o más grupos metilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo;

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, iguales entre sí, representan un átomo de hidrógeno;
- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo; o uno de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> representa un grupo que tiene la fórmula general (II):



5

en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, tienen los mismos significados descritos anteriormente.

Para el fin de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, las definiciones de intervalos numéricos siempre incluyen los puntos finales, a menos que se indique otra cosa.

10 Para el fin de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, la expresión "que comprende" incluye también las expresiones "que consiste sustancialmente en" o "que consiste en".

La expresión "grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>" se refiere a grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> son: metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *s*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, *n*-nonilo, *n*-decilo, 2-butiloctilo, 5-metilhexilo, 4-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo.

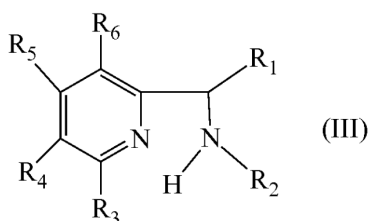
15 La expresión "grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente halogenados" se refiere a grupos alquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, en los que al menos uno de los átomos de hidrógeno está sustituido con un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferiblemente flúor, cloro. Son ejemplos específicos de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente halogenados: fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorooctilo, perfluorodecilo.

20 La expresión "grupos cicloalquilo" se refiere a grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con uno o más grupos, iguales o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno; grupos hidroxilo; grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Son ejemplos específicos de grupos cicloalquilo: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, hexametilciclohexilo, pentametilciclopentilo, 2-ciclooctiletilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo.

25 La expresión "grupos arilo" se refiere a grupos carbocíclicos aromáticos. Dichos grupos carbocíclicos aromáticos pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo; grupos hidroxilo; grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Son ejemplos específicos de grupos arilo: fenilo, metilfenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.

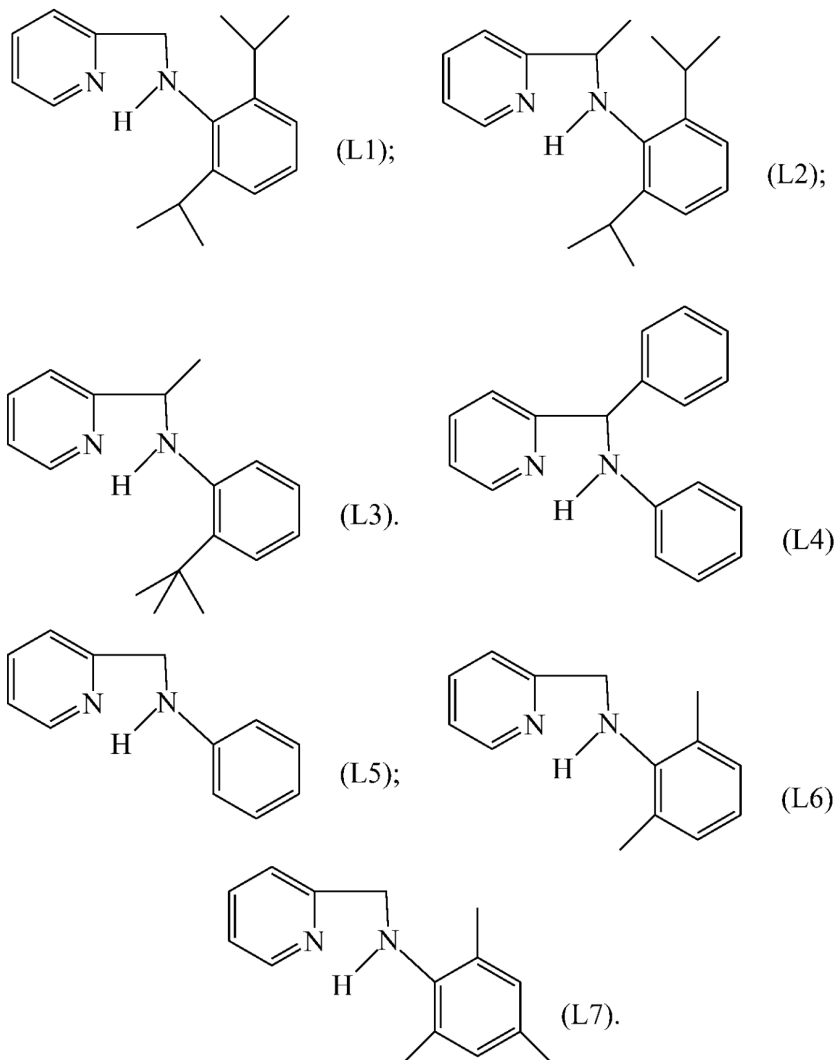
30 Según la presente invención, debería entenderse que el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) está en cualquier forma física tal como, por ejemplo, la forma sólida aislada y purificada, la forma solvatada con un disolvente adecuado o la forma soportada sobre sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, que preferiblemente tiene una forma física granulada o en polvo.

35 El complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) se prepara a partir de ligandos que tiene la fórmula general (III):



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$ , tienen los mismos significados descritos anteriormente.

Son ejemplos específicos de ligandos útiles para el fin de la presente invención aquellos que tienen las siguientes fórmulas (L1)-(L7):



5

Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L7) pueden prepararse por procesos conocidos en la técnica. Por ejemplo, dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L7) pueden prepararse por un proceso que comprende: (1) reacciones de condensación entre una anilina adecuada y 2-piridincarboxialdehído o 2-acetilpiridina, con formación de la imina correspondiente como se describe, por ejemplo, en Wu J. et al., "*Journal of American Chemistry Society*" (2009), Vol. 131(36), pág. 12915-12917; Laine V. T. et al., "*European Journal of Inorganic Chemistry*" (1999), Vol. 6, pág. 959-964; Bianchini C. et al., "*New Journal of Chemistry*" (2002), Vol. 26(4), pág. 387-397; Lai Yi-C. et al., "*Tetrahedron*" (2005), Vol. 61(40), pág. 9484-9489; (2) transformación de la imina sintetizada en la amina correspondiente como se describe, por ejemplo, en: Nienkemper K. et al., "*Journal of Organometallic Chemistry*" (2008), Vol. 693(8-9), pág. 1572-1589; Lin Y. et al., "*Dalton Transactions*" (2012), Vol. 41(22), pág. 6661-6670.

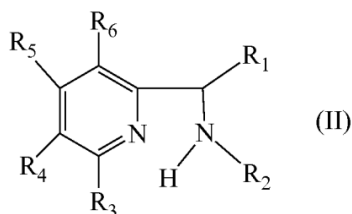
10

15

20

El complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) puede prepararse por procesos conocidos en la técnica. Por ejemplo, dicho complejo de piridina de zirconio puede prepararse por una reacción entre compuestos de zirconio que tienen la fórmula general  $Zr(X)_4$ , en la que X es un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferiblemente cloro, tal cual o complejo con éteres [por ejemplo, dietiléter, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano], con ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L7) como se ha indicado anteriormente, usándose dichos ligandos en una cantidad estequiométrica, que trabaja, preferiblemente, en presencia de al menos un disolvente, que puede seleccionarse, por ejemplo, de: disolventes clorados (por ejemplo, cloruro de metileno), disolventes etéricos [por ejemplo, tetrahidrofurano (THF)], disolventes de hidrocarburo (por ejemplo, tolueno), o mezclas de los mismos, a una temperatura que oscila de 25°C a 110°C, preferiblemente a la temperatura de reflujo del disolvente. Por otro lado, si uno de  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  representa un grupo que tiene la fórmula general (II)





en la que  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$ , tienen los mismos significados descritos anteriormente, dichos ligandos, antes de hacerlos reaccionar con los compuestos de zirconio mencionados anteriormente, se hacen reaccionar con un alquil litio tal como, por ejemplo, *n*-butil litio (*n*-BuLi), para obtener una sal de dichos ligandos que posteriormente se hace reaccionar con los compuestos de zirconio mencionados anteriormente, trabajando como se ha descrito anteriormente. El complejo de piridina de zirconio obtenido de esta manera puede recuperarse posteriormente por métodos conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, precipitación usando un no disolvente (por ejemplo, pentano), seguido de separación por filtración o decantación y solubilización posterior opcional en un disolvente adecuado, seguido de cristalización a baja temperatura.

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

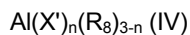
Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere además a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende dicho complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I).

La presente invención por lo tanto se refiere además a un sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados que comprende:

- (a) al menos un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I);
- (b) al menos un co-catalizador seleccionado de compuestos orgánicos de un elemento M' diferente de carbono, seleccionándose dicho elemento M' de elementos que pertenecen a los grupos 2, 12, 13, o 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente de: boro, aluminio, zinc, magnesio, galio, estaño, aún más preferiblemente de aluminio, boro.

En general, la formación del sistema catalítico que comprende el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) y el co-catalizador (b) se lleva a cabo preferiblemente en un medio líquido inerte, más preferiblemente en un disolvente de hidrocarburo. La selección del complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) y el co-catalizador (b), así como la metodología particular usada, puede oscilar dependiendo de las estructuras moleculares y del resultado deseado, como se presenta similarmente en la bibliografía relacionada disponible para el experto en la materia para otros complejos de metales de transición con ligandos de imina, tal como lo reportan, por ejemplo, L. K. Johnson et al., en "*Journal of the American Chemical Society*" (1995), Vol. 117, pág. 6414-6415, y G. van Koten et al., en "*Advances in Organometallic Chemistry*" (1982), Vol. 21, pág. 151-239.

En una realización preferida adicional de la presente invención, dicho co-catalizador (b) puede seleccionarse de ( $b_1$ ) alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (IV):



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

En una realización adicional preferida de la presente invención, dicho co-catalizador (b) puede seleccionarse de ( $b_2$ ) compuestos organo-oxigenados de un elemento M' diferente de carbono que pertenece a los grupos 13 o 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferiblemente compuestos organo-oxigenados de aluminio, galio, estaño. Dichos compuestos organo-oxigenados ( $b_2$ ) pueden definirse como compuestos orgánicos de M' en los que este último está unido a al menos un átomo de oxígeno y a al menos un grupo orgánico formado por un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente metilo.

En una realización preferida adicional de la presente invención, dicho co-catalizador (b) puede seleccionarse de compuestos ( $b_3$ ) o mezclas de compuestos organo-metálicos de un elemento M' diferente de carbono capaz de reaccionar con el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I), extraer de este un sustituyente  $X_1$ ,  $X_2$  o  $X_3$  con enlace  $\sigma$  para formar, por un lado, al menos un compuesto neutro y, por otro lado, un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Zr) coordinado por el ligando, y un anión orgánico que no es de coordinación que contiene el metal M', cuya carga negativa está deslocalizada en una estructura multicéntrica.

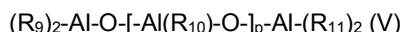
Debe observarse que para el fin de la presente invención y las siguientes reivindicaciones, la expresión "Tabla

Periódica de los Elementos" se refiere a la "Tabla Periódica de los Elementos de la IUPAC", versión del 22 de junio de 2007, disponible en la siguiente dirección de internet: [www.iupac.org/fileadmin/user\\_upload/news/IUPAC\\_Periodic\\_Table-1Jun12.pdf](http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf).

Son ejemplos específicos de alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (IV) que son particularmente útiles para el fin de la presente invención: tri-metil-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-hexil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-butil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3-di-metil-heptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-pentil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-hexil)-aluminio, tri-(2-metil-3-etil-heptil)-aluminio, tri-(2-metil-3-propil-hexil)-aluminio, tri-etil-aluminio, tri-(2-etil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3-dietil-pentil-aluminio), tri-*n*-propil-aluminio, tri-*iso*-propil-aluminio, tri-(2-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-(2-*iso*-propil-3-metil-butil)-aluminio, tri-*n*-butil-aluminio, tri-*iso*-butil-aluminio (TIBA), tri-*terc*-butil-aluminio, tri-(2-*iso*-butil-3-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-pentil)-aluminio, tri-(2,3,3-tri-metil-hexil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-di-metil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3,3-di-metil-pentil)-aluminio, tri-(2-*iso*-propil-3,3-dimetil-butil)-aluminio, tri-(2-tri-metilsilil-propil)-aluminio, tri-(2-metil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-etil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2,3-dimetil-3-fenil-butil)-aluminio, tri-(2-fenil-propil)-aluminio, tri-[2-(4-fluoro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(4-cloro-fenil)-propil]-aluminio, tri-[2-(3-*iso*-propil-fenil)-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-hexilaluminio, tri-ciclohexil-aluminio, tri-octil-aluminio, hidruro de di-etil-aluminio, hidruro de di-*n*-propil-aluminio, hidruro de di-*n*-butil-aluminio, di-*iso*-hidruro de butil-aluminio (DIBAH), hidruro de di-hexil-aluminio, hidruro de di-*iso*-hexil-aluminio, hidruro de di-octil-aluminio, hidruro de di-*iso*-octil-aluminio, dihidruro de etil-aluminio, dihidruro de *n*-propil-aluminio, dihidruro de *iso*-butil-aluminio, cloruro de di-etil-aluminio (DEAC), dicloruro de mono-etil-aluminio (EADC), cloruro de di-metil-aluminio, cloruro de di-*iso*-butil-aluminio, dicloruro de *iso*-butil-aluminio, sesquicloruro de etil-aluminio (EASC), así como los compuestos correspondientes en los que uno de los sustituyentes hidrocarburo está sustituido con un átomo de hidrógeno y aquellos en los que uno o dos de los sustituyentes hidrocarburo están sustituidos con un grupo *iso*-butilo. Tri-etil-aluminio, tri-*iso*-butil-aluminio (TIBA), hidruro de di-*iso*-butil-aluminio (DIBAH), son particularmente preferidos. Preferiblemente, cuando se usan para la formación de un sistema catalítico de (co)polimerización según la presente invención, los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (IV) pueden ponerse en contacto con un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I), en proporciones tales que la razón molar entre el zirconio presente en el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) y el aluminio presente en los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (IV) puede oscilar de 5 a 5000, preferiblemente oscila de 10 a 1000. La secuencia en la que el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) y el alquilo de aluminio que tiene la fórmula general (IV) se ponen en contacto entre sí no es particularmente crítica.

Pueden encontrarse detalles adicionales con respecto a los alquilos de aluminio que tienen la fórmula general (IV) en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

En una realización particularmente preferida, dichos compuestos organo-oxigenados ( $b_2$ ) pueden seleccionarse de aluminóxanos que tienen la fórmula general (V):



en la que  $R_9$ ,  $R_{10}$  y  $R_{11}$ , iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan de grupos alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y  $p$  es un número entero que oscila de 0 a 1000.

Como se sabe, los aluminóxanos son compuestos que contienen enlaces Al-O-Al, que tienen una razón O/Al variable, obtenibles por procesos conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, haciendo reaccionar, en condiciones controladas, un alquilo de aluminio, o un haluro de alquilo de aluminio, con agua o con otros compuestos que contienen cantidades predeterminadas de agua disponible, por ejemplo, tal como cuando el trimetil aluminio se hace reaccionar con sulfato de aluminio hexahidrato, sulfato de cobre pentahidrato o sulfato de hierro pentahidrato.

Dichos aluminóxanos y, en particular, el metilaluminóxano (MAO), son compuestos obtenibles por los procesos conocidos de la química organometálica tales como, por ejemplo, por adición de trimetil aluminio a una suspensión de sulfato de aluminio hidrato en hexano.

Preferiblemente, cuando se usa para formar un sistema catalítico de (co)polimerización según la presente invención, los aluminóxanos que tienen la fórmula general (V) pueden ponerse en contacto con un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I), en proporciones tales que la razón molar entre el aluminio (Al) presente en el aluminóxano que tiene la fórmula general (V) y el zirconio presente en el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) oscila de 10 a 10000, preferiblemente oscila de 100 a 5000. La secuencia en la que el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula (I) y el aluminóxano que tiene la fórmula general (V) se ponen en contacto entre sí no es particularmente crítica.

Así como los aluminóxanos preferidos mencionados anteriormente que tienen la fórmula general (V), la definición del compuesto ( $b_2$ ) según la presente invención incluye también los galóxanos, en los que el galio ocupa el lugar del

aluminio en la fórmula general (V), y los estannoxanos, en los que el estaño ocupa el lugar del aluminio en la fórmula general (V), siendo conocido el uso de los cuales como co-catalizadores de polimerización para olefinas en presencia de complejos de metalloceno. Otros detalles con respecto a dichos galoxanos y estannoxanos pueden encontrarse, por ejemplo, en las patentes americanas US 5.128.295 y US 5.258.475.

- 5 Son ejemplos específicos de aluminóxanos que tienen la fórmula general (V) que son particularmente útiles para el fin de la presente invención: metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, *n*-butil-aluminóxano, tetra-*iso*-butil-aluminóxano (TIBAO), *terc*-butilaluminóxano, tetra-(2,4,4-tri-metil-pentil)-aluminóxano (TIOAO), tetra-(2,3-di-metil-butil)-aluminóxano (TDMBAO), tetra-(2,3,3-tri-metil-butil)aluminóxano (TTMBAO).

- 10 El metilaluminóxano (MAO), tal cual o en forma seca (MAO-seco), es particularmente preferido. Pueden encontrarse detalles adicionales con respecto a los aluminóxanos que tienen la fórmula general (V) en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

En una realización preferida de la presente invención, dichos compuestos o mezclas de compuestos ( $b_3$ ) pueden seleccionarse por compuestos orgánicos de aluminio y especialmente de boro, tales como, por ejemplo, aquellos representados por las siguientes fórmulas generales:

- 15 
$$[(R_C)_w H_{4-w}]^+ [B(R_D)_4]^-; B(R_D)_3; Al(R_D)_3; B(R_D)_3 P; [Ph_3 C]^+ [B(R_D)_4]^-; [(R_C)_3 Ph]^+ [B(R_D)_4]^-;$$
$$[Li]^+ [B(R_D)_4]^-; [Li]^+ [Al(R_D)_4]^-$$

- 20 en las que  $w$  es un número entero que oscila de 0 a 3, cada grupo  $R_C$  representa independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo  $R_D$  representa independientemente un grupo arilo parcial o totalmente, preferiblemente totalmente, fluorado, que tiene de 6 a 20 átomos de carbono,  $P$  representa un radical pirrol opcionalmente sustituido. Preferiblemente, cuando se usa para formar un sistema catalítico de (co)polimerización según la presente invención, los compuestos o mezclas de compuestos ( $b_3$ ) pueden ponerse en contacto con un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) en proporciones tales que la razón molar entre el metal ( $M'$ ) presente en los compuestos o mezclas de compuestos ( $b_3$ ) y el zirconio (Zr) presente en el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) oscila de 0,1 a 15, preferiblemente oscila de 0,5 a 10, más preferiblemente oscila de 1 a 6. La secuencia en la que el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) y el compuesto o mezcla de compuestos ( $b_3$ ) se ponen en contacto entre sí no es particularmente crítica.

- 30 Dichos compuestos o mezclas de compuestos ( $b_3$ ), especialmente si  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  en el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) son diferentes de alquilo, tiene que usarse en combinación con un aluminóxano que tiene la fórmula general (V) tal cual, por ejemplo, metilaluminóxano (MAO) o, preferiblemente, con un alquilo de aluminio que tiene la fórmula general (IV), más preferiblemente un trialquilo de aluminio que tiene de 1 a 8 átomos de carbono en cada resto alquilo tal como, por ejemplo, tri-metil-aluminio, tri-etil-aluminio, tri-*iso*-butilaluminio (TIBA).

- 35 En la lista siguiente lista se indican cualitativamente ejemplos de las metodologías usadas generalmente para proporcionar un sistema catalítico de (co)polimerización según la presente invención, si se usan los compuestos o mezclas de compuestos ( $b_3$ ) lo que, sin embargo, no limita de ninguna manera el alcance general de la presente invención:

- 40 ( $m_1$ ) poner en contacto un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I), en el que al menos uno de  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  es un grupo alquilo, con al menos un compuesto o mezclas de compuestos ( $b_3$ ) de los cuales el catión es capaz de reaccionar con dicho grupo alquilo para formar un compuesto neutro y del cual el anión es voluminoso, no es de coordinación y es capaz de deslocalizar la carga negativa;
- 45 ( $m_2$ ) hacer reaccionar un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) con al menos un alquilo de aluminio que tiene la fórmula general (IV), preferiblemente un trialquilo de aluminio, usado en un exceso molar de 10/1 a 300/1, seguido de hacerlo reaccionar con un ácido de Lewis fuerte, tal como tris(pentafluorofenil)boro [compuesto ( $b_3$ )], en una cantidad prácticamente estequiométrica o en un ligero exceso con respecto al zirconio (Zr);
- 50 ( $m_3$ ) poner en contacto y hacer reaccionar un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) con un exceso molar de 10/1 a 1000/1, preferiblemente de 100/1 a 500/1, de al menos un trialquilo de aluminio o un haluro de alquilo de aluminio que puede estar representado por la fórmula  $AlR'''_m Z_{3-m}$ , en la que  $R'''$  es un grupo alquilo  $C_1$ - $C_8$  lineal o ramificado, o una mezcla del mismo,  $Z$  es un halógeno, preferiblemente cloro o bromo, y  $m$  es un número decimal que oscila de 1 a 3, seguido de la adición, a la composición así obtenida, de al menos un compuesto o mezcla de compuestos ( $b_3$ ) en cantidades tales que la razón entre dicho compuesto o mezcla de compuestos ( $b_3$ ) o el aluminio de dicho compuesto o mezcla de compuestos ( $b_3$ ) y el zirconio (Zr) del complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) oscila de 0,1 a 15, preferiblemente de 1 a 6.

Se describen ejemplos de compuestos o mezclas de compuestos ( $b_3$ ) capaces de producir un sistema catalítico

iónico para reacción con un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) según la presente invención, aunque en relación con la formación de complejos de metalloceno iónicos, en las siguientes publicaciones:

- W. Beck et al., "Chemical Reviews" (1988), Vol. 88, pág. 1405-1421;
- S.H. Stares, "Chemical Reviews" (1993), Vol. 93, pág. 927-942;

- 5 - solicitudes de patente europeas EP 277 003, EP 495 375, EP 520 732, EP 427 697, EP 421 659, EP 418 044,
- solicitudes de patente internacional publicadas WO 92/00333, WO 92/05208.

Son ejemplos específicos de compuestos o mezclas de compuestos (b<sub>3</sub>) particularmente útiles para el fin de la presente invención: tributilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, tributilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-aluminato, tributilamonio-tetrakis-[(3,5-di-(trifluorofenil))-borato, tributilamonio-tetrakis-(4-fluorofenil)-borato, N,N-dimetilbencilamonio-tetrakis-pentafluoro-fenil-borato, N,N-dimetilhexilamonio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, N,N-dimetilanilinio-tetrakis-(pentafluorofenil)-aluminato, di-(propil)-amonio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, di-(ciclohexil)-amonio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenil-carbono-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenilcarbono-tetrakis-(penta-fluorofenil)-aluminato, tris(pentafluorofenil)boro, tris(pentafluorofenil)-aluminio o mezclas de los mismos. Los tetrakis-pentafluorofenil-boratos son los preferidos.

- 10
- 15 Para el fin de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, los términos "moles" y "razón molar" se usan ambos en referencia a compuestos formados de moléculas y en referencia a átomos e iones, obviando los términos átomo gramo o razón atómica para este último incluso, si estos términos son más científicamente correctos.

Para el fin de la presente invención, pueden añadirse opcionalmente otros aditivos o componentes al sistema catalítico mencionado anteriormente, de modo que se adapte para satisfacer requisitos específicos en la práctica. Los sistemas catalíticos así obtenidos deben considerarse, por tanto, dentro del alcance de la presente invención. Los aditivos y/o componentes que pueden añadirse a la preparación y/o a la formulación del sistema catalítico según la presente invención son, por ejemplo: disolventes inertes tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos; éteres alifáticos y/o aromáticos; aditivos débilmente coordinantes (por ejemplo bases de Lewis) seleccionados, por ejemplo, de olefinas no polimerizables; éteres con impedimentos estéricos o deficientes en electrones; agentes de halogenación tales como, por ejemplo, haluros de silicio, hidrocarburos halogenados, preferiblemente clorados; o mezclas de los mismos. Dicho sistema catalítico puede prepararse, como se ha indicado anteriormente, por métodos conocidos en la técnica.

Por ejemplo, dicho sistema catalítico puede prepararse por separado (preformarse) y posteriormente introducirse en el entorno de (co)polimerización. Para este fin, dicho sistema catalítico puede prepararse haciendo reaccionar al menos un complejo de piridina de zirconio (a) que tiene la fórmula general (I) con al menos un co-catalizador (b), opcionalmente en presencia de otros aditivos o componentes seleccionados de aquellos 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 oscila de 30 segundos a 5 horas. Pueden encontrarse más detalles con respecto a la preparación de dichos sistema catalítico en los ejemplos presentados más adelante.

Alternativamente, dicho sistema catalítico puede prepararse *in situ*, es decir, directamente en el entorno de (co)polimerización. Para este fin, dicho sistema catalítico puede prepararse introduciendo por separado el complejo de piridina de zirconio (a) que tiene la fórmula general (I) el co-catalizador (b) y los dienos conjugados preseleccionados que se van a (co)polimerizar, trabajando en las condiciones en las que se lleva a cabo la (co)polimerización.

Para el fin de la presente invención, los sistemas catalíticos mencionados anteriormente pueden estar soportados también sobre sólidos inertes, preferiblemente formados de óxidos de silicio y/o aluminio, tal como sílice, alúmina o silico-aluminatos. Para soportar dichos sistemas catalíticos, pueden usarse los métodos de soporte conocidos incluyendo, en general, contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre el soporte, opcionalmente activado por calentamiento a una temperatura por encima de 200°C, y uno o ambos de los componentes (a) y (b) del sistema catalítico objeto de la presente invención. No es necesario, para los fines de la presente invención, que ambos componentes estén soportados, siendo posible también que solo el complejo de piridina de zirconio (a) que tiene la fórmula general (I) o el co-catalizador (b) estén presentes sobre la superficie del soporte. En este último caso, el componente ausente de la superficie se pone posteriormente en contacto con el componente soportado en el momento cuando se desee formar el catalizador activo para la polimerización.

El complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) y los sistemas catalíticos basados en el mismo, que se han soportado sobre un sólido funcionalizando dicho sólido y formando un enlace covalente entre el sólido y el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I), están también dentro del alcance de la presente invención.

- 55 Además, la presente invención se refiere a un proceso de (co)polimerización de dienos conjugados, caracterizado por el uso de dicho sistema catalítico.

La cantidad de piridina de zirconio (a) que tiene la fórmula general (I) y el co-catalizador (b) que puede usarse en la (co)polimerización de dienos conjugados oscila dependiendo del proceso de (co)polimerización que se desee implementar. Sin embargo, dicha cantidad es tal que obtener una razón molar entre el zirconio (Zr) presente en el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) y el metal presente en el co-catalizador (b), por ejemplo, el aluminio si el co-catalizador (b) se selecciona de alquilos de aluminio ( $b_1$ ) o los aluminóxanos ( $b_2$ ), el boro si el co-catalizador (b) se selecciona de los compuestos o mezclas de compuestos ( $b_3$ ) que tienen la fórmula general (III), que oscila dentro de los valores indicados anteriormente.

Son ejemplos específicos de dienos conjugados que pueden (co)polimerizarse usando el sistema catalítico según la presente invención 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. Se prefiere el 1,3-butadieno. Los dienos conjugados (co)polimerizables mencionados anteriormente pueden usarse por sí mismos o una mezcla de dos o más dienos. En el último caso, cuando se usa una mezcla de dos o más dienos, se obtendrá un copolímero. En una realización particularmente preferida, la invención se refiere a un proceso de polimerización de 1,3-butadieno, caracterizado por el uso de dicho sistema catalítico. En general, dicha (co)polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente de polimerización generalmente seleccionado de disolventes orgánicos inertes tales como, por ejemplo: hidrocarburos alifáticos saturados tales como, por ejemplo, butano, pentano, hexano, heptano o mezclas de los mismos; hidrocarburos ciclo-alifáticos saturados tales como, por ejemplo, ciclopentano, ciclohexano, 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, clorotolueno o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el disolvente de (co)polimerización se selecciona de hidrocarburos alifáticos saturados.

Alternativamente, dicha (co)polimerización puede llevarse a cabo usando los mismos dienos conjugados que se van a (co)polimerizar como el disolvente de (co)polimerización, en un proceso conocido como un proceso en masa.

En general, la concentración del dieno conjugado que se va a (co)polimerizar en dicho disolvente de (co)polimerización oscila de 5% en peso a 50% en peso, preferiblemente oscila de 10% en peso a 20% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de dieno conjugado y disolvente orgánico inerte.

En general, dicha (co)polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila de  $-70^{\circ}\text{C}$  y  $+100^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente oscila de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $+80^{\circ}\text{C}$ .

Con respecto a la presión, es preferible trabajar a la presión de los componentes de la mezcla que se van a (co)polimerizar.

Dicha (co)polimerización puede llevarse a cabo ya sea de forma continua o discontinua.

Como se ha indicado anteriormente, dicho proceso hace posible obtener (co)polímeros de dienos conjugados, tales como polibutadieno lineal o ramificado, que tiene un alto contenido de unidades 1,4-trans, es decir, un contenido de unidades 1,4-trans  $\geq 94\%$ .

Con el fin de entender mejor la presente invención y para llevarla a la práctica, se dan a continuación algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes.

### Ejemplos

#### Reactivos y materiales

La siguiente lista enumera los reactivos y materiales usados en los siguientes ejemplos de la invención, cualquiera de los pre-tratamientos opcionales de los mismos, y el fabricante de los mismos:

- 2,6-di-*iso*-propilnilina (Aldrich): usada tal cual;
- 2-*terc*-butilnilina (Aldrich): usada tal cual;
- 2-benzoilpiridina (Aldrich): usada tal cual;
- anilina (Aldrich): destilada a presión reducida y mantenida en atmósfera inerte;
- 2,4,6-tri-metilnilina (Aldrich): usada tal cual;
- 2-piridincarboxialdehído (Aldrich): usado tal cual;
- 2-acetilpiridina (Aldrich): usada tal cual;
- diclorometano (Carlo Erba, RPE): usado tal cual;
- metanol (Carlo Erba, RPE): usado tal cual, u opcionalmente anhidricado por destilación sobre magnesio (Mg);

- borohidruro sódico (Aldrich): usado tal cual;
- acetato de etilo (Aldrich): usado tal cual;
- hexano (Aldrich): puro,  $\geq 99\%$ , destilado sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- éter etílico (Aldrich): usado tal cual;
- 5 - ácido fórmico (Aldrich): usado tal cual;
- heptano (Aldrich): puro,  $\geq 99\%$ , destilado sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- sulfato de sodio (Aldrich): usado tal cual;
- cloroformo (Aldrich): usado tal cual;
- tolueno (Aldrich): puro,  $\geq 99,5\%$ , destilado sobre sodio (Na) en una atmósfera inerte;
- 10 - tetracloruro de zirconio ( $\text{ZrCl}_4$ ) (Stream Chemicals): usado tal cual;
- complejo de tetracloruro de zirconio:tetrahidrofurano (1:2) [ $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ ] (Aldrich): usado tal cual;
- tetrahidrofurano (THF) (Carlo Erba, RPE): mantenido a reflujo sobre potasio/benzofenona y después destilado en atmósfera de nitrógeno;
- *n*-butil litio (Aldrich): usado tal cual;
- 15 - 1,3-butadieno (Air Liquide): puro,  $\geq 99,5\%$ , evaporado del recipiente antes de cualquier producción, secado haciéndolo pasar a través de una columna rellena con tamices moleculares, y condensado dentro de reactor que se ha pre-enfriado a  $-20^\circ\text{C}$ ;
- metilaluminoxano (MAO) (disolución de tolueno al 10% en peso) (Aldrich): usado tal cual, o en forma seca (MAO-seco) obtenido eliminando el tri-metil-aluminio libre junto con el disolvente de la disolución de tolueno a vacío y secando el residuo obtenido aún a vacío;
- 20 - ácido clorhídrico en disolución acuosa al 37% (Aldrich): usado tal cual;
- tri-*iso*-butil-aluminio (TIBA) (Aldrich): usado tal cual;
- tetracloroetileno deuterado ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) (Acros): usado tal cual;
- cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) (Acros): usado tal cual.

25 Se usaron los siguientes análisis y metodologías de caracterización.

#### Análisis elemental

##### a) Determinación de Zr

30 Para determinar la cantidad de zirconio (Zr) en peso en los complejos de piridina de zirconio usados para el fin de la presente invención, se puso una alícuota pesada con exactitud, trabajando en una caja seca bajo un flujo de nitrógeno, de aproximadamente 30 mg-50 mg de muestra, en un crisol de platino de aproximadamente 30 ml, junto con una mezcla de 1 ml de ácido fluorhídrico (HF) al 40%, 0,25 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al 96% y 1 ml de ácido nítrico al 70% ( $\text{HNO}_3$ ). El crisol se calentó posteriormente sobre una placa, aumentando la temperatura hasta que aparecieron humos sulfúricos blancos (aproximadamente  $200^\circ\text{C}$ ). La mezcla así obtenida se enfrió a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ - $25^\circ\text{C}$ ), se añadió 1 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 70%, y después se llevó de vuelta al punto donde aparecieron los humos. Después la secuencia se repitió dos veces más, se obtuvo una disolución transparente casi incolora. Posteriormente, en frío, se añadieron 1 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y aproximadamente 15 ml de agua, mientras se calentaba a  $80^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 30 minutos. La muestra así preparada se diluyó con agua de pureza Milli-Q hasta un peso de aproximadamente 50 g, pesado con exactitud, para obtener una disolución sobre la cual se llevó a cabo la determinación analítica instrumental usando un espectrómetro Thermo Optek IRIS Advantage Duo ICP-OES (plasma de emisión óptica), por comparación con disoluciones de concentración conocida. Para este fin, para cada analito, se preparó una curva de calibración en un intervalo de 0 ppm-10 ppm midiendo disoluciones de una valoración conocida obtenidas por dilución por peso de disoluciones certificadas.

45 La disolución de la mezcla preparada como se ha indicado anteriormente se diluyó adicionalmente por peso para obtener concentraciones cercanas a las concentraciones de referencia, antes de llevar a cabo la detección por espectrofotometría. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los datos individuales de los ensayos duplicados diferían en no más del 2% del vapor promedio de los mismos.

## b) Determinación de cloro

Para este fin, las muestras de los complejos de piridina de zirconio usados para el fin de la presente invención, aproximadamente 30 mg-50 mg, se pesaron con exactitud en vasos de precipitados de vidrio de 100 ml en una caja seca bajo un flujo de nitrógeno. Se añadieron 2 g de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y, fuera de la caja seca, 50 ml de agua Milli-Q. Esto se llevó a ebullición sobre una placa, con agitación magnética, durante aproximadamente 30 minutos. Se dejó enfriar, se añadió ácido sulfúrico diluido a 1/5 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hasta que se llevó a cabo una reacción ácida y valoración usando nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0,1 N con un valorador potenciométrico.

## c) Determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno

Se determinaron el carbono, el hidrógeno y el nitrógeno, en los complejos de piridina de zirconio usados para el fin de la presente invención, así como en los ligandos usados para el fin de la presente invención, usando un analizador Carlo Erba 1106 automático.

Espectros de RMH  $^{13}\text{C}$  y RMH  $^1\text{H}$ 

Los espectros de RMH  $^{13}\text{C}$  y RMH  $^1\text{H}$  se registraron usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker Avance 400, usando tetracloroetileno deuterado ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) a 103°C y hexametildisiloxano (HDMS) como un patrón interno, o usando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) a 25°C y tetrametilsilano (TMS) como un patrón interno. Para este fin, se usaron disoluciones de polímero que tenían concentraciones del 10% en peso con respecto al peso total de la disolución de polímero.

La microestructura de los polímeros [es decir, el contenido de unidades 1,4-trans (%)] se determinó analizando los espectros mencionados anteriormente en base a lo reportado en la bibliografía por Mochel, V.D., en *"Journal of Polymer Science Parte A-1: Polymer Chemistry"* (1972), Vol. 10, Parte 4, pág. 1009-1018.

## Espectros de FTIR-ATR

Los espectros de FTIR-ATR se registraron usando un espectrofotómetro Bruker IFS 48, equipado con un Thermo Spectra-Tech con conexión ATR horizontal. La sección en la que las muestras se van a analizar se pusieron en el accesorio Fresnel ATR (Shelton, CT, EE.UU.) que usa cristales de seleniuro de zirconio ( $\text{ZnSe}$ ) con un ángulo de incidencia de 45° en una dirección horizontal.

Los espectros de FTIR-ATR de los complejos de piridina de zirconio usados en la presente invención se obtuvieron insertando muestras del complejo de piridina de zirconio que se van a analizar en dicha sección.

## Espectros de FT-IR

Los espectros de FT-IR se registraron usando los espectrofotómetros Thermo Nicolet Nexus 670 y Bruker IFS 48.

Los espectros de FT-IR de los polímeros se obtuvieron a partir de películas de polímero sobre pastillas de bromuro de potasio (KBr), obteniéndose dicha película depositando una disolución del polímero para analizar en o-diclorobenceno caliente. La concentración de las disoluciones de polímero analizadas era del 10% en peso con respecto al peso total de la disolución de polímero.

## Análisis térmico (DSC)

El análisis término DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido), para el fin de determinar el punto de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de los polímeros obtenidos, se llevó a cabo usando un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer Pyris. Para este fin, se analizaron 5 mg de polímero a una velocidad de barrido que variaba de 1°C/min a 20°C/min, en una atmósfera de nitrógeno inerte.

## Determinación del peso molecular

El peso molecular (MW) de los polímeros obtenidos se llevó a cabo por GPC (Cromatografía de Permeación en Gel), trabajando en las siguientes condiciones:

- bomba Agilent 1100;
- detector de I.R. Agilent 1100;
- columna mixta-A PL
- disolvente/eluyente: tetrahidrofurano (THF);
- caudal: 1 ml/min;
- temperatura: 25°C

- cálculo de la masa molecular: método de Calibración Universal.

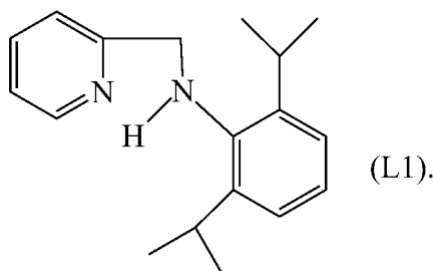
Se dan el peso molecular promedio ponderal ( $M_w$ ) y el índice de polidispersión (PDI) correspondiente a la razón  $M_w/M_n$  ( $M_n$  = peso molecular promedio en número).

Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)

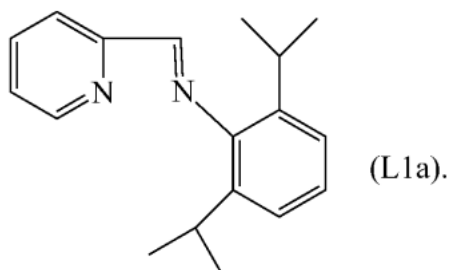
- 5 Se llevó a cabo la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) usando un espectrómetro de masas Thermo ISQ de cuadrupolo sencillo. Para este fin, se solubilizaron muestras de los ligandos que se quiere analizar en cloruro de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a una concentración de 0,1 mg/ml y se analizaron usando dicho espectrómetro; trabajando en las siguientes condiciones:
  - medios de ionización: Ionización Electrónica (EI);
- 10
  - rampa de GC: 50°C por cada 2 min; calentar a una velocidad de 10°C/min hasta 300°C;
  - temperatura del inyector: 300°C;
  - volumen de inyección: 1,30  $\mu\text{l}$ ;
  - temperatura de la "línea de transferencia": 280°C;
  - temperatura de la fuente de iones: 250°C;
- 15
  - parámetros de barrido de cuadrupolo: 35 amu-500 amu con un tiempo de barrido de 0,2 s.

#### EJEMPLO 1

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L1)



##### 1.1. Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L1a)



20

En un matraz de 500 ml, provisto de trampa de Dean-Stark para eliminación de agua azeotrópica, a una disolución de 2,6-di-*iso*-propil-anilina (27,93 g, 157,5 mmol) en diclorometano (300 ml), se le añadió 2-piridinacarboxialdehído (16,86 g, 157,5 mmol). La mezcla obtenida se calentó a reflujo durante 20 horas y posteriormente se secó a vacío, para obtener 41,7 g de un sólido amarillo (rendimiento = 99%) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L1a).

25

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,14% (81,16%); H: 8,33% (8,32%); N: 10,6% (10,52%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,72 (d, 1H, PyH), 8,32 (s, 1H CH=N), 8,27 (d, 1H PyH), 7,86 (t, 1H PyH), 7,39 (m, 1H PyH), 7,11-7,20 (m, 3H ArH), 3,00 (sept, 2H CHMe<sub>2</sub>), 1,18 (d, 12H C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

##### 1.2 Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L1)

- 30 En un reactor de 2 litros, provisto de un agitador, se cargaron 28 g (105,1 mmol) del compuesto que tiene la fórmula (L1a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 1800 ml de metanol anhidro: el conjunto se enfrió a 0°C y



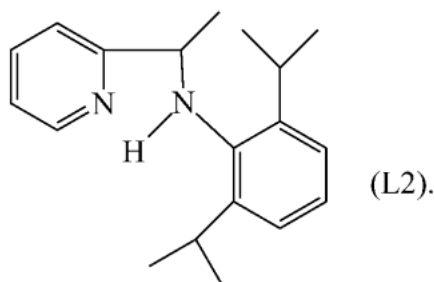
posteriormente se le añadió borohidruro sódico (70 g, 1850 mmol) en porciones pequeñas. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante una noche y posteriormente se inactivó con salmuera y se extrajo usando acetato de etilo. El disolvente se eliminó posteriormente por destilación a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla hexano/acetato de etilo a una razón 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, para obtener 16,9 g de un sólido cristalino blanco (rendimiento = 60%) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L1).

GC-MS:  $M^+ = m/z$  268;  $[M-C_3H_7]^+ = m/z$  225;  $[M-C_6H_6N]^+ = m/z$  176;  $m/z$  93  $C_6H_7N$ .

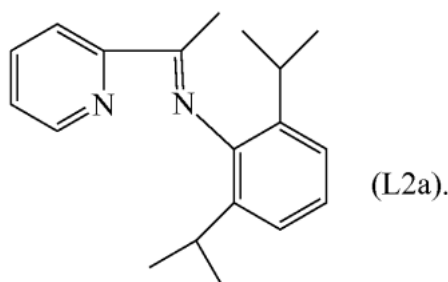
RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,61 (d, 1H, o-PyH), 7,66 (td, 1H, PyH), 7,30 (d, 1H, PyH), 7,21 (m, 1H, PyH), 7,04-7,12 (m, 3H, ArH), 4,20 (s, 2H,  $CH_2$ ), 4,10 (s, 1H, NH), 3,47 (m, 2H,  $-CH(CH_3)_2$ ), 1,42 (d, 12H,  $-CHCH(CH_3)_2$ ).

## EJEMPLO 2

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L2)



### 2.1 Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L2a)



En un matraz de 500 ml, a una disolución de 2,6-di-iso-propilanilina (13,3 g, 75 mmol) en metanol (300 ml), se le añadió 2-acetilpiridina (9,1 g, 75 mmol): la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. El precipitado obtenido se filtró y posteriormente se secó a vacío, para obtener 14 g de un polvo cristalino amarillo (rendimiento = 67%) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L2a).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,37% (81,38%); H: 8,64% (8,63%); N: 10,01% (9,99%),

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,69 (d, 1H, PyH), 8,38 (d, 1H, PyH), 7,82 (t, 1H, PyH), 7,39 (m, 1H, PyH), 7,11-7,20 (m, 3H, ArH), 2,75 (m, 2H,  $CHMe_2$ ), 2,21 (s, 3H,  $N=CH-Me$ ), 1,15 (d, 12H,  $CH(CH_3)_2$ ).

### 2.2. Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L2)

En un reactor de 2 litros, provisto de un agitador, se cargaron 24 g (85 mmol) del compuesto que tiene la fórmula (L2a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 900 ml de metanol anhidro: el conjunto se enfrió a 0°C y posteriormente se añadió borohidruro sódico (48,6 g, 1285 mmol) en porciones pequeñas. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante una noche y posteriormente se inactivó con salmuera y se extrajo usando acetato de etilo. El disolvente se eliminó posteriormente por destilación a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de hexano/acetato de etilo a una razón 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, para obtener 11 g de un sólido cristalino blanco (rendimiento = 46%) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L2).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,03% (80,80%); H: 9,42% (9,28%); N: 10,01% (9,92%).

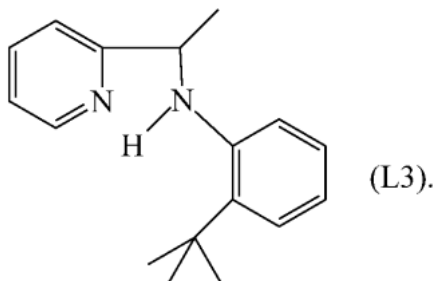
GC-MS:  $M^+ = m/z$  282;  $[M-C_3H_7]^+ = m/z$  239;  $[M-C_7H_8N]^+ = m/z$  176;  $[M-C_{12}H_{18}N]^+ = m/z$  106.

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,64 (d, 1H, HPy), 7,53 (dt, 1H, HPy), 7,2 (d, 1H, HPy), 7,00 - 7,12 (m, 1H, HPy; m, 3H, ArH), 4,0 - 4,2 (m, 1H,  $NCH(CH_3)$ ; m, 1H, NH), 3,30 (sept, 2H,  $-CH(CH_3)_2$ ), 1,55 (d, 3H,  $-NCH(CH_3)$ ), 1,10 (s, 12H, -

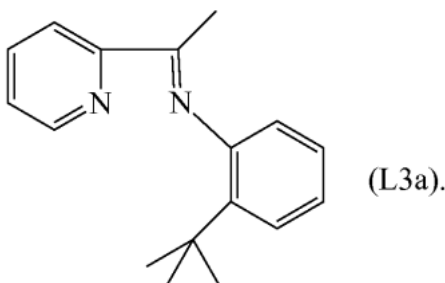
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

### EJEMPLO 3

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L3)



#### 5 3.1 Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L3a)



En un matraz de 500 ml, a una disolución de 2-*tert*-butilanilina (15,89 g, 106,5 mmol) en metanol (300 ml), se le añadió 2-acetilpiridina (12,9 g, 106,5 mmol): la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. El disolvente se eliminó posteriormente por evaporación y el residuo obtenido se cristalizó usando metanol, para obtener 20 g de un polvo cristalino amarillo (rendimiento = 75%) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L3a).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 81,17% (80,91%); H: 8,14% (7,99%); N: 10,91% (11,10%).

#### 3.2. Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L3)

En un reactor de 2 litros, provisto de un agitador, se cargaron 28 g (111 mmol) del compuesto que tiene la fórmula (L3a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 800 ml de metanol anhidro: el conjunto se enfrió a 0°C y posteriormente se añadió borohidruro sódico (38 g, 1004 mmol) en porciones pequeñas. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante una noche, y posteriormente se inactivó con salmuera y se extrajo usando acetato de etilo. El disolvente se eliminó posteriormente por destilación a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla hexano/acetato de etilo a una razón 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, para obtener 11 g de un sólido cristalino blanco (rendimiento = 39%) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L3).

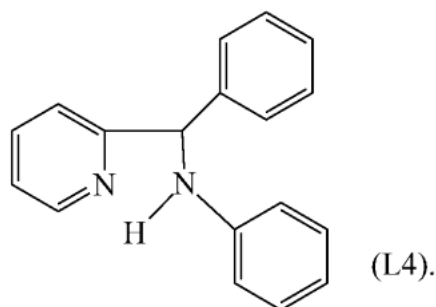
Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 80,00% (80,27%); H: 9,12% (8,72%); N: 11,31% (11,01%).

GC-MS:  $\text{M}^+ = m/z$  254;  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+ = m/z$  239;  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+ = m/z$  197;  $m/z = 183$ ;  $m/z$  132  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ ;  $[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}]^+ = m/z$  106;  $[\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}]^+ = m/z$  78.

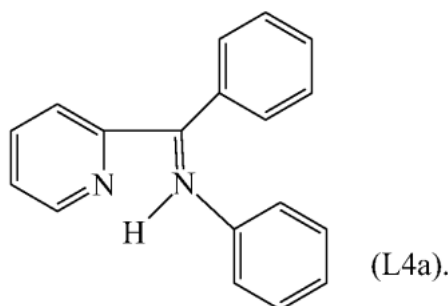
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,64 (d, 1H, HPy), 7,7 (td, 1H, PyH), 7,36 (d, 1H, HPy), 7,25 (d, 1H, ArH), 7,18 (td, 1H, PyH), 6,98 (td, 1H, PyH), 6,98 (td, 1H, PyH), 6,48 (d, 1H, PyH), 5,0 (s ancho, 1H, NH), 4,7 (c, 1H,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)$ ), 1,57 (d, 3H,  $-\text{NCH}(\text{CH}_3)$ ), 1,5 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

## EJEMPLO 4

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L4)



4.1. Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L4a)



5

En un matraz de 500 ml, a una disolución de 2-benzilpiridina (20 g, 109 mmol) en metanol (200 ml), se le añadieron anilina (11,2 g, 120 mmol) y unas pocas gotas de ácido fórmico: la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. Posteriormente, la mezcla obtenida se secó a vacío y el residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de heptano/acetato de etilo a una razón 99/1 (v/v)] para obtener 14,4 g de un aceite amarillento (rendimiento = 51%) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L4a).

10

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 84,00% (83,69%); H: 5,83% (5,46%); N: 11,52% (10,84%).

GC-MS:  $M^+ = m/z$  258;  $m/z$  180, 155, 77, 51.

4.2. Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L4)

En un reactor de 2 litros, provisto de un agitador, se cargaron 14 g (85 mmol) del compuesto que tiene la fórmula (L4a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 900 ml de metanol anhidro: el conjunto se enfrió a 0°C y posteriormente se añadió borohidruro sódico (31 g, 819 mmol) en porciones pequeñas. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante una noche, y posteriormente se inactivó con salmuera y se extrajo usando acetato de etilo. El disolvente se eliminó posteriormente por destilación a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de hexano/acetato de etilo a una razón 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, para obtener 12,5 g de un sólido cristalino blanco (rendimiento = 56,5%) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L4).

20

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 83,30% (83,04%); H: 6,87% (6,19%); N: 11,01% (10,76%).

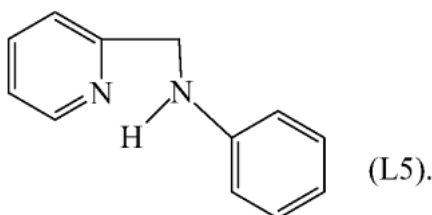
GC-MS:  $M^+ = m/z$  260;  $m/z$  182, 168, 104, 77 51.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,6 (m 1H, PyH), 7,62-7,69 (m 1H, PyH), 7,45-7,50 (m 2H, ArH), 7,30-7,38 (m, 1H, HPy; m 2H, ArH), 7,23-7,27 (m, 1H, ArH), 7,18-7,21 (m, 1H, PyH), 7,05-7,13 (m, 2H, NH-ArH), 6,60-6,65 (m, 3H, NH-ArH), 5,55 (s, 1H, NH), 5,50 (s, 1H, -NCH).

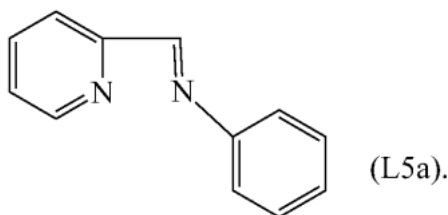
25

## EJEMPLO 5

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L5)



## 5.1. Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L5a)



5

En un matraz de 500 ml, a una disolución de anilina (26,1 g, 280 mmol) en metanol (250 ml), se le añadieron 2-piridinacarboxialdehído (30 g, 280 mmol) y unas pocas gotas de ácido fórmico: la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. Posteriormente, la mezcla obtenida se secó a vacío y el residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de heptano/acetato de etilo a una razón 99/1 (v/v)] para obtener 38 g de un sólido amarillento (rendimiento = 74,5%) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L5a).

10

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 80,00% (79,10%); H: 5,83% (5,53%); N: 15,71% (15,37%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,70 (d, 1H, HPy), 8,59 (s, 1H CH=N), 8,19 (d, 1H, HPy), 7,77 (dt, 1H, HPy), 7,23-7,42 (m, 1H, HPy; m, 5H, Ar).

## 15 5.2. Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L5)

En un reactor de 2 litros, provisto de un agitador, se cargaron 13 g (71,3 mmol) del compuesto que tiene la fórmula (L5a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 700 ml de metanol anhidro: el conjunto se enfrió a 0°C y posteriormente se añadió borohidruro sódico (40 g, 1057 mmol) en porciones pequeñas. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante una noche, y posteriormente se inactivó con salmuera y se extrajo usando acetato de etilo. El disolvente se eliminó posteriormente por destilación a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de hexano/acetato de etilo a una razón 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, para obtener 9,12 g de un sólido cristalino blanco (rendimiento = 69,5%) correspondiente a un ligando que tiene la fórmula (L5).

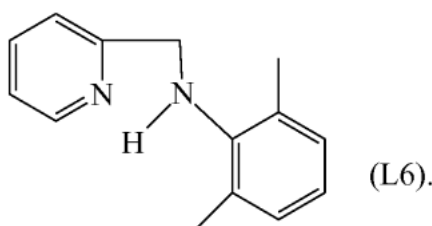
20

GC-MS:  $\text{M}^+ = m/z$  184;  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6\text{N}]^+ = m/z$  106;  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]^+ = m/z$  77.

25 RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,60 (dd, 1H, PyH), 7,64 (m, 1H, PyH), 7,35 (d, 1H, PyH), 7,22 - 7,17 (m, 1H, Py, 2H, ArH), 6,75 (dt, 1H, ArH), 6,69 (d, 2H, ArH), 4,8 (s, 1H, NH), 4,48 (s, 2H, Py- $\text{CH}_2\text{N}$ ).

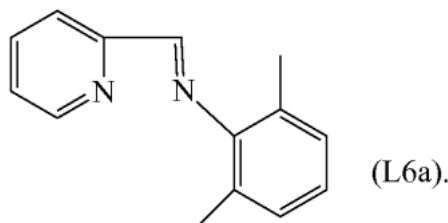
## EJEMPLO 6

Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L6)



30

## 6.1. Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L6a)



En un matraz de 500 ml, a una disolución de 2,6-dimetilanilina (31 g, 250 mmol) en metanol (250 ml), se le añadieron 2-piridinacarboxialdehído (26,8 g, 250 mmol) y unas pocas gotas de ácido fórmico: la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Posteriormente, la mezcla obtenida se secó sobre sulfato de sodio y se filtró, y el disolvente se eliminó por evaporación a vacío: el residuo obtenido se lavó con metanol frío, para obtener 47 g de un sólido naranja (rendimiento = 89%) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L6a).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 80,00% (79,97%); H: 6,81% (6,71%); N: 13,71% (13,37%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,70 (d, 1H, H<sub>Py</sub>), 8,33 (s, 1H, CH=N), 8,23 (d, 1H, H<sub>Py</sub>), 7,82 (dt, 1H, H<sub>Py</sub>), 7,38 (ddd, 1H, H<sub>Py</sub>), 6,91-7,15 (m, 5H, Ar), 2,16 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>).

## 6.2. Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L6)

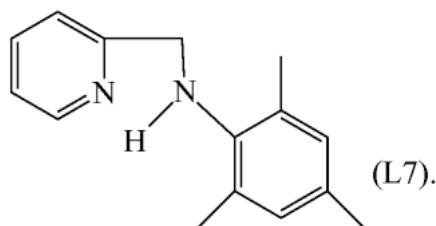
En un reactor de 2 litros, provisto de un agitador, se cargaron 18 g (85,6 mmol) del compuesto que tiene la fórmula (L6a) obtenido como se ha descrito anteriormente y 800 ml de metanol anhidro: el conjunto se enfrió a 0°C y posteriormente se añadió borohidruro sódico (24 g, 634 mmol) en porciones pequeñas. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante una noche, y posteriormente se inactivó con salmuera y se extrajo usando acetato de etilo. El disolvente se eliminó posteriormente por destilación a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de hexano/acetato de etilo a una razón 9/1 (v/v)] y posteriormente se trató con éter etílico frío, para obtener 9,15 g de un sólido cristalino blanco (rendimiento = 50,4%) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L6).

GC-MS:  $\text{M}^+ = m/z$  212;  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6\text{N}]^+ = m/z$  120.

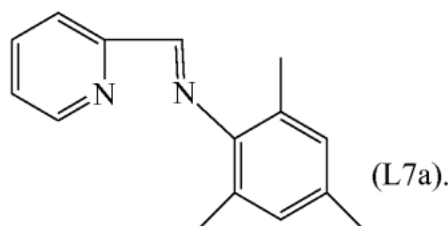
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,63 (d, 1H, PyH), 7,65 (dt, 1H, PyH), 7,27 (d, 1H, PyH), 7,20 (dd, 1H, PyH), 7,02 (d, 2H, ArH), 6,85 (m, 1H, ArH), 4,4 (s ancho, 1H, NH), 4,31 (s, 2H, Py-CH<sub>2</sub>N), 2,35 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>).

## EJEMPLO 7

## 25 Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L7)



## 7.1. Síntesis del compuesto que tiene la fórmula (L7a)



En un matraz de 500 ml, a una disolución de 2,4,6-trimetilanilina (12,6 g, 93 mmol) en metanol (250 ml), se le añadieron 2-piridinacarboxialdehído (10 g, 93 mmol) y unas pocas gotas de ácido fórmico: la mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 48 horas. Posteriormente, el disolvente se eliminó por evaporación a vacío y el residuo oleoso obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de

silíce [eluyente: mezcla de heptano/acetato de etilo a una razón 99/1 (v/v)] para obtener 17 g de un sólido amarillento (rendimiento = 81%) correspondiente al compuesto que tiene la fórmula (L7a).

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 80,56% (80,32%); H: 7,22% (7,19%); N: 13,11% (12,49%).

GC-MS:  $M^+ = m/z$  224;  $[M-CH_3]^+ = m/z$  209;  $[M-C_5H_4N]^+ = m/z$  146.

- 5 RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,70 (m, 1H, HPy), 8,35 (s, 1H  $CH=N$ ), 8,29 (d, 1H, HPy), 7,84 (tdd, 1H, HPy), 7,41 (m, 1H, HPy), 6,91 (s, 2H ArH), 2,31 (s, 3H  $Ar(CH_3)$ ), 2,10 (s, 6H  $Ar(CH_3)_2$ ).

## 7.2. Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L7)

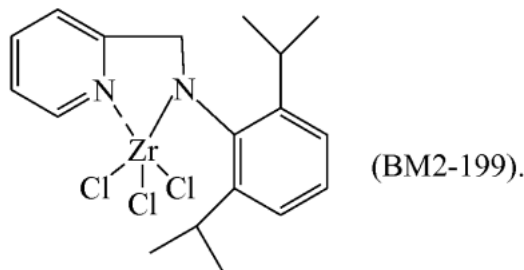
- En un reactor de 2 litros, provisto de un agitador, se cargaron 13 g (58 mmol) del compuesto que tiene la fórmula (L7a) obtenido como se ha descrito anteriormente, 80 ml de metanol anhidro, 80 ml de cloroformo y borohidruro sódico (2,2 g, 58 mmol) en porciones pequeñas. La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante una noche. Los disolventes se eliminaron posteriormente por destilación a presión reducida, y el residuo obtenido se extrajo usando una mezcla de acetato de etilo (50 ml) y agua (50 ml). Los extractos orgánicos obtenidos se lavaron usando agua hasta neutralidad, se anhidrificaron sobre sulfato sódico, se filtraron y sometieron a destilación a presión reducida para eliminar el disolvente restante, para obtener un residuo oleoso de color amarillo.
- 15 A dicho residuo oleoso se le añadieron 25 ml de heptano frío, para obtener 5,15 g de un sólido cristalino blanco (rendimiento = 39%) correspondiente al ligando que tiene la fórmula (L7).

GC-MS:  $M^+ = m/z$  226;  $[M-C_6H_6N]^+ = m/z$  134.

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 8,59 (d, 1H, PyH), 7,65 (dt, 1H, PyH), 7,27 (d, 1H, PyH), 7,20 (m, 1H, PyH), 6,8 (d, 2H, ArH), 4,2 (s, 2H,  $Py-CH_2N$ ), 4,1 (s ancho, 1H, NH), 2,28 (s, 6H,  $ArCH_3$ ), 2,2 (s, 3H,  $Ar-CH_3$ ).

## 20 EJEMPLO 8

Síntesis de  $ZrCl_3(L1)$  [muestra BM2-199]



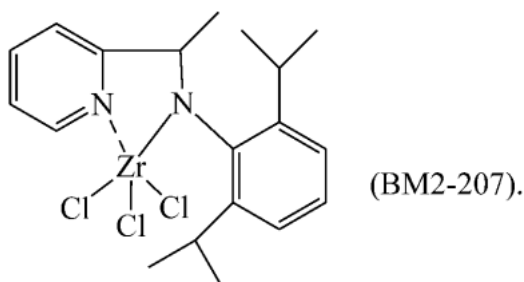
- Se introdujo tetracloruro de zirconio ( $ZrCl_4$ ) (0,500 g; 2,14 mmol) en un matraz de cuello largo de 100 ml junto con una disolución del ligando que tiene la fórmula (L1) (0,599 g; 2,22 mmol; razón molar  $L1/Zr = 1,03$ ), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, en tolueno (15 ml). La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos y posteriormente se calentó a reflujo durante 2 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con heptano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, para obtener 0,66 g (rendimiento = 66%) de un producto sólido microcristalino amarillo transparente correspondiente al complejo  $ZrCl_3(L1)$ .

- 30 Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 45,87% (46,49%); H: 4,65% (4,98%); N: 5,45% (6,02%); Zr: 18,72% (19,62%); Cl: 21,65% (22,87%).

La Fig. 1 muestra el espectro de FTIR-ATR del complejo  $ZrCl_3(L1)$  obtenido.

La Fig. 2 muestra el espectro de RMN  $^1H$  del complejo  $ZrCl_3(L1)$  obtenido.

## EJEMPLO 9

Síntesis de  $\text{ZrCl}_3(\text{L2})$  [muestra BM2-207]

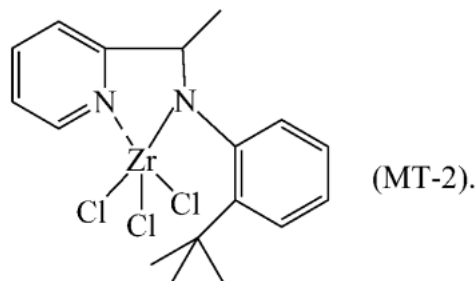
Se introdujo tetracloruro de zirconio ( $\text{ZrCl}_4$ ) (0,398 g; 1,71 mmol) en un matraz de cuello largo de 100 ml junto con una disolución del ligando que tiene la fórmula (L2) (0,507 g; 1,80 mmol; razón molar  $\text{L2/Zr} = 1,05$ ), obtenido como se describe en el Ejemplo 2, en tolueno (10 ml). La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos y posteriormente se calentó a reflujo durante 2 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con heptano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, para obtener 0,71 g (rendimiento = 86%) de un producto sólido microcristalino amarillo transparente correspondiente al complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L2})$ .

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 46,87% (47,64%); H: 4,85% (5,26%); N: 5,21% (5,84%); Zr: 19,87% (19,04%); Cl: 21,89% (22,20%).

La Fig. 3 muestra el espectro de FTIR-ATR del complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L2})$  obtenido.

La Fig. 4 muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L2})$  obtenido.

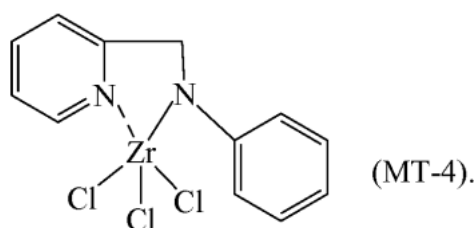
## EJEMPLO 10

Síntesis de  $\text{ZrCl}_3(\text{L3})$  [muestra MT-2]

Se introdujo tetracloruro de zirconio ( $\text{ZrCl}_4$ ) (0,525 g; 2,25 mmol) en un matraz de cuello largo de 100 ml junto con una disolución del ligando que tiene la fórmula (L3) (0,570 g; 2,24 mmol; razón molar  $\text{L3/Zr} = 1$ ), obtenido como se describe en el Ejemplo 3, en tolueno (10 ml). La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos y posteriormente se calentó a reflujo durante 2 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con heptano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, para obtener 0,81 g (rendimiento = 80%) de un producto sólido microcristalino amarillo transparente correspondiente al complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L3})$ .

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 44,82% (45,28%); H: 4,05% (4,69%); N: 5,95% (6,21%); Zr: 19,99% (20,23%); Cl: 23,00% (23,58%).

## EJEMPLO 11

Síntesis de  $\text{ZrCl}_3(\text{L5})$  [muestra MT-4]

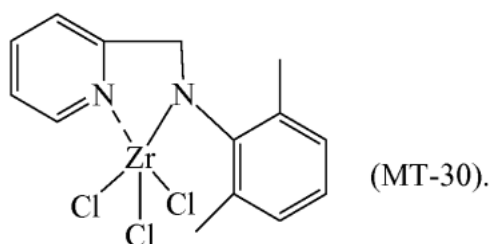
Se introdujo tetracloruro de zirconio ( $\text{ZrCl}_4$ ) (0,368 g; 1,58 mmol) en un matraz de cuello largo de 100 ml junto con una disolución del ligando que tiene la fórmula (L5) (0,289 g; 1,58 mmol; razón molar L5/Zr = 1), obtenido como se describe en el Ejemplo 5, en tolueno (10 ml). La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos y posteriormente se calentó a reflujo durante 2 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con heptano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, para obtener 0,26 g (rendimiento = 43%) de un producto sólido microcristalino amarillo transparente correspondiente al complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L5})$ .

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 36,87% (37,85%); H: 2,65% (2,91%); N: 6,95% (7,36%); Zr: 22,98% (23,95%); Cl: 27,42% (27,93%).

La Fig. 5 muestra el espectro de FTIR-ATR del complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L5})$  obtenido.

#### EJEMPLO 12

Síntesis de  $\text{ZrCl}_3(\text{L6})$  [muestra MT-30]

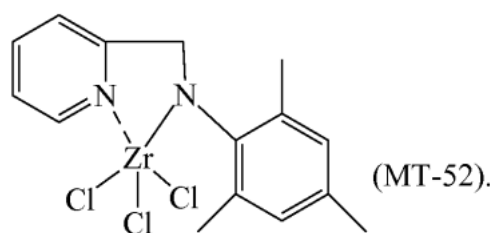


Se introdujo tetracloruro de zirconio ( $\text{ZrCl}_4$ ) (0,317 g; 1,36 mmol) en un matraz de cuello largo de 100 ml junto con una disolución del ligando que tiene la fórmula (L6) (0,289 g; 1,36 mmol; razón molar L6/Zr = 1), obtenido como se describe en el Ejemplo 6, en tolueno (10 ml). La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos y posteriormente se calentó a reflujo durante 2 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con heptano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, para obtener 0,50 g (rendimiento = 90%) de un producto sólido microcristalino amarillo transparente correspondiente al complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L6})$ .

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 41,52% (41,12%); H: 3,15% (3,70%); N: 6,15% (6,85%); Zr: 21,95% (22,31%); Cl: 25,75% (26,01%).

#### EJEMPLO 13

Síntesis de  $\text{ZrCl}_3(\text{L7})$  [muestra MT-52]

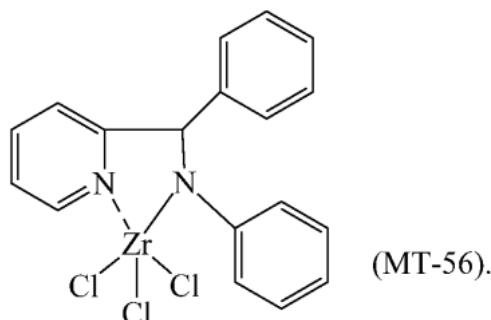


Se introdujo tetracloruro de zirconio ( $\text{ZrCl}_4$ ) (0,351 g; 1,51 mmol) en un matraz de cuello largo de 100 ml junto con una disolución del ligando que tiene la fórmula (L7) (0,341 g; 1,51 mmol; razón molar L7/Zr = 1), obtenido como se describe en el Ejemplo 7, en tolueno (10 ml). La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos y posteriormente, se calentó a reflujo durante 2 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con heptano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, para obtener 0,50 g (rendimiento = 78%) de un producto sólido microcristalino amarillo transparente correspondiente al complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L7})$ .

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 42,00% (42,60%); H: 3,75% (4,05%); N: 6,01% (6,62%); Zr: 20,87% (21,57%); Cl: 24,98% (25,15%).



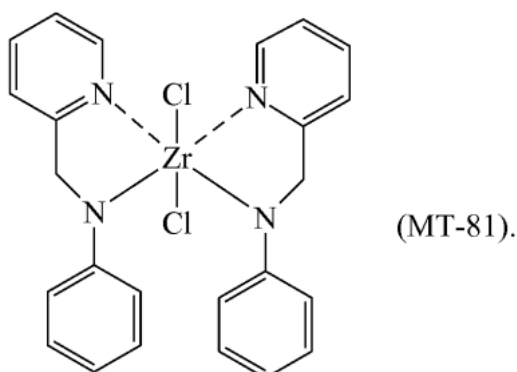
## EJEMPLO 14

Síntesis de  $\text{ZrCl}_3(\text{L4})$  [muestra MT-56]

Se introdujo tetracloruro de zirconio ( $\text{ZrCl}_4$ ) (0,212 g; 0,910 mmol) en un matraz de cuello largo de 100 ml junto con una disolución del ligando que tiene la fórmula (L4) (0,236 g; 0,910 mmol; razón molar L4/Zr = 1), obtenido como se describe en el Ejemplo 4, en tolueno (10 ml). La mezcla obtenida se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante 30 minutos y posteriormente, se calentó a reflujo durante 2 horas. El sólido formado se recuperó por filtración, se lavó con heptano (2 x 2 ml) y se secó a presión reducida, a temperatura ambiente, para obtener 0,245 g (rendimiento = 62%) de un producto sólido microcristalino amarillo transparente correspondiente al complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L4})$ .

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 46,88% (47,32%); H: 3,01% (3,30%); N: 5,76% (6,13%); Zr: 29,44% (19,96%); Cl: 24,01% (23,27%).

## EJEMPLO 15

Síntesis de  $\text{ZrCl}_2(\text{L5})_2$  [muestra MT-81]

En un matraz de cuello largo de 100 ml se introdujo una disolución del ligando que tiene la fórmula (L5) (0,38 g; 2,08 mmol), obtenido como se describe en el Ejemplo 5, en tetrahidrofurano (10 ml): el conjunto se enfrió a  $-70^\circ\text{C}$  y posteriormente se añadió una disolución de *n*-butil litio (0,87 ml, 2,17 mmol) en hexano gota a gota, para obtener una suspensión de color amarillo-anaranjado. La suspensión obtenida se calentó a temperatura ambiente y se dejó, con agitación, a esta temperatura, durante 3 horas. Posteriormente, se añadió gota a gota una disolución de tetracloruro de zirconio y tetrahidrofurano (1:2) [ $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ ] (0,391 g; 1,04 mmol; razón molar L5/Zr = 2) en tetrahidrofurano (30 ml): después de la adición de los primeros 10 ml se obtuvo una disolución naranja, aunque al final de la adición se obtuvo una disolución amarilla, que se dejó, con agitación, a temperatura ambiente, durante una noche. Posteriormente, el disolvente se eliminó por destilación a presión reducida a temperatura ambiente, para obtener un residuo amarillo, que se trató con diclorometano (15 ml). La suspensión obtenida se filtró y el filtrado se concentró hasta la mitad del volumen, tratándolo con hexano (20 ml) y manteniéndolo a  $-30^\circ\text{C}$  durante una noche. Posteriormente, el residuo obtenido se recuperó por filtración, se lavó con heptano (2 x 1 ml) y se secó a vacío, a temperatura ambiente, para obtener 0,27 g (rendimiento = 35%) de un producto sólido microcristalino marrón correspondiente al complejo  $\text{ZrCl}_2(\text{L5})_2$ .

Análisis elemental [encontrado (calculado)]: C: 53,79% (53,54%); H: 3,89% (4,19%); N: 10,99% (10,60%); Zr: 18,01% (17,26%); Cl: 12,98% (13,41%).

## EJEMPLO 16 (GL957)

En un tubo de ensayo de 50 ml se condensaron, en frío (-20°C), 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente, se añadieron 4,65 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Posteriormente, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (15,75 ml;  $2,5 \times 10^{-2}$  mol, igual a aproximadamente 1,45 g) seguido del complejo  $ZrCl_3(L1)$  [muestra BM2-199] (4,6 ml de disolución de tolueno a una concentración de 5 mg/ml;  $5 \times 10^{-5}$  mol, igual a aproximadamente 23 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 8. El conjunto se mantuvo, con agitación magnética, a 20°C, durante 6 horas. La polimerización se interrumpió posteriormente añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente añadiendo 40 ml de una disolución de metanol que contenía 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), para obtener 0,97 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-trans del 96%: en la Tabla 1 se muestran otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

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

## EJEMPLO 17 (GL959)

En un tubo de ensayo de 50 ml se condensaron, en frío (-20°C), 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente, se añadieron 4,45 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Posteriormente, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (15,75 ml;  $2,5 \times 10^{-2}$  mol, igual a aproximadamente 1,45 g) seguido del complejo  $ZrCl_3(L2)$  [muestra BM2-207] (4,8 ml de disolución de tolueno a una concentración de 5 mg/ml;  $5 \times 10^{-5}$  mol, igual a aproximadamente 24 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 9. El conjunto se mantuvo, con agitación magnética, a 20°C, durante 7 horas. La polimerización se interrumpió posteriormente añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente añadiendo 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), para obtener 0,63 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-trans del 95%: en la Tabla 1 se muestran otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Fig. 6 (b) muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

La Fig. 7 muestra el espectro de RMN  $^{13}C$  del polibutadieno obtenido.

La Fig. 12 muestra el diagrama de GPC del polibutadieno obtenido.

## EJEMPLO 18 (MM20)

En un primer tubo de ensayo de 50 ml se condensaron, en frío (-20°C), 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente, se añadieron 10,1 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Posteriormente, se añadió metilaluminoxano seco (MAO-seco) en una disolución de tolueno (10 ml;  $3 \times 10^{-2}$  mol, igual a aproximadamente 1,74 g). En un segundo tubo de ensayo de 10 ml se introdujeron el complejo  $ZrCl_3(L2)$  [muestra BM2-207] (2,9 ml de disolución de tolueno a una concentración de 5 mg/ml;  $3 \times 10^{-5}$  mol, igual a aproximadamente 14,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 9 y tri-etil-aluminio (2 ml de una disolución de tolueno a una concentración de 0,052 g/ml;  $9 \times 10^{-4}$  mol, igual a aproximadamente 104 mg): el conjunto se mantuvo, con agitación, a temperatura ambiente, durante 10 minutos, y la disolución obtenida se añadió completamente a dicho primer tubo de ensayo. El conjunto se mantuvo, con agitación magnética, a 20°C, durante 2 horas. La polimerización se interrumpió posteriormente añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente añadiendo 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), para obtener 1,24 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-trans del 99%: otras características del proceso y del polibutadieno obtenido se muestran en la Tabla 1.

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

La Fig. 8 muestra el espectro de RMN  $^1H$  del polibutadieno obtenido.

La Fig. 9 muestra el espectro de RMN  $^{13}C$  del polibutadieno obtenido.

La Fig. 13 muestra el diagrama de GPC del polibutadieno obtenido.

La Fig. 18 muestra los diagramas de DSC del polibutadieno obtenido.

## EJEMPLO 19 (G1125)

En un primer tubo de ensayo de 25 ml se condensaron, en frío (-20°C), 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente, se añadieron 9,3 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Posteriormente, se añadió metilaluminoxano seco (MAO-seco) en una disolución de tolueno (10 ml;  $3 \times 10^{-2}$  mol, igual a aproximadamente 1,74 g). En un segundo tubo de ensayo de 10 ml se introdujeron el complejo  $ZrCl_3(L3)$  [muestra MT-2] (2,7 ml de disolución de tolueno a una concentración de 5 mg/ml;  $3 \times 10^{-5}$  mol, igual a aproximadamente 13,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 10 e hidruro de di-iso-butil-

aluminio (DIBAH) (3 ml de una disolución de tolueno a una concentración de 0,040 g/ml;  $8,4 \times 10^{-4}$  mol, igual a aproximadamente 120 mg): el conjunto se mantuvo, con agitación, a temperatura ambiente, durante 10 minutos, y la disolución obtenida se añadió completamente a dicho primer tubo de ensayo. El conjunto se mantuvo, con agitación magnética, a 20°C, durante 4 horas. La polimerización se interrumpió posteriormente añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente añadiendo 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), para obtener 1,24 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-trans del 99%: otras características del proceso y del polibutadieno obtenido se muestran en la Tabla 1.

La Fig. 6 (d) muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

#### EJEMPLO 20 (G1112)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron, en frío (-20°C), 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente, se añadieron 5,15 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Posteriormente, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (15,75 ml;  $2,5 \times 10^{-2}$  mol, igual a aproximadamente 1,45 g) seguido del complejo  $ZrCl_3(L6)$  [muestra MT-30] (4,1 ml de disolución de tolueno a una concentración de 5 mg/ml;  $3 \times 10^{-5}$  mol, igual a aproximadamente 20,5 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 12. El conjunto se mantuvo, con agitación magnética, a 20°C, durante 7 horas. La polimerización se interrumpió posteriormente añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente añadiendo 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), para obtener 0,68 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-trans del 95%: en la Tabla 1 se muestran otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Fig. 10 muestra el espectro de RMN  $^1H$  del polibutadieno obtenido.

La Fig. 11 muestra el espectro de RMN  $^{13}C$  del polibutadieno obtenido.

#### EJEMPLO 21 (MM21)

En un primer tubo de ensayo de 25 ml se condensaron, en frío (-20°C), 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente, se añadieron 9,54 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Posteriormente, se añadió metilaluminoxano seco (MAO-seco) en una disolución de tolueno (10 ml;  $3 \times 10^{-2}$  mol, igual a aproximadamente 1,74 g). En un segundo tubo de ensayo de 10 ml se introdujeron el complejo  $ZrCl_3(L6)$  [muestra MT-30] (2,7 ml de disolución de tolueno a una concentración de 5 mg/ml;  $3 \times 10^{-5}$  mol, igual a aproximadamente 13,44 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 12 y tri-iso-butil-aluminio (TIBA) (3 ml de una disolución de tolueno a una concentración de 0,056 g/ml;  $8,4 \times 10^{-4}$  mol, igual a aproximadamente 167 mg): el conjunto se mantuvo, con agitación, a temperatura ambiente, durante 10 minutos, y la disolución obtenida se añadió completamente a dicho primer tubo de ensayo. El conjunto se mantuvo, con agitación magnética a 20°C, durante 4 horas. La polimerización se interrumpió posteriormente añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente añadiendo 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), para obtener 1,15 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-trans del 99%: otras características del proceso y del polibutadieno obtenido se muestran en la Tabla 1.

La Fig. 6(e) muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno obtenido.

La Fig. 14 muestra el diagrama de GPC del polibutadieno obtenido.

#### EJEMPLO 22 (G1120)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron, en frío (-20°C), 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente, se añadieron 4,65 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a 20°C. Posteriormente, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (15,75 ml;  $2,5 \times 10^{-2}$  mol, igual a aproximadamente 1,45 g) seguido del complejo  $ZrCl_3(L4)$  [muestra MT-56] (4,6 ml de disolución de tolueno a una concentración de 5 mg/ml;  $5 \times 10^{-5}$  mol, igual a aproximadamente 23 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 14. El conjunto se mantuvo, con agitación magnética, a 20°C, durante 6 horas. La polimerización se interrumpió posteriormente añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente añadiendo 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), para obtener 0,55 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-trans del 95%: en la Tabla 1 se muestran otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Fig. 15 muestra el diagrama de GPC del polibutadieno obtenido.

#### EJEMPLO 23 (G1121)

En un tubo de ensayo de 25 ml se condensaron, en frío (-20°C), 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g. Posteriormente, se añadieron 2,15 ml de tolueno y la temperatura de la disolución así obtenida se llevó a

- 5 20°C. Posteriormente, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una disolución de tolueno (15,75 ml;  $2,5 \times 10^{-2}$  mol, igual a aproximadamente 1,45 g) seguido del complejo  $\text{ZrCl}_2(\text{L}5)_2$  [muestra MT-81] (5,3 ml de una disolución de tolueno a una concentración de 5 mg/ml;  $5 \times 10^{-5}$  mol, igual a aproximadamente 26,4 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 15. El conjunto se mantuvo, con agitación magnética, a 20°C, durante 5 horas. La polimerización se interrumpió posteriormente añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas pocas gotas de ácido clorhídrico. El polímero obtenido se coaguló posteriormente añadiendo 40 ml de una disolución de metanol que contenía un 4% del antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), para obtener 1,36 g de polibutadieno que tenía un contenido de unidades 1,4-trans del 95%: en la Tabla 1 se muestran otras características del proceso y del polibutadieno obtenido.

La Fig. 16 muestra el diagrama de GPC del polibutadieno obtenido.

- 10 La Fig. 11 muestra el diagrama de DSC del polibutadieno obtenido.

Tabla 1

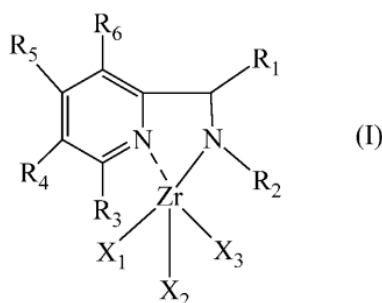
Polimerización de 1,3-butadieno usando sistemas catalíticos que comprenden complejos de zirconio

| Ejemplo | Tiempo<br>(min) | Rendimiento<br>(g) | Conversión<br>(%) | 1,4-trans<br>(%) | $M_w$<br>(g x mol <sup>-1</sup> ) | $M_w/M_n$ | $T_m^{(a)}$<br>(°C) | $T_c^{(b)}$<br>(°C) |
|---------|-----------------|--------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------|---------------------|
| 16      | 6               | 0,97               | 69,3              | 96               | 465500                            | 2,8       | 119,9               | 103,8               |
| 17      | 7               | 0,63               | 45,0              | 95               | 347710                            | 3,3       | 118,6               | 101,3               |
| 18      | 2               | 1,24               | 88,6              | 99               | 597200                            | 1,9       | 134,8               | 116,5               |
| 19      | 4               | 0,84               | 60,0              | 99               | 752000                            | 2,0       | 137,2               | 118,1               |
| 20      | 7               | 0,68               | 48,6              | 95               | 580500                            | 2,6       | 133,9               | 116,1               |
| 21      | 4               | 1,15               | 82,1              | 99               | 816500                            | 2,0       | 139,1               | 120,3               |
| 22      | 6               | 0,55               | 39,3              | 95               | 1273591                           | 1,6       | 124,7               | 109,2               |
| 23      | 5               | 1,36               | 97,1              | 94               | 1950000                           | 1,6       | 120,8               | 103,1               |

(a): punto de fusión;  
(b): temperatura de cristalización.

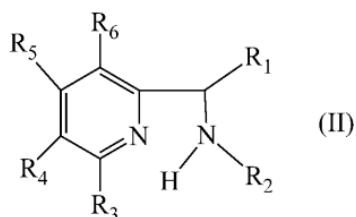
## REIVINDICACIONES

1. Complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I):



en la que:

- 5
- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, como metilo, grupos arilo opcionalmente sustituidos, como fenilo o fenilo sustituido con uno o más grupos metilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo; preferiblemente R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o un metilo y R<sub>2</sub> un fenilo, o un fenilo sustituido con uno o más grupos metilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo;
  - R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, iguales entre sí, representan un átomo de hidrógeno;
- 10
- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo; o uno de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> representa un grupo que tiene la fórmula general (II):



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub>, tienen los mismos significados descritos anteriormente.

2. Complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) según la reivindicación 1, en el que:

- 15
- R<sub>1</sub> es un átomo de hidrógeno o un metilo y R<sub>2</sub> es fenilo, o un fenilo sustituido con uno o más grupos metilo, *iso*-propilo, *terc*-butilo.

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

- (a) al menos un complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2;
- 20
- (b) al menos un co-catalizador seleccionado de compuestos orgánicos de un elemento M' diferente de carbono, seleccionándose dicho elemento M' de elementos que pertenecen a los grupos 2, 12, 13 o 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, como: boro, aluminio, zinc, magnesio, galio, estaño.

4. Sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 3, en donde dicho co-catalizador (b) se selecciona de (b<sub>1</sub>) alquilo de aluminio que tienen la fórmula general (IV):



en la que X' representa un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo, flúor; R<sub>8</sub> se selecciona de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, estando dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de silicio o germanio; y n es un número entero que oscila de 0 a 2.

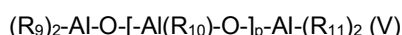
5. Sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 3, en donde dicho co-catalizador (b) se selecciona de (b<sub>2</sub>) compuestos organo-oxigenados de un elemento M' diferente de carbono que pertenece a los grupos 13 o 14 de la Tabla Periódica de los Elementos, como compuestos de aluminio, galio, estaño.
- 30

6. Sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 3, en donde dicho co-

catalizador (b) se selecciona de (b<sub>3</sub>) compuestos o mezclas de compuestos organometálicos de un elemento M' diferente de carbono capaz de reaccionar con el complejo de piridina de zirconio que tiene la fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2, extrayendo de este un sustituyente X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> o X<sub>3</sub> con enlace σ para formar, por un lado, al menos un compuesto neutro y, por otro lado, un compuesto iónico que consiste en un catión que contiene el metal (Zr) coordinado por el ligando, y un anión orgánico que no es de coordinación que contiene el metal M', cuya carga negativa está deslocalizada sobre una estructura multicéntrica.

7. Sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 4, en donde dichos alquilo de aluminio (b<sub>1</sub>) que tienen la fórmula general (IV) son tri-etil-aluminio, tri-*iso*-butil aluminio (TIBA), hidruro de di-*iso*-butil aluminio (DIBAH).

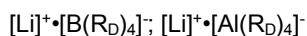
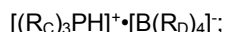
8. Sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 5, en donde dichos compuestos organo-oxigenados (b<sub>2</sub>) se seleccionan de aluminóxanos que tienen la fórmula general (V):



en la que R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub>, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, 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.

9. Sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 8, en el que dicho compuesto organo-oxigenado (b<sub>2</sub>) es metilaluminóxano (MAO) tal cual o en forma seca (MAO-seco).

10. Sistema catalítico para la (co)polimerización de dienos conjugados según la reivindicación 6, en donde dichos compuestos y/o mezclas de compuestos (b<sub>3</sub>) se seleccionan de compuestos orgánicos de aluminio y especialmente de boro, tal como, aquellos representados por las siguientes fórmulas generales:



en las que w es un número entero que oscila de 0 a 3, cada grupo R<sub>C</sub> representa independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cada grupo R<sub>D</sub> representa independientemente un grupo arilo parcial o totalmente fluorado que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, P representa un radical pirrol opcionalmente sustituido.

11. El proceso de (co)polimerización de dienos conjugados caracterizado por el uso del sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10.

12. El proceso de polimerización de 1,3-butadieno, caracterizado por el uso del sistema catalítico según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10.

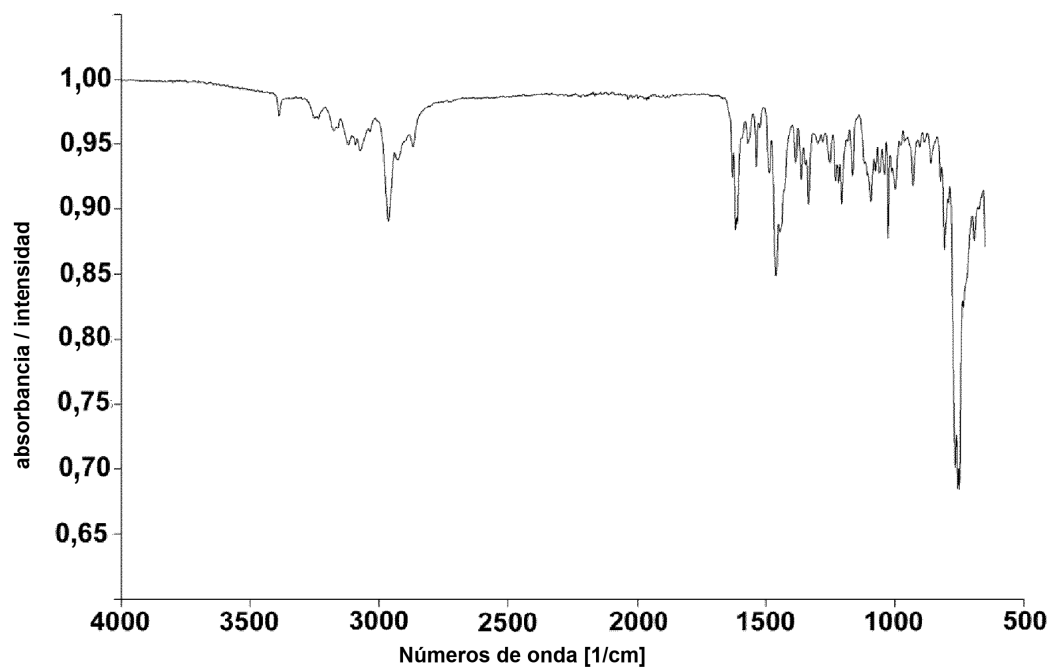


Fig. 1

Espectro de FTIR-ATR del complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L1})$  [muestra BM2-199] (Ejemplo 8)

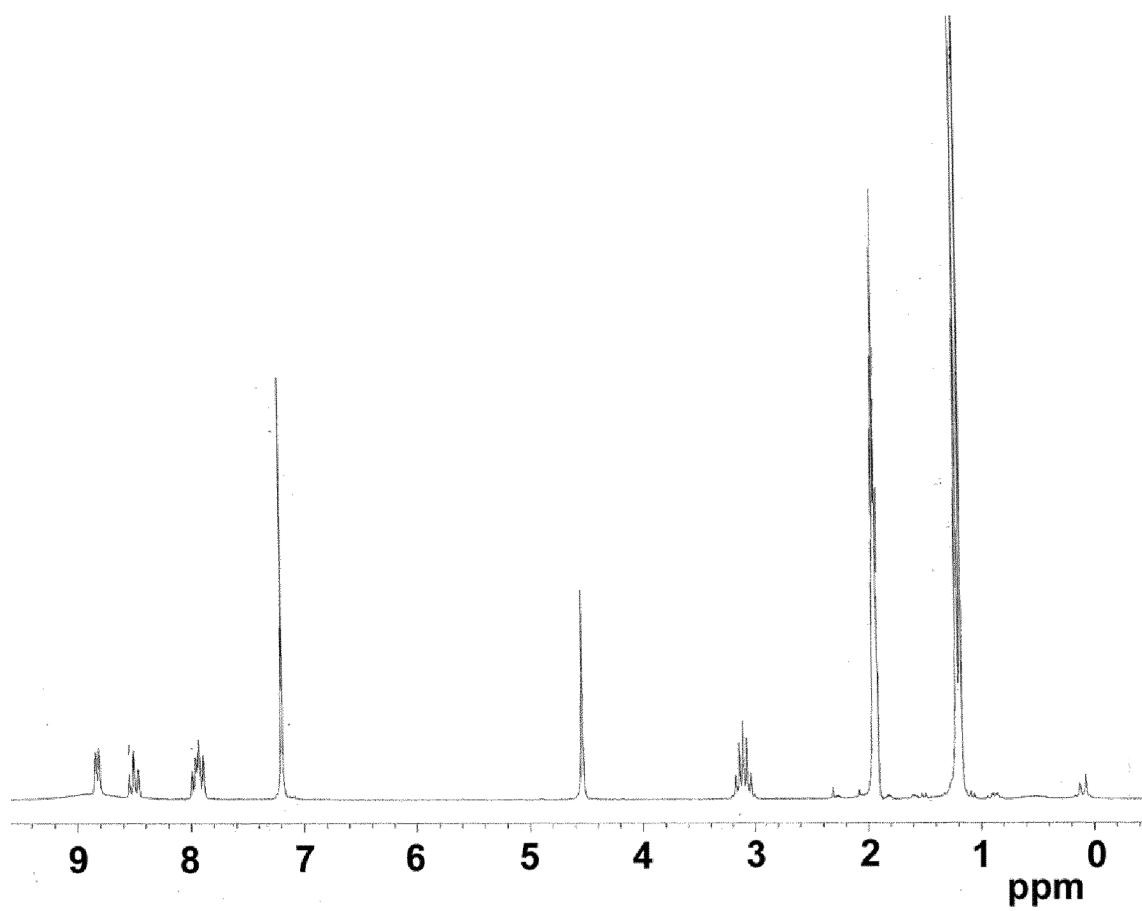


Fig. 2

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L1})$  [muestra BM2-199] (Ejemplo 8)



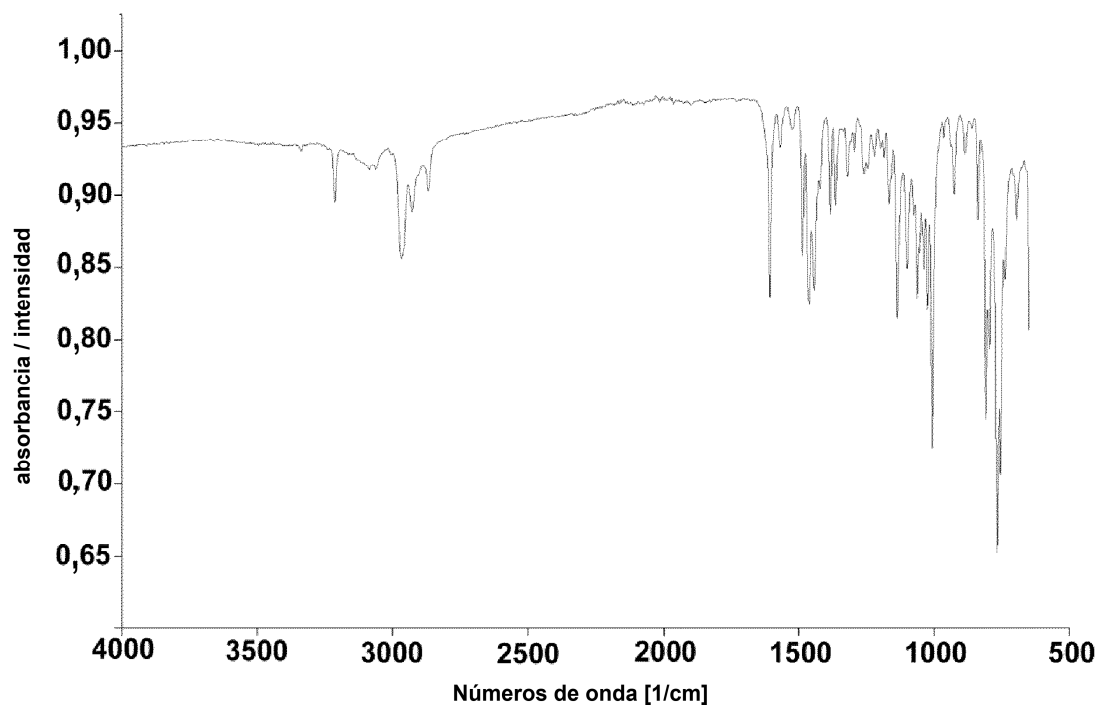


Fig. 3

Espectro de FTIR-ATR del complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L2})$  [muestra BM2-207] (Ejemplo 9)

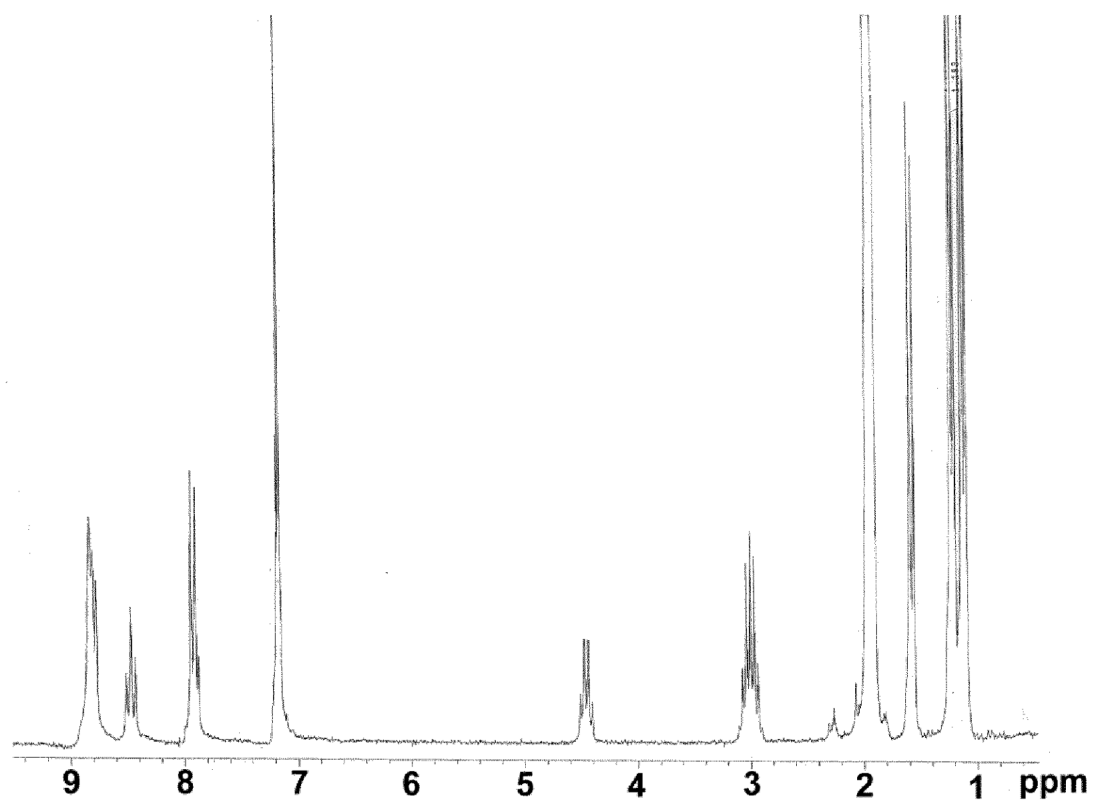


Fig. 4

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L2})$  [muestra BM2-207] (Ejemplo 9)

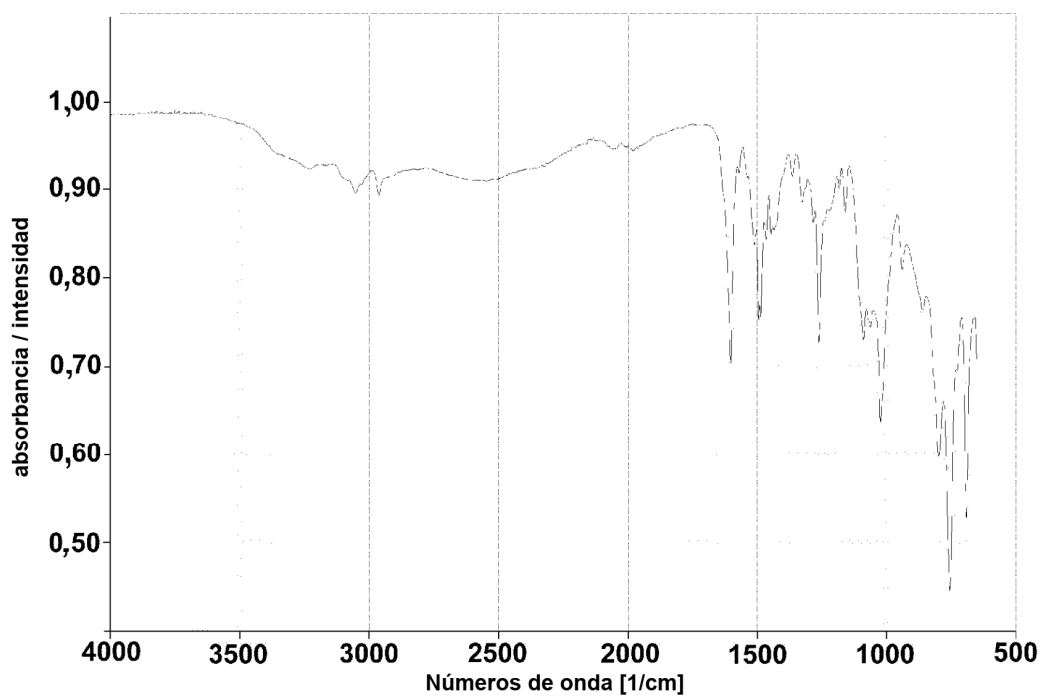


Fig. 5

Espectro de FTIR-ATR del complejo  $\text{ZrCl}_3(\text{L5})$  [muestra MT-4] (Ejemplo 11)

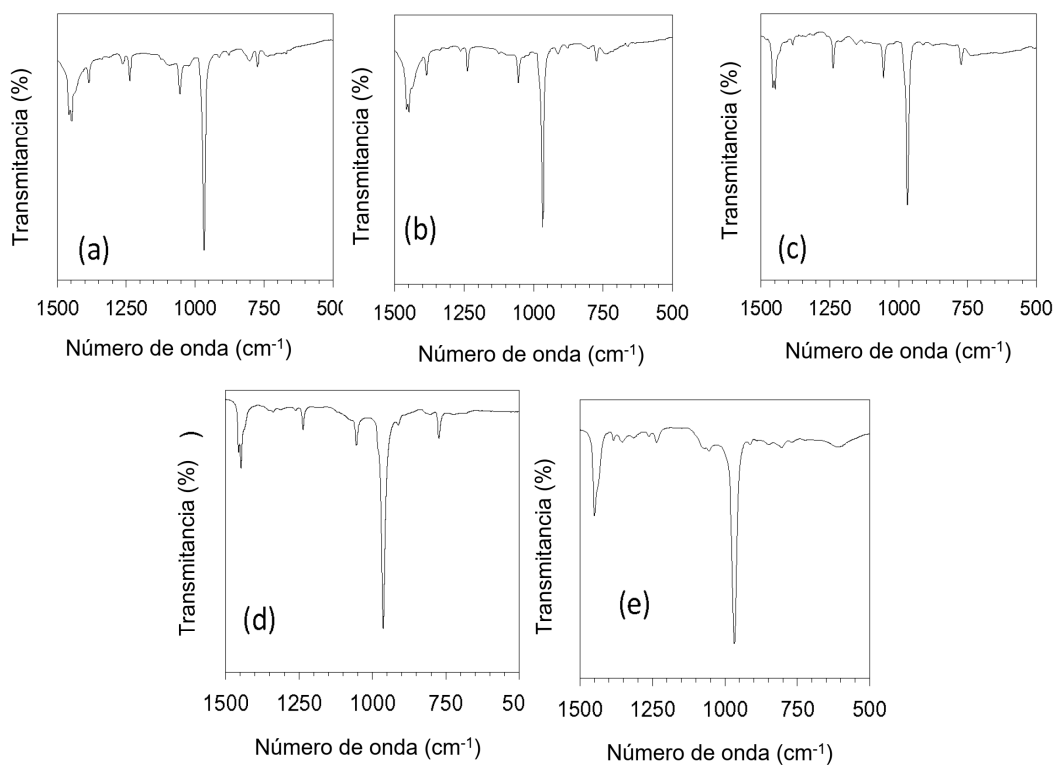


Fig. 6

Espectros de FT-IR de los polibutadienos enumerados en la Tabla 1: (a) GL957 ( Ejemplo 16);  
 (b) GL959 (Ejemplo 17); (c) MM20 (Ejemplo 18); (d) G1125 (Ejemplo 19); (e) MM21  
 (Ejemplo 21)

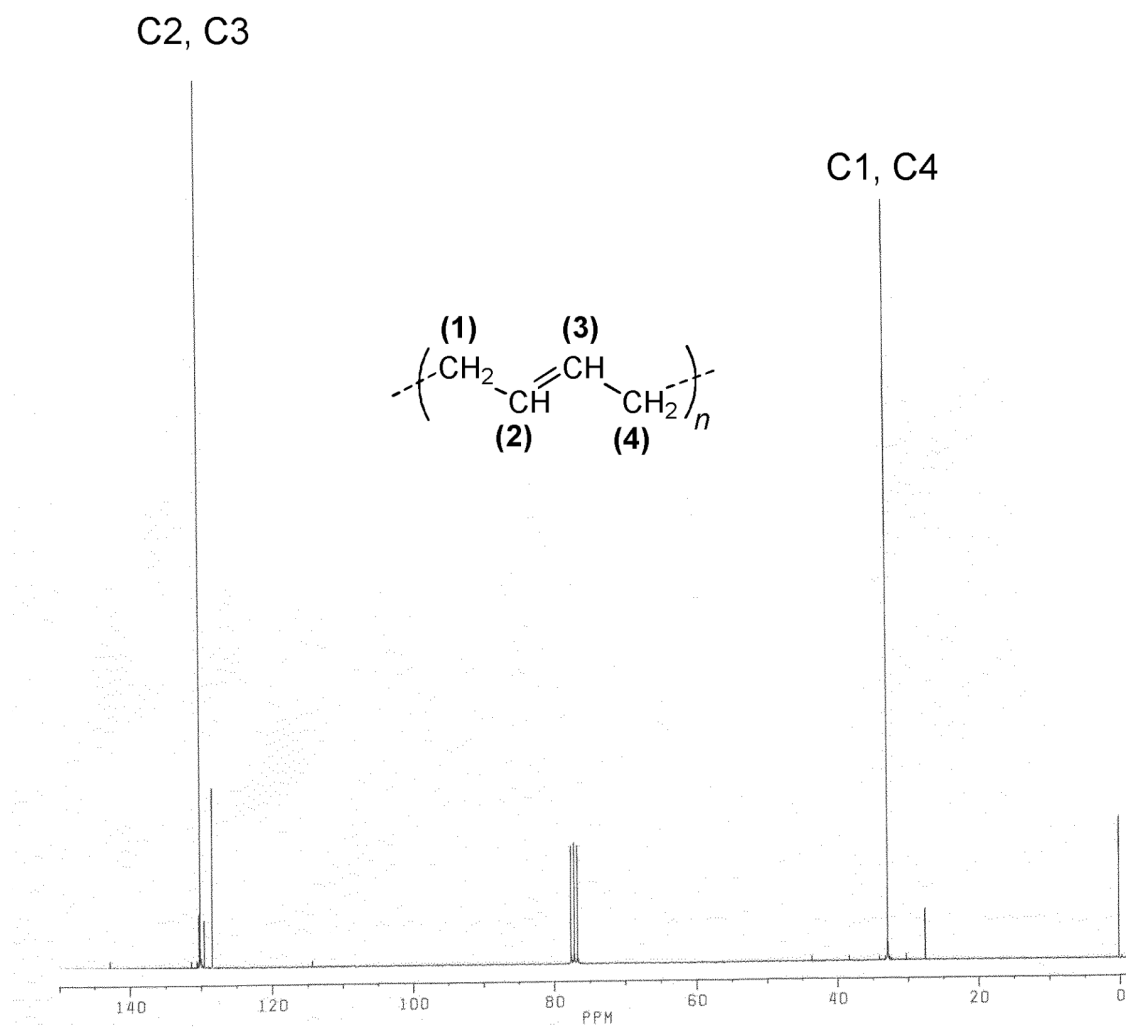


Fig. 7

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del polibutadieno GL959 (Ejemplo 17)

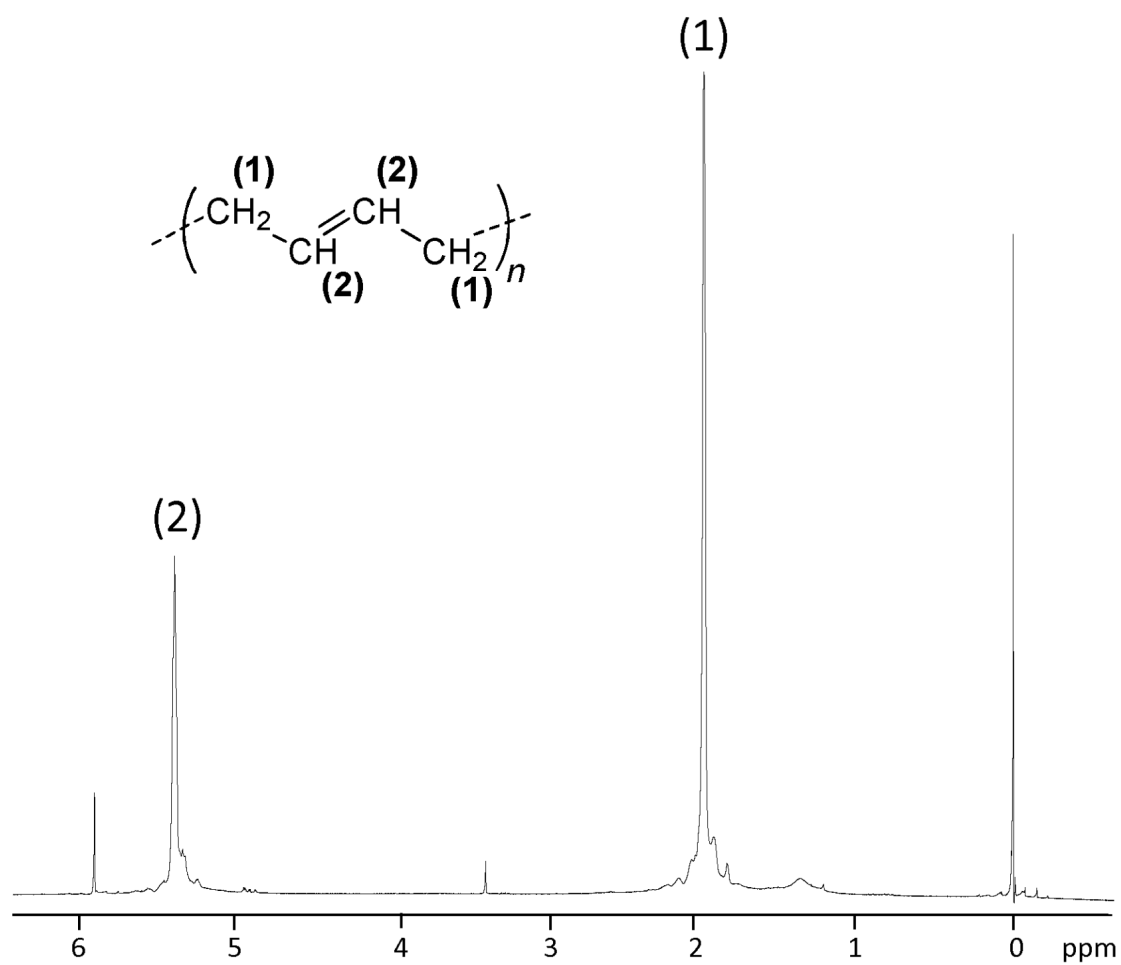


Fig. 8

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del polibutadieno MM20 (Ejemplo 18)

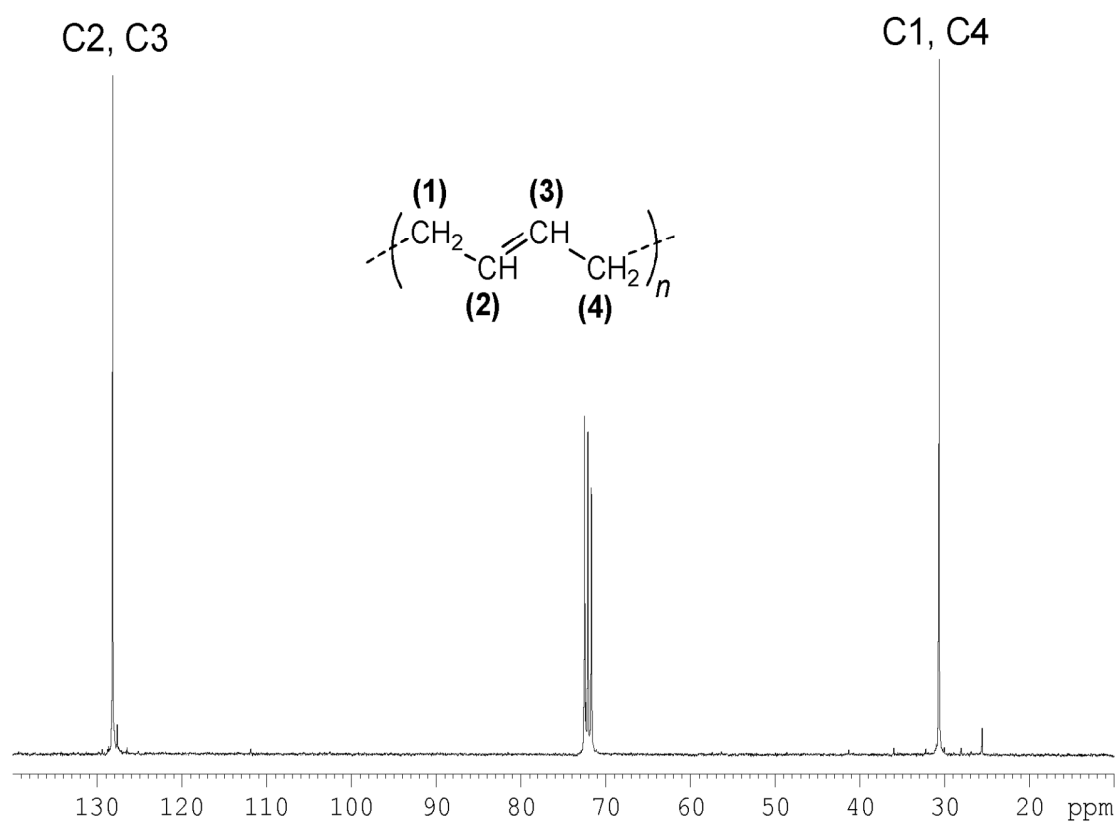


Fig. 9

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del polibutadieno MM20 (Ejemplo 18)

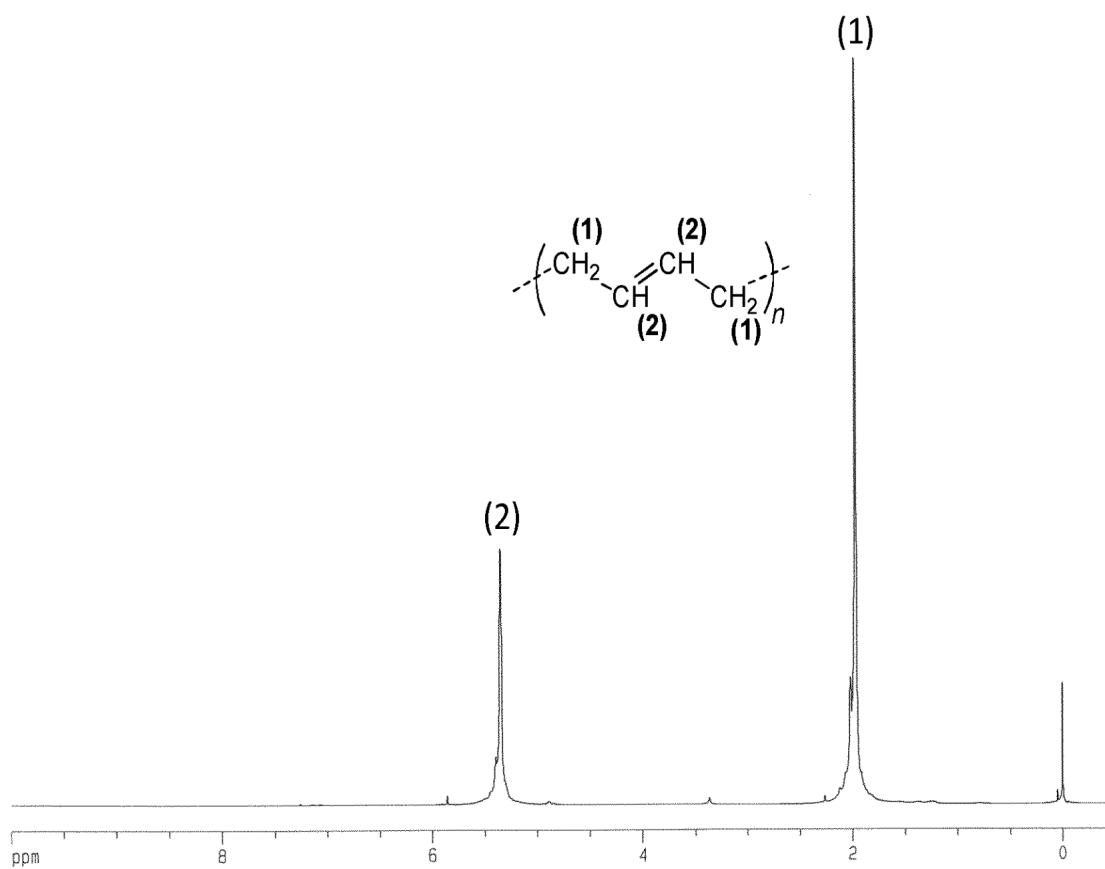


Fig. 10

Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del polibutadieno G1112 (Ejemplo 20)



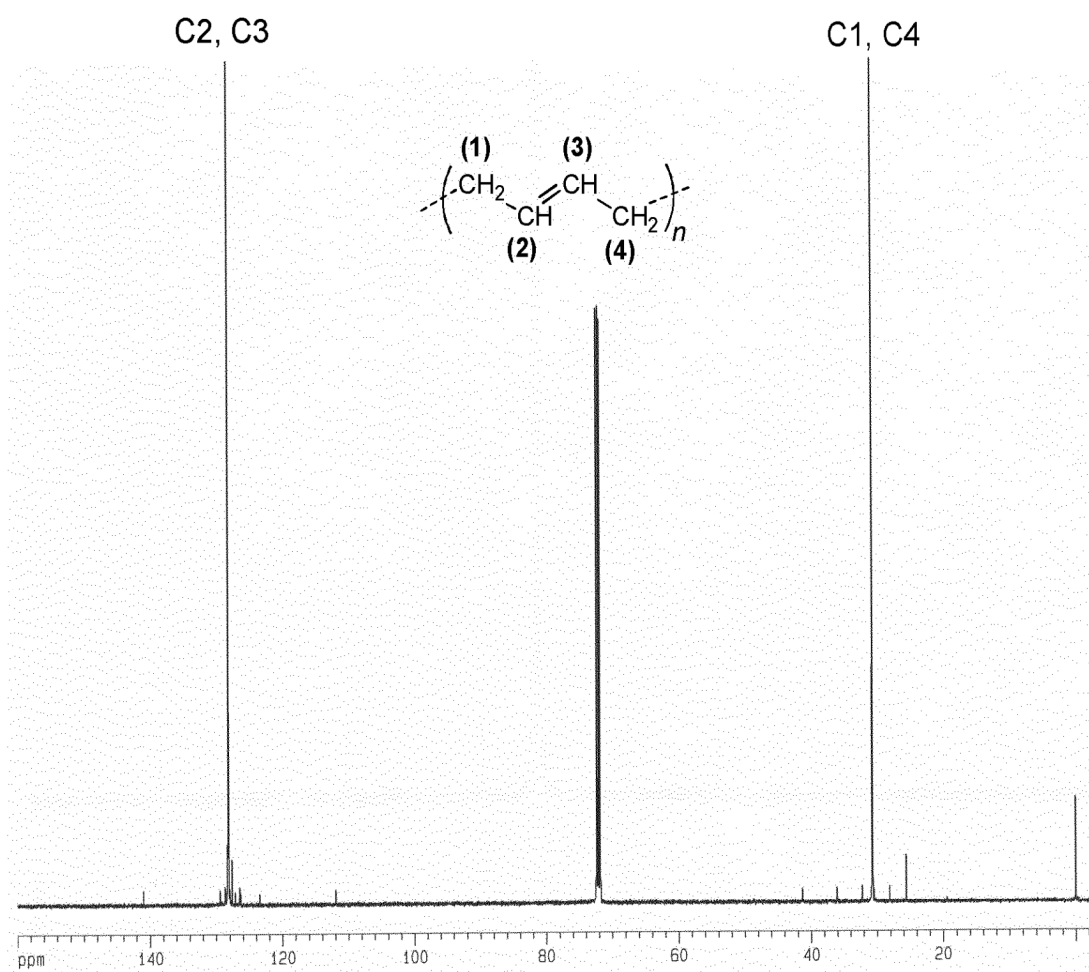


Fig. 11

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del polibutadieno G1112 (Ejemplo 20)

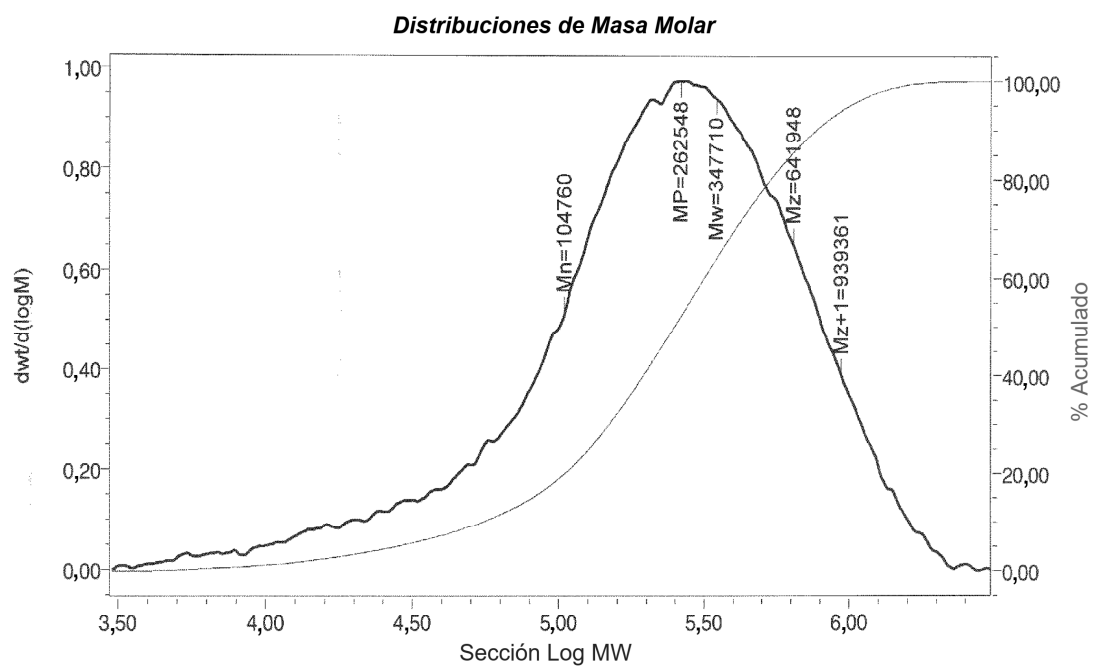


Fig. 12

Diagrama de GPC para el polibutadieno GL959 (Ejemplo 17)

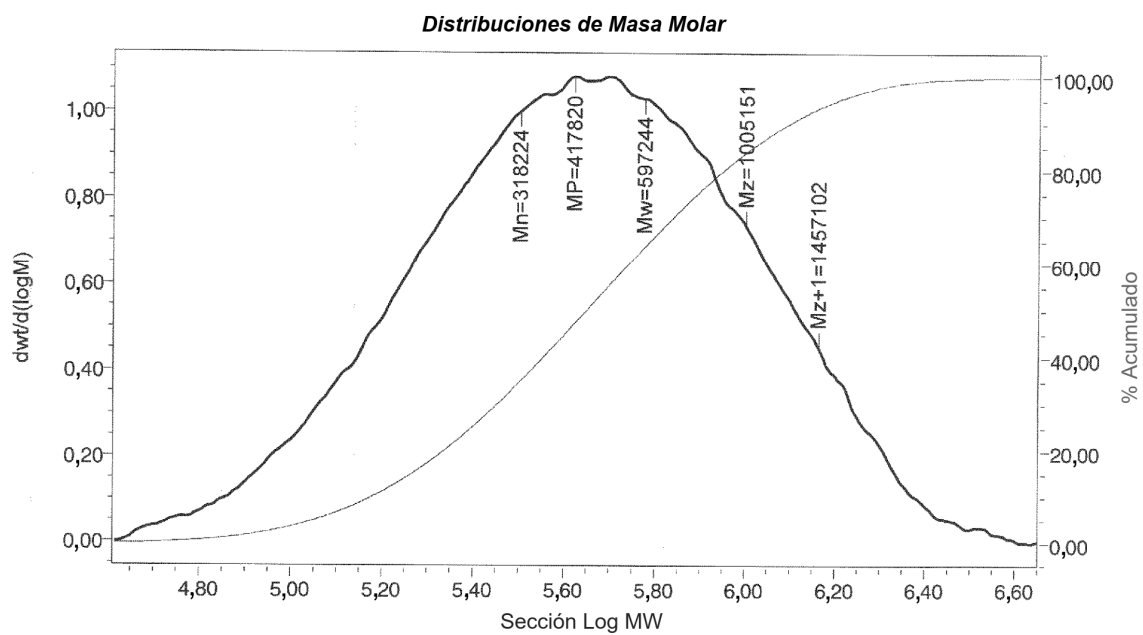


Fig. 13

Diagrama de GPC del polibutadieno MM20 (Ejemplo 18)

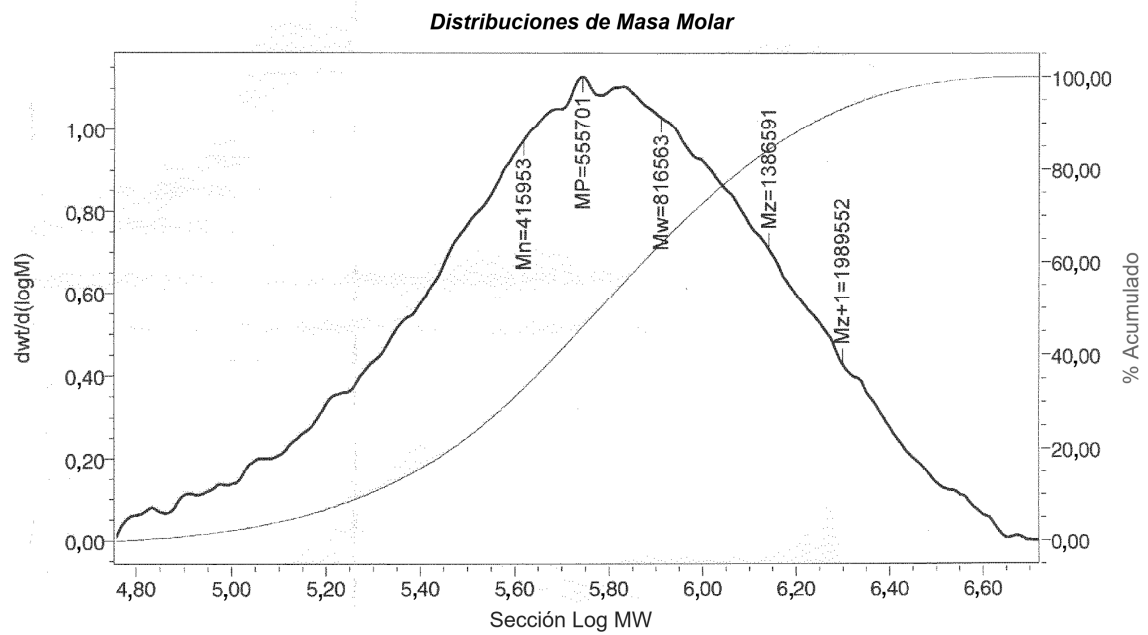


Fig. 14

Diagrama de GPC del polibutadieno MM21 (Ejemplo 21)

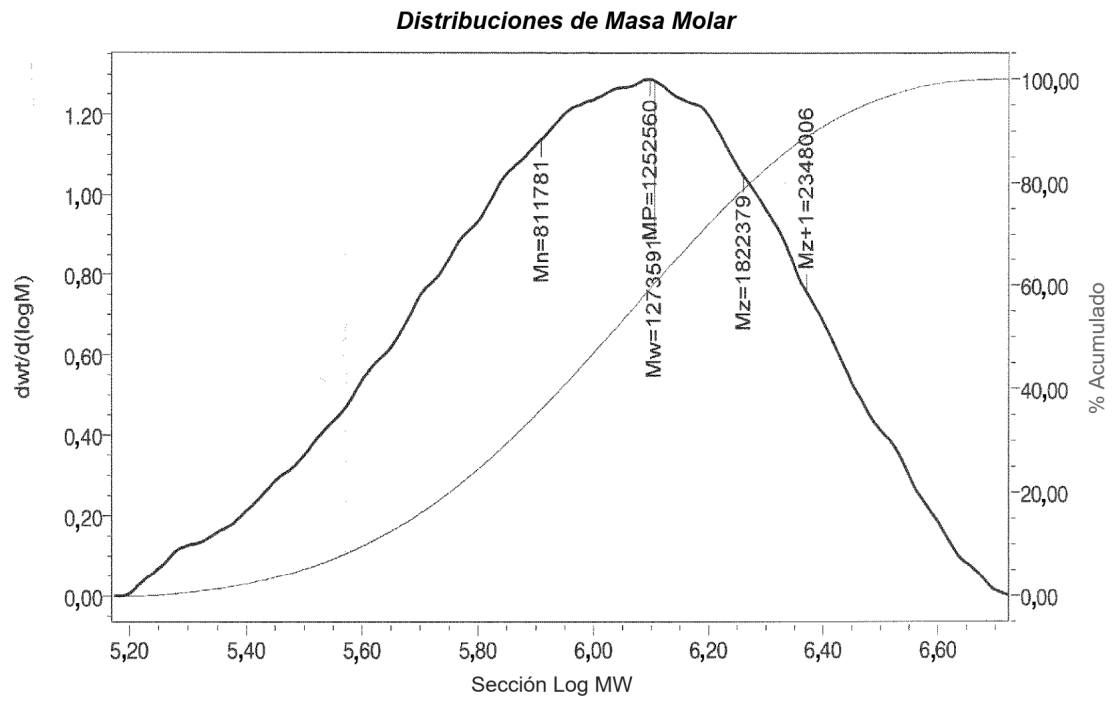


Fig. 15

Diagrama de GPC del polibutadieno G1120 (Ejemplo 22)

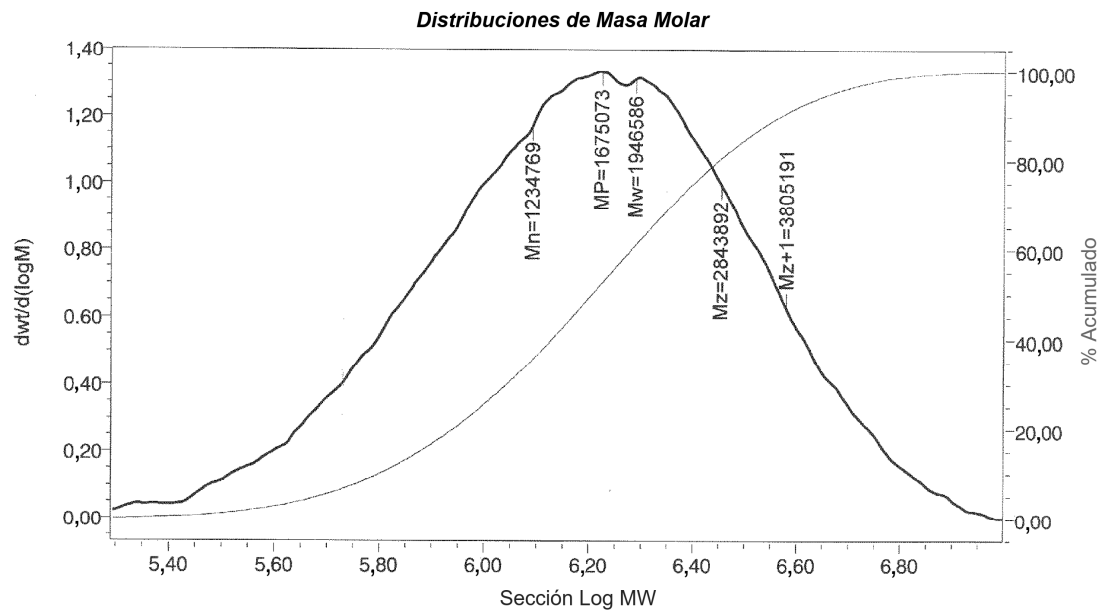


Fig. 16

Diagrama de GPC del polibutadieno G1121 (Ejemplo 23)

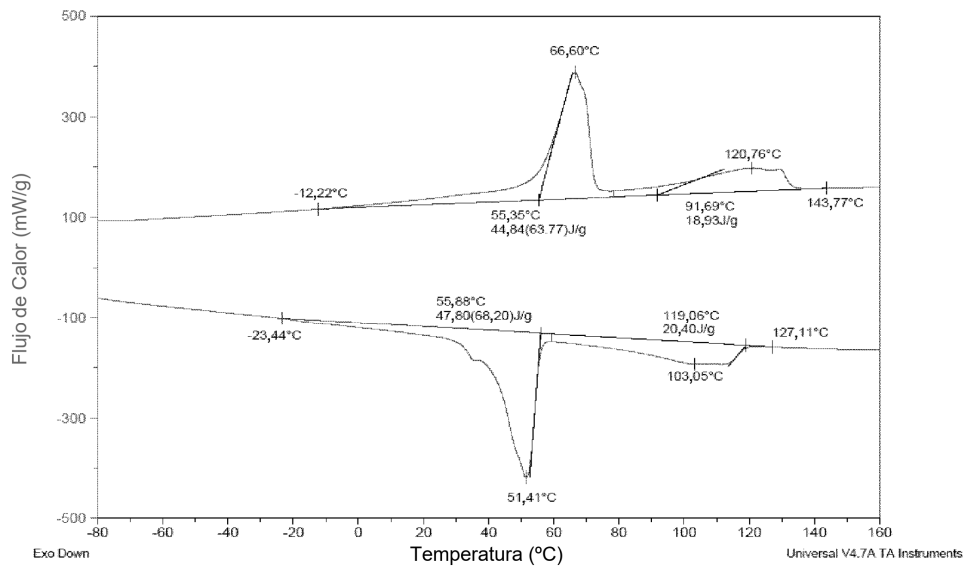


Fig. 17

Diagrama de DSC del polibutadieno G1121 (Ejemplo 23)

(Pico de fusión a 120,8°C y pico de cristalización a 103,1°C; los picos a 66,60°C y a 51,41°C se refieren a transiciones de fase sólido/sólido, típicas de un polibutadieno que tiene estructura 1,4-trans

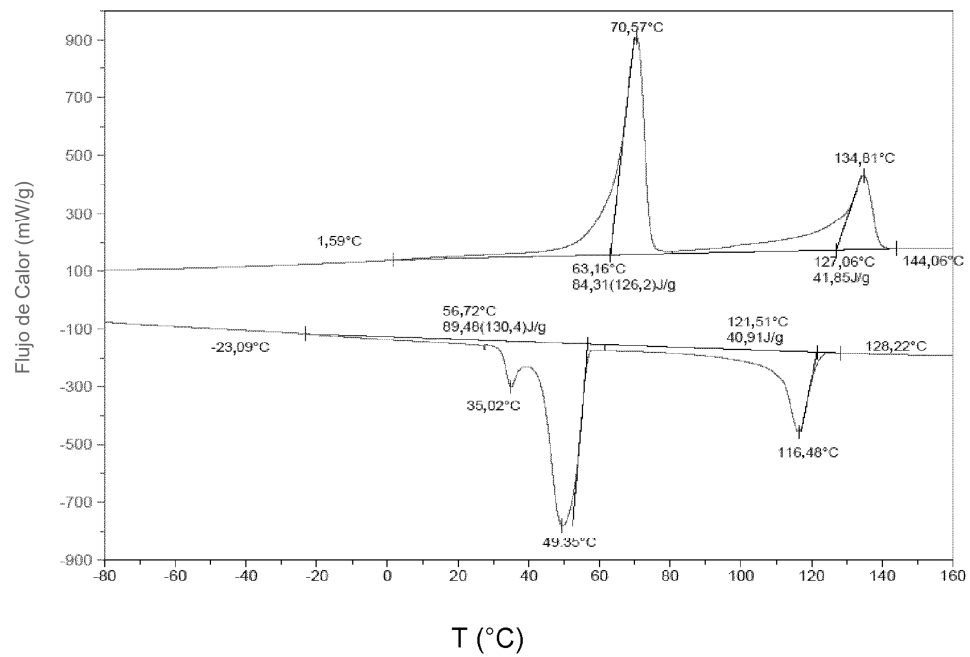


Fig. 18

Diagrama de DSC del polibutadieno MM20 (Ejemplo 18)

(Pico de fusión a 134,8°C y pico de cristalización a 116,5°C; los picos a 70,57°C y a 49,35°C se refieren a transiciones de fase sólido/sólido, típicas de un polibutadieno que tiene estructura 1,4-trans