

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 308**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/68** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 10/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2015 PCT/EP2015/081106**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16102639**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2015 E 15817857 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3237463**

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

30 Prioridad:

**23.12.2014 IT MI20142219**

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

**17.06.2020**

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:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 767 308 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 vanadio oxo-nitrogenado, sistema catalítico que comprende dicho complejo de vanadio oxo-nitrogenado y proceso para (co)polimerizar dienos conjugados

La presente invención se refiere a un complejo de vanadio oxonitrogenado.

Más en particular, la presente invención se refiere a un complejo de vanadio oxonitrogenado y al uso del mismo en un sistema catalítico para (co)polimerizar dienos conjugados.

La presente invención también se refiere a un sistema catalítico para (co)polimerizar dienos conjugados que comprenden dicho complejo de vanadio oxonitrogenado.

Así mismo, la presente invención se refiere a un proceso para (co)polimerizar dienos conjugados, en particular a un proceso para polimerizar 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado por que utiliza dicho sistema catalítico.

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

Dicha (co)polimerización estereoespecífica puede producir polímeros que tienen diversas estructuras, 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.

Durante algún tiempo, han sido conocidos sistemas catalíticos basados en vanadio en el campo de la (co)polimerización de dienos conjugados por su capacidad de producir (co)polímeros de dieno con una estructura 1,4-trans, y son de lejos los sistemas más importantes para producir 1,4-trans polibutadieno 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, págs. 53-108.

Los sistemas catalíticos heterogéneos obtenidos combinando haluros de vanadio [por ejemplo, cloruro de vanadio (III) ( $VCl_3$ ), cloruro de vanadio (IV) ( $VCl_4$ )] con alquilaluminios [por ejemplo, trietilaluminio ( $AlEt_3$ ), cloruro de dietilaluminio ( $AlEt_2Cl$ )], producen un 1,4-trans polibutadieno (contenido de unidad 1,4-trans del 97 %-100 %) que es cristalino, tiene un alto meso molecular y un punto de fusión ( $T_f$ ) de aproximadamente 145 °C. Pueden encontrarse detalles adicionales relacionados con dichos sistemas catalíticos, por ejemplo, en: Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1958), vol. 40, p. 362 y "Chemical Abstracts" (1959), vol. 53, p. 195; Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), vol. 41, p. 116 y "Chemical Abstracts" (1959), vol. 53, p. 15619.

Un polibutadieno con un alto contenido de unidad 1,4-trans, pero con un peso molecular inferior, puede prepararse usando sistemas catalíticos homogéneos, tales como, por ejemplo, cloruro de vanadio(III) (tris-tetrahydrofurano)/cloruro de dietilaluminio ( $VCl_3(THF)_3/AlEt_2Cl$ ), (tris-acetilacetato) de vanadio(III)/cloruro de dietilaluminio [ $V(acac)_3/AlEt_2Cl$ ] y (tris-acetilacetato) de vanadio(III)/metilaluminóxano [ $V(acac)_3/MAO$ ]. Pueden encontrarse detalles adicionales relacionados con dichos sistemas catalíticos, por ejemplo, en: Natta G. et al., "Atti Accademia Nazionale dei Lincei - Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali" (1961), vol. 31(5), p. 189 y "Chemical Abstracts" (1962), vol. 57, p. 4848; Porri L. et al., "Die Makromolekulare Chemie" (1963), vol. 61(1), págs. 90-103; Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1991), vol. 32, págs. 514-517; Ricci G. et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2007), vol. 45(20), págs. 4635-4646.

Algunos de los sistemas catalíticos homogéneos indicados anteriormente, por ejemplo (tris-acetilacetato) de vanadio(III)/trietilaluminio [ $V(acac)_3/AlEt_3$ ], son de cierto interés para la producción de 1,2-polibutadieno, como se describe, por ejemplo, en Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), vol. 41, p. 526 y "Chemical Abstracts" (1960), vol. 54, p. 1258.

Los sistemas catalíticos obtenidos combinando derivados de ciclopentadienilo de vanadio, tales como, por ejemplo, bis(ciclopentadienil)clorovanadio/metilaluminóxano ( $VCp_2Cl/MAO$ ) y ciclopentadieniltricloro(tris-trietilfosfina)vanadio(IV)/metilaluminóxano [ $VCpCl_3(PEt_3)_3/MAO$ ], son capaces de producir un polibutadieno con una estructura predominantemente 1,4-cis (contenido de unidad 1,4-cis de aproximadamente 85 %). Pueden encontrarse detalles adicionales relacionados con dichos sistemas catalíticos, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Polymer" (1996), vol. 37(2), págs. 363-365; Porri L. et al., "Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization" (1999), Kaminsky W. ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, págs. 519-530.

También se sabe que los sistemas catalíticos basados en vanadio también son activos en la polimerización de isopreno. En particular, el sistema catalítico de aluminotrietilalquilo/cloruro de vanadio(III) ( $AlR_3NCl_3$  en el que R = metilo, etilo, propilo, butilo, preferiblemente etilo), produce poliisopreno con un alto contenido de unidad 1,4-trans, aunque el nivel de actividad es bastante bajo. Preferiblemente, dicha polimerización se realiza usando una proporción molar de Al/N que varía preferiblemente de 3 a 6, en presencia de un disolvente alifático (por ejemplo, *n*-heptano), a una temperatura relativamente baja, que varía preferiblemente de 20 °C a 50 °C.

También se conocen de la bibliografía complejos de metales con  $\beta$ -cetoiminas o  $\beta$ -cetoaminas.

5 Por ejemplo, Martin D. F. et al., en "Journal of the American Chemical Society" (1961), vol. 83, págs. 73-75, informan sobre la síntesis y caracterización de complejos de  $\beta$ -cetoimina de metales divalentes, tales como, por ejemplo, cobre, berilio, níquel, cobalto, cinc, manganeso. Collman et al., en "Inorganic Syntheses" (1966), vol. 8, págs. 149-153, informan sobre la síntesis y caracterización de tris(4-*p*-toluidino-3-penten-2-onato)cromo(III).

10 Chen H.-Y. et al., en "Journal of Molecular Catalysis A: Chemica" (2011), vol. 339, págs. 61-71, informan sobre la síntesis y caracterización de complejos de  $\beta$ -cetoimina de cinc, así como del uso de los mismos en la polimerización, en particular en "polimerización de apertura de anillo" (ROP), de láctidos.

A partir de la bibliografía también se conocen complejos de vanadio con ligandos de imida, imina,  $\beta$ -cetoamina o cetoimina.

15 Nomura K. et al., en "Inorganic Chemistry" (2013), vol. 52, págs. 2607-2614, informan sobre la síntesis y análisis estructural de complejos de imida de anilido-cetometiliminas que contienen vanadio(V) como ligando, así como del efecto de dichos ligandos en la dimerización de etileno.

20 Igarashi A. et al., en "Catalyst" (2013), vol. 3, págs. 148-156, informan sobre la polimerización de etileno usando sistemas catalíticos que comprenden complejos de imino de vanadio(V) que contienen (anilido)-metilpiridinas o (anilido)-metilquinolinas como ligandos y alquilaluminios halogenados.

25 Igarashi A. et al., en "Organometallics" (2012), vol. 31(9), págs. 3575-3581, informan sobre la dimerización/polimerización de etileno catalizada por complejos de adamantilimido de vanadio(V) que contienen (2-anilidometil)piridinas como ligandos, así como sobre los diversos factores que tienen un impacto sobre la reactividad de etileno.

30 Zhang S. et al., en "Journal of the American Chemical Society" (2010), vol. 132(13), págs. 4960-4965, informan sobre la dimerización de etileno catalizada por complejos de imido de vanadio(V) que contienen (2-anilidometil)piridinas como ligandos, así como sobre el efecto de dichos ligandos en relación con la actividad y selectividad de dichos complejos.

35 Zhang S. et al., en "Organometallics" (2009), vol. 28, págs. 5925-5933, informan sobre la síntesis de complejos de arilimido de vanadio que contienen (2-anilidometil)piridinas como ligandos y sobre el uso de los mismos como precursores de catalizador para polimerizar olefinas.

40 Röhrscheid F. et al., en "Inorganic Chemistry" (1967), vol. 6, n.º 9, págs. 1607-1613, informan sobre estudios de resonancia nuclear relacionados con complejos de tris( $\beta$ -cetoamina) de vanadio(III).

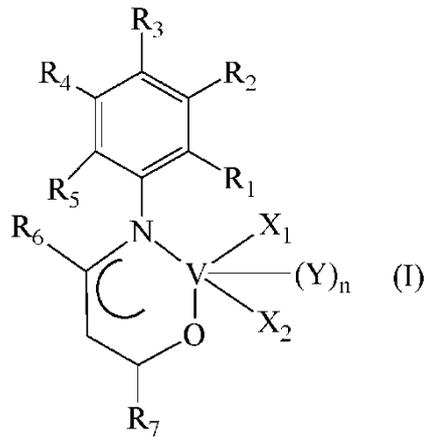
Lee J.-I. et al., en "Journal of Molecular Structure" (2009), vol. 929, págs. 207-212, informan sobre la síntesis, caracterización estructural y actividad catalítica de complejos de bidentato cetoimina de hierro(II) y vanadio(III) en la polimerización de metacrilato de metilo (MMA).

45 Puesto que los (co)polímeros de dienos conjugados, en particular polibutadieno y poliisopreno, contienen predominantemente unidades 1,4-trans y 1,4-cis, pueden usarse ventajosamente para la producción de neumáticos, en particular para bandas de rodadura, así como en la industria de la fabricación de calzado (por ejemplo, en la producción de suelas de zapatos), hay un gran interés en investigar nuevos sistemas catalíticos capaces de producir dichos (co)polímeros.

50 El Solicitante se ha planteado el problema de encontrar un nuevo complejo de vanadio oxonitrogenado utilizable en un sistema catalítico capaz de producir (co)polímeros de dieno conjugado, tales como, por ejemplo, polibutadieno lineal o ramificado o poliisopreno lineal o ramificado, que contienen predominantemente unidades 1,4-trans y 1,4-cis, es decir que tienen un contenido de unidad 1,4-trans y 1,4-cis de  $\geq 70\%$ , que varía preferiblemente del 80 % al 99 %.

55 Ahora, el Solicitante ha descubierto un nuevo complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) definida más adelante, que es capaz de producir (co)polímeros de dieno conjugado, tales como, por ejemplo, poliisopreno o polibutadieno lineal o ramificado, que contienen predominantemente unidades 1,4-trans y 1,4-cis, es decir que tienen un contenido de unidad 1,4-trans y 1,4-cis de  $\geq 70\%$ , que varía preferiblemente del 80 % al 99 %.

60 En consecuencia, la presente invención proporciona un complejo de vanadio oxonitrogenado que tiene la fórmula general (I):



en la que:

- 5 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados;
- X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>, mutuamente idénticos, representan un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo;
- 10 - Y es tetrahidrofurano (THF);
- n es 0 o 1.

A los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, a menos que se indique otra cosa, las definiciones de intervalos numéricos siempre incluyen los extremos.

- 15 A los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "que comprende" también incluye las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Se entiende que la expresión "grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>" significa grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos específicos de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>: metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *s*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, *n*-nonilo, *n*-decilo, 2-butilooctilo, 5-metilhexilo, 4-etilhexilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo.

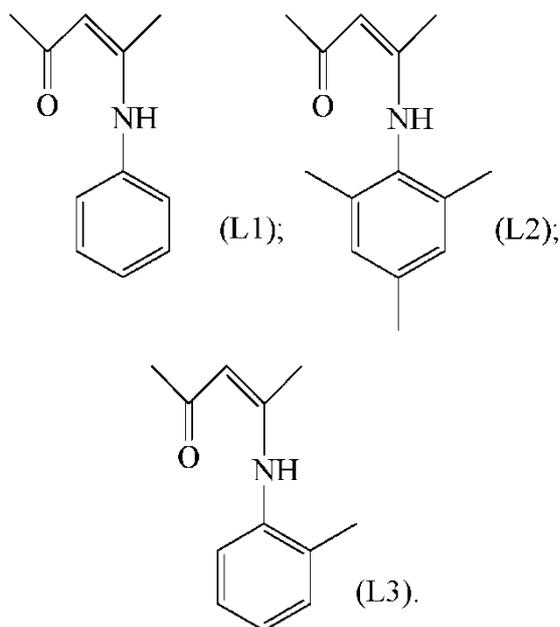
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicho complejo de vanadio oxonitrogenado que tiene la fórmula general (I):

- 25 - R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o son metilo;
- X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>, mutuamente idénticos, representan cloro;
- Y es tetrahidrofurano (THF);
- 30 - n es 0 o 1.

Debe entenderse de acuerdo con la presente invención que el complejo de vanadio oxonitrogenado que tiene la fórmula general (I) tiene cualquier forma física, tal como, por ejemplo, una forma sólida aislada y purificada, una forma solvatada con un disolvente apropiado, o que está soportado sobre sólidos orgánicos o inorgánicos adecuados, que tienen preferiblemente una forma física granular o pulverulenta.

35 El complejo de vanadio oxonitrogenado que tiene la fórmula general (I) se prepara partiendo de ligandos conocidos en la técnica.

40 Son ejemplos específicos de ligandos utilizables para el propósito de la presente invención aquellos que tienen las siguientes fórmulas (L1)-(L3):



5 Dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L3) pueden prepararse por medio de procesos conocidos en la técnica. Por ejemplo, dichos ligandos que tienen las fórmulas (L1)-(L3) pueden prepararse por medio de reacciones de condensación entre  $\beta$ -dicetonas con anilinas, en presencia de ácido fórmico en una cantidad catalítica, como se describe, por ejemplo, por Patil S. A. en "Synthetic Communications" (2013), vol. 43, Cuestión 7, págs. 2349-2364; o por reacción de compuestos de  $\beta$ -dicarbonilo con aminas, en presencia de tribromuro de indio en una cantidad catalítica, como se describe, por ejemplo, por Zhang Z.-H. en "Advanced Synthesis & Catalysis" (2006), cuestión 1-2, págs. 184-190.

15 El complejo de vanadio oxonitrogenado que tiene la fórmula general (I) puede prepararse de acuerdo con procesos conocidos en la técnica. Por ejemplo, dicho complejo de vanadio oxo-nitrogenado puede prepararse por reacción entre compuestos de vanadio que tienen la fórmula general  $V(X)_3$  en la que V es vanadio y X es un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, preferentemente cloro, como tal o complejos con éteres [por ejemplo, éter dietílico, tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano], preferiblemente complejo con tetrahidrofurano (THF), con los ligandos que tienen las fórmulas mencionadas anteriormente (L1)-(L3), en una proporción molar de ligando (L)/vanadio (V) que varía de 1 a 1,5, realizándose preferiblemente el proceso en presencia de al menos un disolvente que puede seleccionarse, por ejemplo, entre: disolventes clorados (por ejemplo, cloruro de metileno), disolventes de éter [por ejemplo, tetrahidrofurano (THF)], disolventes de alcohol (por ejemplo, butanol), disolventes de hidrocarburo (por ejemplo, tolueno) o mezclas de los mismos, a temperatura ambiente o por encima. El complejo de vanadio oxo-nitrogenado resultante puede recuperarse a continuación por medio de métodos de la técnica anterior conocidos, tales como, por ejemplo, precipitación por medio de un no disolvente (por ejemplo, pentano, hexano), seguido de separación por medio de filtración o decantación y posterior disolución opcional en un disolvente apropiado, seguido de cristalización a baja temperatura.

30 A los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, se entiende que la frase "temperatura ambiente" significa una temperatura que varía de 20 °C a 25 °C.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención también se refiere a un sistema catalítico para (co)polimerizar dienos conjugados que comprenden dicho complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I).

35 En consecuencia, la presente invención también proporciona un sistema catalítico para (co)polimerizar dienos conjugados que comprenden:

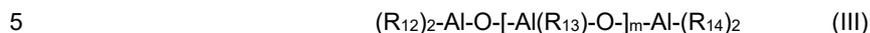
- (a) al menos un complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I);  
 (b) al menos un co-catalizador seleccionado entre derivados orgánicos de aluminio, preferiblemente entre:

40 (b<sub>1</sub>) compuestos de aluminio que tienen la fórmula general (II):

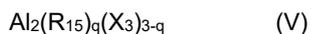


45 en la que  $R_9$  representa un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, o se selecciona entre grupos alquilo  $C_{1-20}$  lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos alquilarilo, grupos arilalquilo, grupos alcoxi;

R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos alquilarilo, grupos arilalquilo;  
(b<sub>2</sub>) aluminóxanos que tienen la fórmula general (III):



5 en la que R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno, tal como, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, flúor, o se seleccionan entre 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 m es un número entero que varía de 0 a 1000;  
10 (b<sub>3</sub>) derivados de aluminio orgánico parcialmente hidrolizados;  
(b<sub>4</sub>) halógeno alquilaluminios que tienen la fórmula general (IV) o (V):



20 en la que p es 1 o 2; q es un número entero que varía de 1 a 5; R<sub>15</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; X<sub>3</sub> representa un átomo de cloro o bromo, preferentemente, cloro; o mezclas de los mismos.

25 Son ejemplos específicos de compuestos de aluminio que tienen la fórmula general (II) que son particularmente útiles para el propósito de la presente invención: hidruro de dietilaluminio, hidruro de di-*n*-propilaluminio, hidruro de di-*n*-butilaluminio, hidruro de di-*iso*-butilaluminio (DIBAH), hidruro de difenilaluminio, hidruro de di-*p*-tolilaluminio, hidruro de dibencilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de fenil-*n*-propilaluminio, hidruro de *p*-tolilaluminio, hidruro de *p*-tolil-*n*-propilaluminio, hidruro de *p*-tolil-*iso*-propilaluminio, hidruro de benciletaluminio, hidruro de bencil-*n*-propilaluminio, hidruro de bencil-*iso*-propilaluminio, etóxido de dietilaluminio, etóxido de di-*iso*-butilaluminio, etóxido de dipropilaluminio, trimetilaluminio, trietilaluminio (TEA), tri-*n*-propilaluminio, tri-*iso*-butilaluminio (TIBA), tri-*n*-butilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, triclohexilaluminio, trioctilaluminio, trifenilaluminio, tri-*p*-tolilaluminio, tribencilaluminio, etildifenilaluminio, etildi-*p*-tolilaluminio, etildibencilaluminio, dietilfenilaluminio, dietil-*p*-tolilaluminio, dietilbencilaluminio. Se prefieren particularmente trietilaluminio (TEA), tri-*n*-propilaluminio, tri-*iso*-butilaluminio (TIBA), trihexilaluminio, hidruro de di-*iso*-butilaluminio (DIBAH), fluoruro de dietilaluminio.

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

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

45 Son ejemplos específicos de aluminóxanos que tienen la fórmula general (III) que son particularmente útiles para el propósito de la presente invención: metilaluminóxano (MAO), etilaluminóxano, *n*-butilaluminóxano, tetra-*iso*-butilaluminóxano (TIBAO), *terc*-butilaluminóxano, tetra-(2,4,4-trimetilpentil)aluminóxano, tetra-(2,3-dimetilbutil)aluminóxano (TDMBAO), tetra-(2,3,3-trimetilbutil)aluminóxano (TTMBAO). Se prefiere particularmente metilaluminóxano (MAO), como tal o en la forma "seca" (MAO seco).

50 Pueden encontrarse detalles adicionales relacionados con aluminóxanos que tienen la fórmula general (III) en la solicitud de patente internacional WO 2011/061151.

55 Los derivados orgánicos parcialmente hidrolizados de aluminio (b<sub>3</sub>), se seleccionan preferiblemente entre compuestos de aluminio que tienen la fórmula general (II) complementada con al menos un compuesto protonante, teniendo el compuesto de aluminio la fórmula general (II) y usando el compuesto protonante en una proporción molar que varía de 0,001:1 a 0,2:1. Preferiblemente, dicho compuesto protonante puede seleccionarse, por ejemplo, entre: agua; alcoholes, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, *iso*-propil alcohol, *n*-propil alcohol, *terc*-butanol, *iso*-butil alcohol, *n*-butil alcohol; alcoholes de alto peso molecular, tales como, por ejemplo, 1-decanol, 2-undecanol; ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido esteárico; o mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente agua.

60 Son ejemplos específicos de halógeno alquil aluminios que tienen la fórmula general (IV) o (V): dietilcloroaluminio (AlEt<sub>2</sub>Cl), cloruro de dimetilaluminio (AlMe<sub>2</sub>Cl), dicloruro de etilaluminio (AlEtCl<sub>2</sub>), cloruro de di-*iso*-butilaluminio [Al(*i*-Bu)<sub>2</sub>Cl], sesquicloruro de etilaluminio (Al<sub>2</sub>Et<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>), sesquicloruro de metilaluminio (Al<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>).

65 En general, la formación del sistema catalítico que comprende el complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la

fórmula general (I) y el co-catalizador (b), se realiza preferiblemente en un medio líquido inerte, más preferiblemente en un disolvente de hidrocarburo. El complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el co-catalizador (b), así como la metodología específica utilizada, pueden seleccionarse en base a las estructuras moleculares y al resultado deseado, en base a los detalles indicados de un modo similar en la bibliografía pertinente disponible para una persona experta en la materia para otros complejos de metal de transición con ligandos de diversas clases, tales como, por ejemplo, en: Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. ed., Nova Science Publisher, Inc., EUA, págs. 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), vol. 254, págs. 661-676; Ricci G. et al., "Ferrocenes: Compounds, Properties and Applications" (2011), Elisabeth S. Phillips ed., Nova Science Publisher, Inc., EUA, págs. 273-313; Ricci G. et al., "Chromium: Environmental, Medical and Material Studies" (2011), Margaret P. Salden ed., Nova Science Publisher, Inc., EUA, págs. 121-140; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar ed., Nova Science Publisher, Inc., EUA, págs. 39-81; Ricci G. et al., "Phosphorus: Properties, Health effects and Environment" (2012), Ming Yue Chen y Da-Xia Yang eds., Nova Science Publisher, Inc., EUA, págs. 53-94.

Preferiblemente, cuando se usa para formar un sistema catalítico para la (co)polimerización de acuerdo con la presente invención, el (co)catalizador (b) puede ponerse en contacto con un complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) en proporciones para que la proporción molar entre el vanadio presente en el complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el aluminio presente en el (co)catalizador (b) pueda variar de 1 a 10000, variando preferiblemente de 50 a 1000. La secuencia en la que el complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el (co)catalizador se ponen en contacto con uno u otro no es particularmente crítica.

A los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las expresiones "mol" y "proporción molar" se usan ambas con referencia a compuestos constituidos de moléculas, y con referencia a átomos e iones, por lo que no se usan los términos gramo-átomo o proporción atómica para este último, a pesar de que estos términos son científicamente más correctos.

Para el propósito de la presente invención, pueden añadirse opcionalmente otros aditivos o componentes al sistema catalítico indicado anteriormente de tal manera que se ajuste para cumplir requisitos prácticos específicos. Por lo tanto, los sistemas catalíticos resultantes deben considerarse incluidos en el alcance de la presente invención. Son aditivos y/o componentes que pueden añadirse durante la producción y/o formulación del sistema catalítico proporcionado por la presente invención, por ejemplo: disolventes inertes, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos; éteres alifáticos y/o aromáticos; aditivos de coordinación débil (por ejemplo, bases de Lewis) seleccionados, por ejemplo, entre olefinas no polimerizables; éteres estéricamente impedidos o pobres en electrones; agentes halogenantes, tales como, por ejemplo, haluros de silicio, hidrocarburos halogenados, preferiblemente clorados; o mezclas de los mismos. Dicho sistema catalítico puede prepararse, como ya se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con métodos conocidos de la técnica anterior.

Por ejemplo, dicho sistema catalítico puede prepararse por separado (preformarse) y posteriormente introducirse en el entorno de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico puede prepararse haciendo reaccionar al menos un complejo de vanadio oxo-nitrogenado (a) que tiene la fórmula general (I) con al menos un co-catalizador (b), opcionalmente en presencia de otros aditivos o componentes seleccionados entre los mencionados anteriormente, en presencia de un disolvente, tal como, por ejemplo, tolueno, heptano, a temperaturas que varían de 20 °C a 60 °C, durante un tiempo que varía de 10 segundos a 10 horas, que varía preferiblemente de 30 segundos a 5 horas.

Como alternativa, dicho sistema catalítico puede prepararse *in situ*, es decir directamente en el entorno de (co)polimerización. A este respecto, dicho sistema catalítico puede prepararse introduciendo por separado el complejo de vanadio oxo-nitrogenado (a) que tiene la fórmula general (I), el co-catalizador (b) y el dieno o dienos conjugados preseleccionados que van a (co)polimerizarse, trabajando en las condiciones en las que se realiza la (co)polimerización. En los ejemplos mostrados más adelante pueden encontrarse detalles adicionales relacionados con la producción de dicho sistema catalítico.

Para el propósito de la presente invención, los sistemas catalíticos indicados anteriormente también pueden soportarse sobre sólidos inertes, preferiblemente compuestos de óxidos de silicio y/o de aluminio, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina o aluminosilicatos. Dichos sistemas catalíticos pueden soportarse usando métodos de soporte conocidos que implican generalmente poner en contacto, en un medio líquido inerte adecuado, entre el soporte, activado opcionalmente calentando a temperaturas de más de 200 °C, y uno o ambos componentes (a) y (b) del sistema catalítico proporcionado por la presente invención. No es necesario, para los propósitos de la presente invención, para ambos componentes que van a soportarse, siendo también posible que solo el complejo de vanadio oxo-nitrogenado (a) que tiene la fórmula general (I) o el co-catalizador (b) esté presente en la superficie del soporte. En este último caso, el componente faltante de la superficie se pone posteriormente en contacto con el componente soportado en el momento que se desee para formar el catalizador activo de polimerización.

También se incluyen en el alcance de la presente invención el complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y los sistemas catalíticos basados en el mismo, que se han soportado sobre un sólido por medio de funcionalización de este último y formación de un enlace covalente entre el sólido y el complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I).

Así mismo, la presente invención se refiere a un proceso para (co)polimerizar dienos conjugados, caracterizado por que utiliza dicho sistema catalítico.

5 La cantidad del complejo de vanadio oxo-nitrogenado (a) que tiene la fórmula general (I) y de co-catalizador (b) que pueden usarse en la (co)polimerización de dienos conjugados varía dependiendo del proceso de (co)polimerización que se desee realizar. Dicha cantidad es en cualquier caso una tal que se obtiene una proporción molar entre el vanadio (V) presente en el complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) y el metal presente en el co-catalizador (b), es decir aluminio, entre los valores mencionados anteriormente. Son ejemplos específicos de dienos conjugados que pueden (co)polimerizarse usando el sistema catalítico de acuerdo con 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 prefieren 1,3-butadieno, isopreno. Los dienos conjugados (co)polimerizables indicados anteriormente pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más dienos. En este último caso, en concreto usando una mezcla de dos o más dienos, se obtendrá un copolímero.

15 De acuerdo con una realización particularmente preferida, la presente invención se refiere a un proceso para polimerizar 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado por que utiliza dicho sistema catalítico.

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

25 Como alternativa, dicha (co)polimerización puede realizarse de acuerdo con el "proceso a granel" usando el mismo dieno o dienos conjugados que va o van a (co)polimerizarse como disolvente de (co)polimerización.

30 En general, la concentración del dieno conjugado que va a (co)polimerizarse en dicho disolvente de (co)polimerización varía del 5 % en peso al 50 % en peso, variando preferiblemente del 10 % en peso al 20 % en peso, en relación al peso total de la mezcla de dieno conjugado y disolvente orgánico inerte.

35 En general, dicha (co)polimerización puede realizarse a temperaturas que varían de -70 °C a +100 °C, que varía preferiblemente de -20 °C a +80 °C.

40 Con respecto a la presión, es preferible trabajar a la presión de los componentes de la mezcla que va a (co)polimerizarse.

Dicha (co)polimerización puede realizarse tanto de un modo continuo como "por lotes".

45 Como se ha indicado anteriormente, dicho proceso hace posible obtener (co)polímeros de dienos conjugados, tales como, por ejemplo, polibutadieno lineal o ramificado o poliisopreno lineal o ramificado, que contienen predominantemente unidades 1,4-trans y 1,4-cis, es decir que tienen un contenido de unidad 1,4-trans y 1,4-cis de ≥ 70 %, que varía preferiblemente del 80 % al 99 %.

50 Más adelante se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes de la presente invención para ayudar en la comprensión de la presente invención y la implementación de la misma.

## Ejemplos

### Reactivos y materiales

55 La siguiente lista muestra los reactivos y materiales usados en los posteriores ejemplos de la invención, cualquiera de los pretratamientos opcionales y los fabricantes de los mismos:

- tricloruro de vanadio anhidro (Aldrich): grado de pureza 99,9 %, usado según está;
- 60 - cloruro de vanadio(III) (tris-tetrahidrofurano)  $[VCl_3(THF)_3]$ : preparado como se describe por Manzer L. E. et al., "Inorganic Syntheses" (1982), vol. 21, págs. 135-140;
- 2,4-pentanodiona (Aldrich): usado según está;
- anilina (Aldrich): destilada a presión reducida y almacenada en una atmósfera inerte;
- 2,4,6-trimetilanilina (Aldrich): usado según está;
- 65 - o-toluidina (Aldrich): usado según está;
- ácido fórmico (Aldrich): usado según está;

- éter etílico (Aldrich): usado según está;
- tolueno (Fluka): grado de pureza > 99,5 %, sometido a reflujo sobre sodio (Na) durante aproximadamente 8 horas, después destilado y almacenado sobre tamices moleculares en una atmósfera de nitrógeno;
- 5 - pentano (Fluka): grado de pureza > 99 %, sometido a reflujo sobre sodio/potasio (Na/K) durante aproximadamente 8 horas, después destilado y almacenado sobre tamices moleculares en una atmósfera de nitrógeno;
- hexano (Aldrich): usado según está;
- 1,3-butadieno (Air Liquide): puro,  $\geq 99,5$  %, se evaporó del recipiente antes de cada producción, se secó pasándolo a través de una columna empacutada con tamices moleculares y se condensó en el interior del reactor que se había preenfriado a  $-20$  °C;
- 10 - isopreno (Aldrich): puro,  $\geq 99$  %, sometido a reflujo sobre hidruro cálcico durante 2 horas, después destilado "trampa a trampa" y almacenado en una atmósfera de nitrógeno a  $4$  °C;
- metilaluminoxano (MAO) (solución al 10 % en peso en tolueno) (Aldrich): usado según estaba o en forma "seca" (MAO seco) obtenida retirando el trimetilaluminio libre junto con el disolvente de la solución en tolueno al vacío y secando el residuo resultante todavía al vacío;
- 15 - metanol (Carlo Erba, RPE): usado según estaba u opcionalmente secado por destilación sobre magnesio (Mg);
- ácido clorhídrico, solución acuosa al 37 % (Aldrich): usado según está;
- 1,2-diclorobenceno (Aldrich): grado de pureza 99 %, sometido a reflujo sobre hidruro cálcico ( $\text{CaH}_2$ ) durante aproximadamente 8 horas, después destilado y almacenado sobre tamices moleculares en una atmósfera de nitrógeno;
- 20 - tetracloroetileno deuterado ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) (Acros): usado según está;
- cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) (Acros): usado según está.

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

## 25 Análisis elemental

### a) Determinación de vanadio (V)

30 La cantidad en peso de vanadio (V) en los complejos de vanadio oxo-nitrogenado objeto de la presente invención se determinó poniendo una alícuota precisamente pesada, tratando en una caja seca en una corriente 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 al 40 % (HF) (Aldrich), 0,25 ml de ácido sulfúrico al 96 % ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Aldrich) y 1 ml de ácido nítrico al 70 % ( $\text{HNO}_3$ ) (Aldrich). Después, el crisol se calentó en una placa, aumentando la temperatura hasta que aparecieron vapores sulfúricos de color blanco (aproximadamente  $200$  °C). La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente ( $20$  °C -  $25$  °C), se añadió 1 ml de ácido nítrico al 70 % ( $\text{HNO}_3$ ) (Aldrich) y después se calentó de nuevo hasta que aparecieron vapores. Una vez la secuencia se había repetido dos veces, se obtuvo una solución transparente, casi incolora. Después, se añadieron en frío 1 ml de ácido nítrico al 70 % ( $\text{HNO}_3$ ) (Aldrich) y aproximadamente 15 ml de agua y la temperatura se elevó a  $80$  °C durante aproximadamente 30 minutos. La muestra preparada de este modo se diluyó con agua de pureza MilliQ a un peso precisamente pesado de aproximadamente 40 50 g, para obtener una solución sobre la cual se realizó una determinación analítica instrumental por medio de un espectrómetro Thermo Optek IRIS Advantage Duo ICP-OES (plasma con detección óptica) mediante comparación con soluciones de concentración conocida. Para este propósito, se preparó una curva de calibración en el intervalo de 0 ppm - 10 ppm para cada analito midiendo soluciones de contenido conocido obtenidas mediante dilución de peso de soluciones certificadas.

45 La solución de la muestra preparada de la manera anterior se pesó-diluyó de un modo tal para obtener concentraciones cercanas a las concentraciones referencia antes de realizar la detección espectrofotométrica. Todas las muestras se prepararon por duplicado. Los resultados se consideraron aceptables si los resultados individuales de los ensayos duplicados difirieron en no más de un 2 % con respecto al valor medio de los mismos.

### 50 b) Determinación de cloro

Para este propósito, se pesaron precisamente muestras de aproximadamente 30 mg - 50 mg de los complejos de vanadio oxo-nitrogenado objeto de la presente invención en vasos de precipitado de vidrio de 100 ml en una caja seca en una corriente de nitrógeno. Se añadieron 2 g de carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Aldrich) y, fuera de la caja seca, 50 ml de agua MilliQ. La mezcla se llevó a ebullición sobre la placa y se agitó con un agitador magnético durante aproximadamente 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar, se añadió ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Aldrich) diluido a 1/5 hasta que se obtuvo una reacción ácida y se realizó un análisis volumétrico con nitrato de plata  $0,1$  N ( $\text{AgNO}_3$ ) (Aldrich) con un titulador potenciométrico.

### 60 c) Determinación de carbono, hidrógeno y nitrógeno

Se determinaron el carbono, hidrógeno y nitrógeno en los complejos de vanadio oxo-nitrogenado proporcionados por la presente invención usando un analizador automático Carlo Erba modelo 1106.

## 65 RMN $^{13}\text{C}$ y RMN $^1\text{H}$

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

La microestructura de los polímeros se determinó analizando los espectros indicados anteriormente en base a los detalles informados en la bibliografía por Mochel, V. D., en "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), vol. 10, Cuestión 4, págs. 1009-1018, para polibutadieno, y por Sato H. et al., en "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1979), vol. 17, Cuestión 11, págs. 3551-3558, para poliisopreno.

#### Espectros de FT-IR (estado sólido, UATR)

Los espectros de FT-IR (estado sólido, UATR) se registraron por medio de un espectrofotómetro Bruker IFS 48 equipado con un accesorio ATR horizontal Thermo Spectra-Tech. La sección en la que se pusieron las muestras para el análisis es un accesorio ATR Fresnel (Shelton, CT, EUA) que utiliza cristales de selenuro de circonio ( $\text{ZnSe}$ ) con un ángulo de incidencia de  $45^\circ$  en la dirección horizontal.

Los espectros de FT-IR (estado sólido, UATR) de los complejos de vanadio oxo-nitrogenado objeto de la presente invención se obtuvieron insertando muestras del complejo de vanadio oxo-nitrogenado para su análisis en dicha sección.

#### Espectros de FT-IR

Los espectros de FT-IR se registraron por medio de espectrómetros Thermo Nicolet Nexus 670 y Bruker IFS 48.

Los espectros de FT-IR de los polímeros se obtuvieron a partir de películas de polímero en microgránulos de bromuro potásico (KBr), obteniéndose dichas películas mediante deposición de una solución del polímero para análisis en 1,2-diclorobenceno caliente. La concentración de las soluciones de polímero analizadas fue del 10 % en peso en relación al peso total de la solución de polímero.

#### Análisis térmico (DSC)

El análisis térmico de DSC ("calorimetría diferencial de barrido") para el propósito de determinar el punto de fusión ( $T_m$ ) y la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de los polímeros obtenidos se realizó usando un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer Piris. Para este propósito, se analizaron 5 mg de polímero a una velocidad de barrido que variaba de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , en una atmósfera inerte.

El análisis térmico de DSC ("calorimetría diferencial de barrido") con el propósito de determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros obtenidos se realizó por medio del calorímetro indicado anteriormente usando el siguiente programa de temperaturas: isoterma durante 3 min a  $+70\text{ }^\circ\text{C}$ ; enfriamiento de  $+70\text{ }^\circ\text{C}$  a  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  a una tasa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ; isoterma durante 3 min a  $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ; calentamiento de  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  a  $+70\text{ }^\circ\text{C}$  a una tasa de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### Determinación del peso molecular

El peso molecular (PM) de los polímeros obtenidos se determinó por GPC ("cromatografía de permeación en gel") trabajando en las siguientes condiciones:

- bomba Agilent 1100;
- detector Agilent 1100 IR;
- columnas Mixed-A PL;
- disolvente/eluyente: tetrahidrofurano (THF) (Aldrich);
- caudal:  $1\text{ ml}/\text{min}$ ;
- temperatura:  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- cálculo de masa molecular: Método de calibración universal.

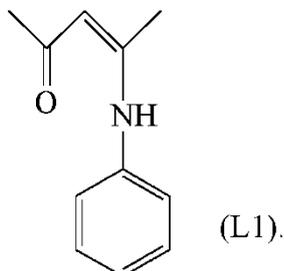
Se indican el peso molecular promedio en peso ( $\text{PM}_p$ ) y el índice de polidispersión (IP) correspondientes a la relación  $\text{PM}_p/\text{PM}_n$  ( $\text{PM}_n$  = peso molecular promedio en número).

#### Espectro de masas

Los espectros de masas de los ligandos obtenidos se registraron con un espectrómetro de doble enfoque de geometría inversa AT 95S operado por ionización química por desorción (DCI) con iso-butano como gas reactivo en modo de iones positivo. La corriente de emisión del filamento se calibró a  $0,1\text{ mA}$  con una energía de haz de electrones de  $100\text{ eV}$  y con la temperatura de la fuente de iones mantenida a  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

EJEMPLO 1Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L1)

5



Se pusieron 5 g (50 mmol) de 2,4-pentanodiona junto con 100 ml de metanol, unas pocas gotas de ácido fórmico y 4,7 g (50 mmol) de anilina en un matraz de reacción de 500 ml equipado con un purgador Dean-Stark para retirada azeotrópica de agua: la mezcla resultante se calentó a 85 °C durante 4 horas. Después, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de una membrana porosa y el filtrado resultante se evaporó al vacío, obteniéndose un producto sólido. Dicho producto sólido se disolvió en éter etílico (40 ml) y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniéndose un precipitado. El precipitado resultante se recuperó por medio de filtración y se secó al vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 7 g de un producto sólido de color amarillento (rendimiento = 80 %) que tiene la fórmula (L1).

Análisis elemental [encontrado (calculado para C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO)]: C: 75,20 % (75,40 %); H: 7,50 % (7,48 %); N: 8,00 % (7,99 %). Peso molecular (PM): 175,23.

FT-IR (estado sólido, UATR, cm<sup>-1</sup>): 1590; 1571.

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm): 12,49 (s, 1H NH), 8,27 (d, 1H PyH), 7,34-7,28 (m, 2H ArH), 7,19 -7,15 (m, 1H ArH), 7,10-7,08 (m, 2H ArH), 5,18 (s, 1H CH), 2,09 (s, 3H CH<sub>3</sub>), 1,97 (s, 3H CH<sub>3</sub>).

CG-EM: M<sup>+</sup> = m/z 175.

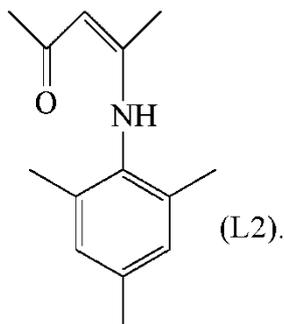
La Figura 1 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) del ligando resultante (L1).

La Figura 2 muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H del ligando resultante (L1).

La Figura 3 muestra el cromatograma de CG-EM del ligando resultante (L1).

EJEMPLO 2Síntesis del ligando que tiene la fórmula (L2)

30



Se pusieron 5 g (50 mmol) de 2,4-pentanodiona junto con 75 ml de benceno, unas pocas gotas de ácido fórmico y 6,76 g (50 mmol) de 2,4,6-trimetilanilina en un matraz de reacción de 500 ml equipado con un purgador Dean-Stark para retirada azeotrópica de agua: la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 24 horas. Después, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de una membrana porosa y el filtrado resultante se evaporó al vacío, obteniéndose un producto sólido. Dicho producto sólido se disolvió en éter etílico (10 ml) y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniéndose un precipitado. El precipitado resultante se recuperó por medio de filtración y se secó al vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 4,8 g de un producto sólido de color amarillento (rendimiento = 44 %) que tiene la fórmula (L2).

Análisis elemental [encontrado (calculado para C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO)]: C: 77,40 % (77,38 %); H: 9,00 % (8,81 %); N: 6,32 % (6,45 %). Peso molecular (PM): 217,31.

FT-IR (estado sólido, UATR, cm<sup>-1</sup>): 1606; 1567.

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ ppm): 1,61 (s, 3H CH<sub>3</sub>CN), 2,05 (s, 3H CH<sub>3</sub>CO), 2,18 (s, 6H 2-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,28 (s, 3H 4-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5,21 (s, 1H CH), 6,92 (s, 2H C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 11,82 (s, 1H NH). CG-EM: M<sup>+</sup> = m/z 217.

45

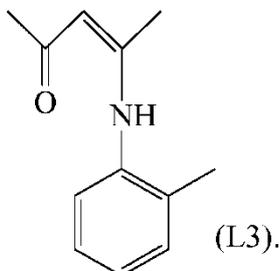
La Figura 4 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) del ligando resultante (L2).

La Figura 5 muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligando resultante (L2).

La Figura 6 muestra el cromatograma de CG-EM del ligando resultante (L2).

### 5 EJEMPLO 3

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



10 Se pusieron 5 g (50 mmol) de 2,4-pentanodiona junto con 75 ml de benceno, unas pocas gotas de ácido fórmico y 5,36 g (50 mmol) de o-toluidina en un matraz de reacción de 500 ml equipado con un purgador Dean-Stark para retirada azeotrópica de agua: la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 24 horas. Después, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se filtró a través de una membrana porosa y el filtrado resultante se evaporó al vacío, obteniéndose un producto sólido. Dicho producto sólido se disolvió en éter etílico (10 ml) y se puso en un congelador durante 24 horas, obteniéndose un precipitado. El precipitado resultante se recuperó por medio de filtración y se secó al vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 5,7 g de un producto sólido de color blanco (rendimiento = 60 %) que tiene la fórmula (L3).

15 Análisis elemental [encontrado (calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$ ): C: 76,31 % (76,16 %); H: 7,92 % (7,99 %); N: 7,56 % (7,40 %). Peso molecular (PM): 189,0.

20 FT-IR (estado sólido, UATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1595; 1560.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$  ppm): 1,87 (s, 3H  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 2,11 (s, 3H  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2,28 (s, 3H  $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 5,20 (s, 1H CH), 7,06-7,23 (s, 4H  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 12,35 (s, 1H NH).

CG-EM:  $\text{M}^+ = m/z$  189.

25

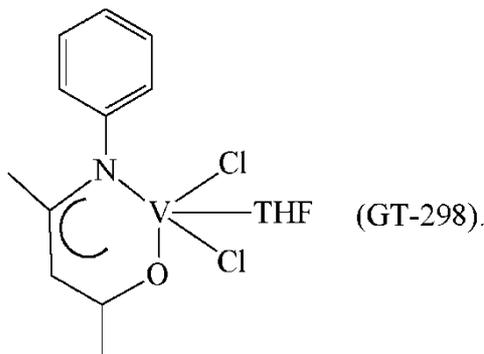
La Figura 7 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) del ligando resultante (L3).

La Figura 8 muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligando resultante (L3).

La Figura 9 muestra el cromatograma de CG-EM del ligando resultante (L3).

### 30 EJEMPLO 4

#### Síntesis de $\text{VCl}_2(\text{L1})(\text{thf})$ [muestra GT-298]



35

El cloruro de vanadio(III) (tris-tetrahidrofurano) [ $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ ] (348 mg; 0,93 mmol) se introdujo en un matraz de brazo lateral de 50 ml junto con una solución de color amarillo del ligando que tiene la fórmula (L1) (164 mg; 0,93 mmol; proporción molar L1/V = 1), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, en tolueno (20 ml). La mezcla resultante, que inmediatamente se volvió de color rojizo al añadir el cloruro de vanadio(III) (tris-tetrahidrofurano) [ $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ ], se calentó a reflujo durante 2 horas, tiempo durante el cual se observó desprendimiento de gases ácidos (HCl). La suspensión resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente, el volumen se redujo a aproximadamente 5 ml por evaporación al vacío a temperatura ambiente, después de lo cual se añadió hexano (20 ml). El sólido de color rojo oscuro formado se recuperó por medio de filtración, se lavó con hexano (2 x 5 ml) y se secó al vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 325 mg (rendimiento = 96 %) de un producto sólido de color rojo oscuro correspondiente al complejo  $\text{VCl}_2(\text{L1})(\text{thf})$ .

45

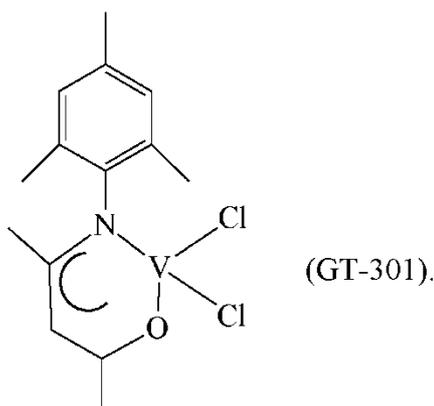
Análisis elemental [encontrado (calculado para  $C_{15}H_{20}Cl_2NO_2V$ ): C: 48,20 % (48,93 %); H: 5,00 % (5,48 %); N: 3,42 % (3,80 %); V: 13,10 % (13,84 %); Cl: 19,80 % (19,26 %).  
FT-IR (estado sólido, UATR,  $cm^{-1}$ ): 1592; 1494; 1485.

5 La Figura 10 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) del complejo resultante  $VCl_2(L1)(thf)$ .

#### EJEMPLO 5

##### Síntesis de $VCl_2(L2)$ [muestra GT-301]

10



15 El cloruro de vanadio(III) (tris-tetrahidrofurano)  $[VCl_3(THF)_3]$  (374 mg; 1,0 mmol) se introdujo en un matraz de brazo lateral de 50 ml junto con una solución de color amarillo del ligando que tiene la fórmula (L2) (218 mg; 1,0 mmol; proporción molar L2/V = 1), obtenido como se describe en el Ejemplo 2, en tolueno (20 ml). La mezcla resultante, que inmediatamente se volvió de color rojizo al añadir el cloruro de vanadio(III) (tris-tetrahidrofurano)  $[VCl_3(THF)_3]$ , se calentó a reflujo durante 3 horas, tiempo durante el cual se observó desprendimiento de gases ácidos (HCl). La suspensión resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente, el volumen se redujo a aproximadamente 5 ml por evaporación al vacío a temperatura ambiente, después de lo cual se añadió hexano (20 ml). El sólido de color rojo oscuro formado se recuperó por medio de filtración, se lavó con hexano (2 x 2 ml) y se secó al vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 235 mg (rendimiento = 69 %) de un producto sólido de color rojo oscuro correspondiente al complejo  $VCl_2(L2)$ .

20 Análisis elemental [encontrado (calculado para  $C_{14}H_{18}Cl_2NOV$ ): C: 48,99 % (49,73 %); H: 5,52 % (5,37 %); N: 3,82 % (4,14 %); V: 15,52 % (15,06 %); Cl: 21,19 % (20,97 %).

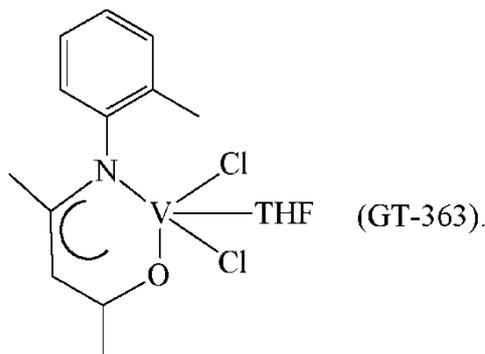
25 FT-IR (estado sólido, UATR,  $cm^{-1}$ ): 1542; 1465.

La Figura 11 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) del complejo resultante  $VCl_2(L2)$ .

#### EJEMPLO 6

30

##### Síntesis de $VCl_2(L3)(thf)$ [muestra GT-363]



35 El cloruro de vanadio(III) (tris-tetrahidrofurano)  $[VCl_3(THF)_3]$  (560 mg; 3,56 mmol) se introdujo en un matraz de brazo lateral de 50 ml junto con una solución de color amarillo del ligando que tiene la fórmula (L3) (675 mg; 3,57 mmol; proporción molar L3/V = 1), obtenido como se describe en el Ejemplo 3, en tolueno (20 ml). La mezcla resultante, que inmediatamente se volvió de color rojizo al añadir el cloruro de vanadio(III) (tris-tetrahidrofurano)  $[VCl_3(THF)_3]$ , se calentó a reflujo durante 3 horas, tiempo durante el cual se observó desprendimiento de gases ácidos (HCl). La suspensión resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente, el volumen se redujo a aproximadamente 10 ml por

40

evaporación al vacío a temperatura ambiente, después de lo cual se añadió hexano (20 ml). El sólido de color rojo oscuro formado se recuperó por medio de filtración, se lavó con hexano (2 x 2 ml) y se secó al vacío a temperatura ambiente, obteniéndose 826 mg (rendimiento = 75 %) de un producto sólido de color rojo oscuro correspondiente al complejo  $VCl_2(L3)(thf)$ .

- 5    Análisis elemental [encontrado (calculado para  $C_{12}H_{14}Cl_2NOV$ ): C: 45,98 % (46,48 %); H: 22,23 % (22,87 %); N: 4,05 % (4,52 %); V: 15,92 % (16,43 %); Cl: 22,80 % (22,87 %).  
FT-IR (estado sólido, UATR,  $cm^{-1}$ ): 1539; 1486; 1334.

- 10    La Figura 12 muestra el espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) del complejo resultante  $VCl_2(L3)$ .

#### EJEMPLO 7 (MM430)

- 15    Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, en frío (-20 °C) en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 7,8 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano seco (MAO seco) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1,0 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L1)(thf)$  (muestra GT-298) (1,84 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,68 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 95 minutos. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 20  
20    2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,852 g de polibutadieno que tiene una estructura mixta cis/trans/1,2 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 72,5 %: En la Tabla 1 se muestran características adicionales de los procesos y del polibutadieno resultante.

- 25    La Figura 13 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno resultante.

#### EJEMPLO 8 (G1304)

- 30    Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, en frío (-20 °C) en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 7,8 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1,0 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L1)(thf)$  (muestra GT-298) (1,84 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,68 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 20 horas. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 35  
35    2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose 0,427 g de polibutadieno que tiene una estructura mixta cis/trans/1,2 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 89,4 %: En la Tabla 1 se muestran características adicionales de los procesos y del polibutadieno resultante.

- 40    La Figura 14 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno resultante.

#### EJEMPLO 9 (MM433)

- 45    Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, en frío (-20 °C) en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 7,8 ml de 1,2-diclorobenceno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano seco (MAO seco) en una solución en 1,2-diclorobenceno (6,3 ml;  $1,0 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L1)(thf)$  (muestra GT-298) (1,84 ml de suspensión en 1,2-diclorobenceno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,68 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 95 minutos. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 50  
50    40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,739 g de polibutadieno que tiene una estructura mixta cis/trans/1,2 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 78,7 %: En la Tabla 1 se muestran características adicionales de los procesos y del polibutadieno resultante.

- 55    La Figura 15 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno resultante.

#### EJEMPLO 10 (MM316)

- 60    Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, en frío (-20 °C) en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 7,6 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano seco (MAO seco) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1,0 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L2)$  (muestra GT-301) (2,1 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 4,2 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 5. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 60 minutos. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 65  
65    2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo

40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,988 g de polibutadieno que tiene una estructura mixta cis/trans/1,2 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 81,0 %. En la Tabla 1 se muestran características adicionales de los procesos y del polibutadieno resultante.

5 La Figura 16 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno resultante.

#### EJEMPLO 11 (G1305)

10 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, en frío (-20 °C) en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 7,6 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1,0 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L2)$  (muestra GT-301) (2,1 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 4,2 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 5. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 10 minutos. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,986 g de polibutadieno que tiene una estructura predominantemente 1,4-trans y un contenido de unidades 1,4-trans del 97,0 %. En la Tabla 1 se muestran características adicionales de los procesos y del polibutadieno resultante.

20 La Figura 17 muestra los espectros de RMN  $^1H$  y RMN  $^{13}C$  del polibutadieno resultante.

#### EJEMPLO 12 (MM418)

25 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, en frío (-20 °C) en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 8,15 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano seco (MAO seco) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1,0 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L3)(thf)$  (muestra GT-363) (1,55 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,1 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 6. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 150 minutos. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,212 g de polibutadieno que tiene una estructura mixta cis/trans/1,2 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 79,0 %. En la Tabla 1 se muestran características adicionales de los procesos y del polibutadieno resultante.

35 La Figura 18 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno resultante.

#### EJEMPLO 13 (MM417)

40 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, en frío (-20 °C) en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 8,15 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1,0 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L3)(thf)$  (muestra GT-363) (1,55 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,1 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 6. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 72 horas. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,291 g de polibutadieno que tiene una estructura mixta cis/trans/1,2 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 89,1 %. En la Tabla 1 se muestran características adicionales de los procesos y del polibutadieno resultante.

50 La Figura 19 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno resultante.

#### EJEMPLO 14 (MM434)

55 Se condensaron 2 ml de 1,3-butadieno, igual a aproximadamente 1,4 g, en frío (-20 °C) en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 8,15 ml de 1,2-diclorobenceno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano seco (MAO seco) en una solución en 1,2-diclorobenceno (6,3 ml;  $1,0 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L3)(thf)$  (muestra GT-363) (1,55 ml de suspensión en 1,2-diclorobenceno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,1 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 6. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 95 minutos. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,340 g de polibutadieno que tiene una estructura mixta cis/trans/1,2 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 73,2 %. En la Tabla 1 se muestran características adicionales de los procesos y del polibutadieno resultante.

65

La Figura 20 muestra el espectro de FT-IR del polibutadieno resultante.

EJEMPLO 15 (G1316)

Se introdujeron 2 ml de isopreno igual a aproximadamente 1,36 g en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 7,8 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L1)(thf)$  (muestra GT-298) (1,84 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,68 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 24 horas. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,438 g de poliisopreno que tiene una estructura predominantemente 1,4-cis y un contenido de unidades 1,4-cis del 91,3 %: En la Tabla 2 se muestran características adicionales de los procesos y del poliisopreno resultante.

La Figura 21 muestra el espectro de FT-IR del poliisopreno resultante.

La Figura 22 muestra el diagrama de DSC del poliisopreno resultante.

La Figura 23 muestra los espectros de RMN  $^1H$  y RMN  $^{13}C$  del poliisopreno resultante.

EJEMPLO 16 (MM333)

Se introdujeron 2 ml de isopreno igual a aproximadamente 1,36 g en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 7,8 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano seco (MAO seco) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L1)(thf)$  (muestra GT-298) (1,84 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,68 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 4. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 60 minutos. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,565 g de poliisopreno que tiene una estructura mixta cis/trans/3,4 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 83,3 %: En la Tabla 2 se muestran características adicionales de los procesos y del poliisopreno resultante.

La Figura 24 muestra el espectro de FT-IR del poliisopreno resultante.

La Figura 25 muestra el diagrama de DSC del poliisopreno resultante.

La Figura 26 muestra los espectros de RMN  $^1H$  y RMN  $^{13}C$  del poliisopreno resultante.

EJEMPLO 17 (G1315)

Se introdujeron 2 ml de isopreno igual a aproximadamente 1,36 g en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 7,6 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L2)$  (muestra GT-301) (2,1 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 4,2 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 5. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 24 horas. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,340 g de poliisopreno que tiene una estructura predominantemente 1,4-cis y un contenido de unidades 1,4-cis del 90,9 %: En la Tabla 2 se muestran características adicionales de los procesos y del poliisopreno resultante.

La Figura 27 muestra el diagrama de DSC del poliisopreno resultante.

La Figura 28 muestra los espectros de RMN  $^1H$  y RMN  $^{13}C$  del poliisopreno resultante.

EJEMPLO 18 (G1318)

Se introdujeron 2 ml de isopreno igual a aproximadamente 1,36 g en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 7,6 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano seco (MAO seco) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L2)$  (muestra GT-301) (2,1 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 4,2 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 5. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 60 minutos. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,225 g de poliisopreno que tiene una estructura mixta cis/trans/3,4 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 84,3 %: En la Tabla 2 se muestran características adicionales de los procesos y del poliisopreno resultante. La Figura 29 muestra el diagrama de DSC del poliisopreno resultante.

La Figura 30 muestra los espectros de RMN  $^1H$  y RMN  $^{13}C$  del poliisopreno resultante.

EJEMPLO 19 (MM427)

5 Se introdujeron 2 ml de isopreno igual a aproximadamente 1,36 g en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 8,15 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano (MAO) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L3)(thf)$  (muestra GT-363) (1,55 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,1 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 6. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 21 horas. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,239 g de poliisopreno que tiene una estructura predominantemente 1,4-cis y un contenido de unidades 1,4-cis del 86,2 %: En la Tabla 2 se muestran características adicionales de los procesos y del poliisopreno resultante.

15 La Figura 31 muestra el espectro de FT-IR del poliisopreno resultante.

EJEMPLO 20 (MM428)

20 Se introdujeron 2 ml de isopreno igual a aproximadamente 1,36 g en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 8,15 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano seco (MAO seco) en una solución en tolueno (6,3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L3)(thf)$  (muestra GT-363) (1,55 ml de suspensión en tolueno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,1 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 6. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 21 horas. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,271 g de poliisopreno que tiene una estructura mixta cis/trans/3,4 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 81,5 %: En la Tabla 2 se muestran características adicionales de los procesos y del poliisopreno resultante.

30 La Figura 32 muestra el espectro de FT-IR del poliisopreno resultante.

EJEMPLO 21 (MM429)

35 Se introdujeron 2 ml de isopreno igual a aproximadamente 1,36 g en un tubo de 25 ml. Después, se añadieron 8,15 ml de tolueno y la temperatura de la solución resultante se ajustó a 20 °C. Después, se añadió metilaluminoxano seco (MAO seco) en una solución en 1,2-diclorobenceno (6,3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  moles, igual a aproximadamente 0,58 g), seguido del complejo  $VCl_2(L3)(thf)$  (muestra GT-363) (1,55 ml de suspensión en 1,2-diclorobenceno a una concentración de 2 mg/ml;  $1 \times 10^{-5}$  moles, igual a aproximadamente 3,1 mg) obtenido como se describe en el Ejemplo 6. El conjunto se agitó con un agitador magnético a 20 °C durante 20 horas. Después, la polimerización se interrumpió añadiendo 2 ml de metanol que contenía unas gotas de ácido clorhídrico. Después, el polímero resultante se coaguló añadiendo 40 ml de una solución metanólica que contenía un 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obteniéndose de este modo 0,813 g de poliisopreno que tiene una estructura mixta cis/trans/3,4 y un contenido de unidades 1,4-trans y 1,4-cis del 85,0 %: En la Tabla 2 se muestran características adicionales de los procesos y del poliisopreno resultante.

45 La Figura 33 muestra el espectro de FT-IR del poliisopreno resultante.

TABLA 1

Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de vanadio oxo-nitrogenado							
Ejemplo	Tiempo (minutos)	Conversión (%)	1,4-cis (%)	1,4-trans (%)	1,2 (%)	PM <sub>p</sub> (g×mol <sup>-1</sup> )	PM <sub>p</sub> /PM <sub>n</sub>
7	95	60,9	46,1	26,4	27,4	302950	2,2
8	1200	30,5	51,8	37,6	10,6	326603	1,9
9 <sup>(a)</sup>	95	52,9	61,8	16,9	21,3	298700	2,0
10	60	70,6	23,5	57,5	18,2	269800	1,9

(continuación)

Polimerización de 1,3-butadieno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de vanadio oxo-nitrogenado							
Ejemplo	Tiempo (minutos)	Conversión (%)	1,4-cis (%)	1,4-trans (%)	1,2 (%)	PM <sub>p</sub> (g×mol <sup>-1</sup> )	PM <sub>p</sub> /PM <sub>n</sub>
11	10	70,4	0	97	3	954730	1,6
12	150	15,1	43,2	35,8	21,0	315400	2,0
13	4320	20,8	68,8	20,3	10,9	395600	1,8
14 <sup>(a)</sup>	95	24,3	37,2	36,0	26,8	287800	2,1

<sup>(a)</sup>: disolvente de polimerización 1,2-diclorobenceno.

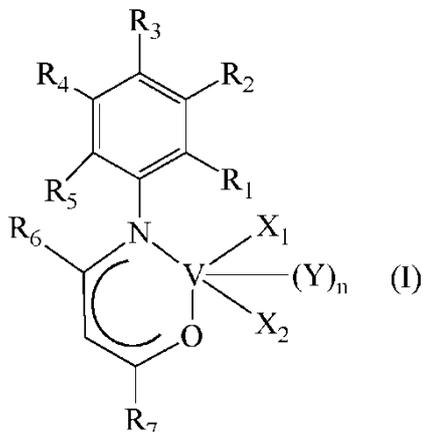
TABLA 2

Polimerización de isopreno con sistemas catalíticos que comprenden complejos de vanadio oxo-nitrogenado							
Ejemplo	Tiempo (horas)	Conversión (%)	1,4-cis (%)	1,4-trans (%)	3,4 (%)	PM <sub>p</sub> (g×mol <sup>-1</sup> )	PM <sub>p</sub> /PM <sub>n</sub>
15	24	32,2	91,3	0	8,7	122500	1,8
16	1	41,5	32,2	51,1	16,7	98700	1,9
17	24	25,0	90,9	0	9,1	151700	2,0
18	1	16,5	28,2	56,1	15,7	115600	1,9
19	21	17,6	86,2	0	13,8	134900	2,0
20	21	19,9	31,5	50,0	31,5	118750	1,9
21 <sup>(a)</sup>	20	59,8	36,7	48,3	15,0	135200	2,1

<sup>(a)</sup>: disolvente de polimerización 1,2-diclorobenceno.

REIVINDICACIONES

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



5

en la que:

10

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados;
- X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>, mutuamente idénticos, representan un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo;
- Y es tetrahidrofurano (THF);
- n es 0 o 1.

15

2. Un complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que:

20

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o son metilo;
- X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>, mutuamente idénticos, representan cloro;
- Y es tetrahidrofurano (THF);
- n es 0 o 1.

3. Un sistema catalítico para (co)polimerizar dienos conjugados que comprende:

25

- (a) al menos un complejo de vanadio oxo-nitrogenado que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1; y además
- (b) al menos un co-catalizador seleccionado entre derivados orgánicos de aluminio, preferiblemente entre:

30

(b<sub>1</sub>) compuestos de aluminio que tienen la fórmula general (II):



35

en la que R<sub>9</sub> representa un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, o se selecciona entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos alquilarilo, grupos arilalquilo, grupos alcoxi; R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos alquilarilo, grupos arilalquilo;

(b<sub>2</sub>) aluminoxanos que tienen la fórmula general (III):

40



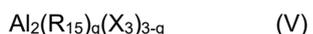
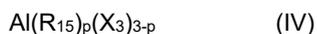
45

en la que R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, yodo, flúor; o se seleccionan entre 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 m es un número entero que varía de 0 a 1000;

(b<sub>3</sub>) derivados de aluminio orgánico parcialmente hidrolizados;

(b<sub>4</sub>) halógeno alquilaluminios que tienen la fórmula general (IV) o (V):

50



en la que p es 1 o 2; q es un número entero que varía de 1 a 5; R<sub>15</sub>, mutuamente idénticos o diferentes, se seleccionan entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; X<sub>3</sub> representa un átomo de cloro o bromo; o mezclas de los mismos.

- 5 4. Un sistema catalítico para (co)polimerizar dienos conjugados de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicho co-catalizador se selecciona entre aluminóxanos (b<sub>2</sub>) que tienen la fórmula general (III) seleccionados entre metilaluminóxano (MAO) como tal o en la forma "seca" (MAO seco).
- 10 5. Un proceso para (co)polimerizar dienos conjugados, caracterizado por que usa el sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 3 o 4.
6. Un proceso para polimerizar 1,3-butadieno o isopreno, caracterizado por que usa el sistema catalítico de acuerdo con la reivindicación 3 o 4.

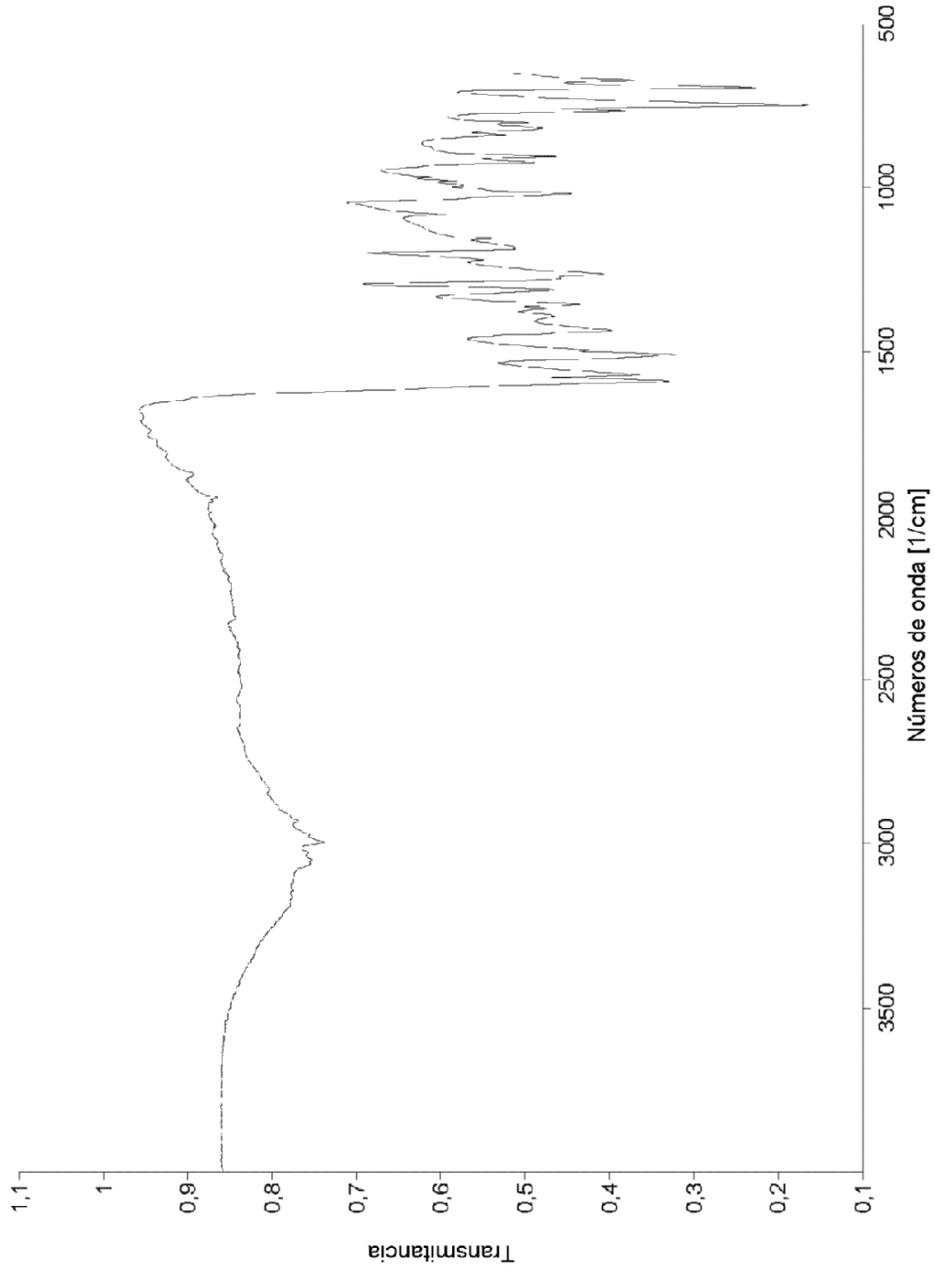


Figura 1  
Espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) del ligando (L1) (Ejemplo 1)

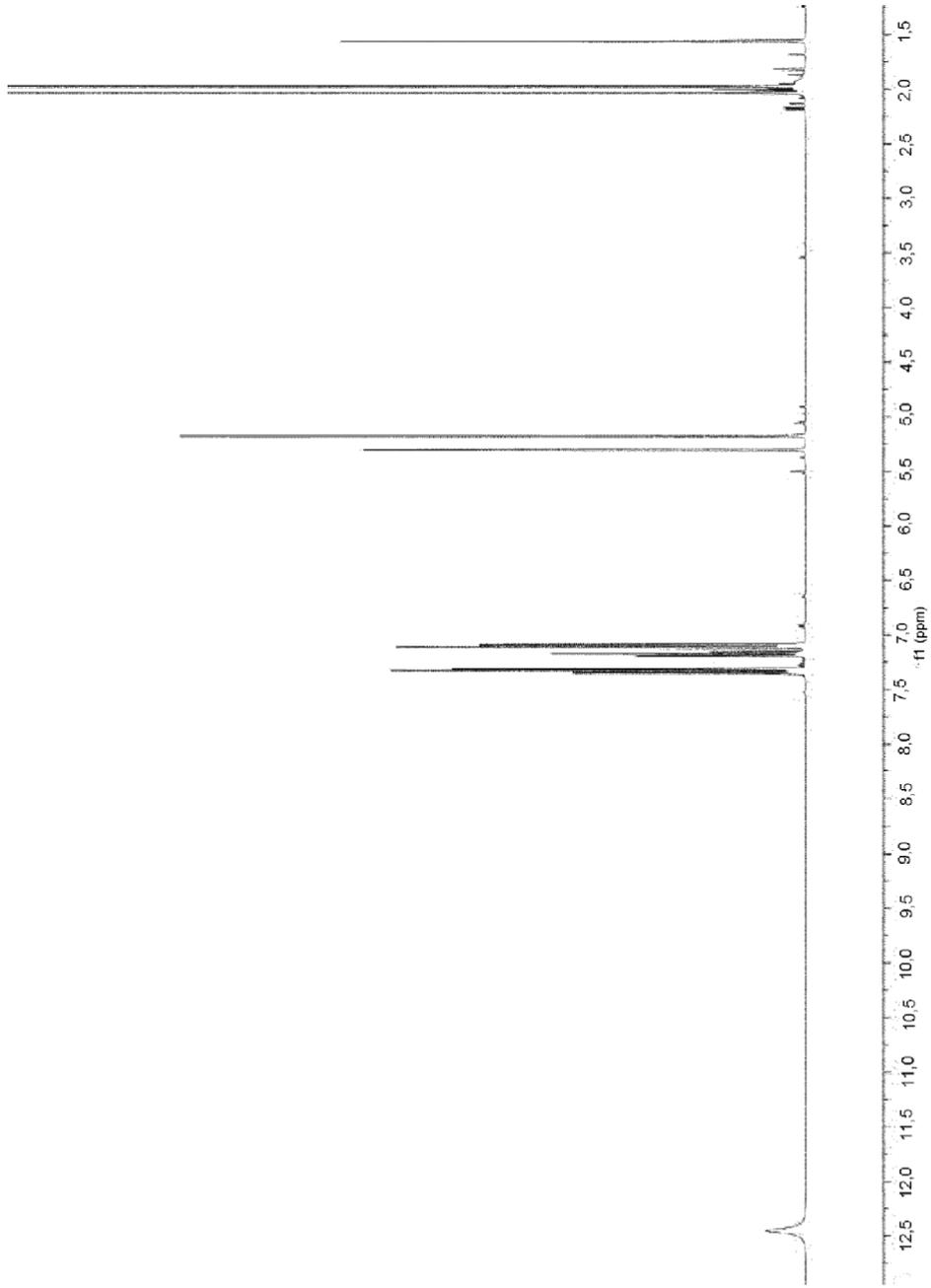


Figura 2  
Espectro de RMN <sup>1</sup>H del ligando (L1) (Ejemplo 1)

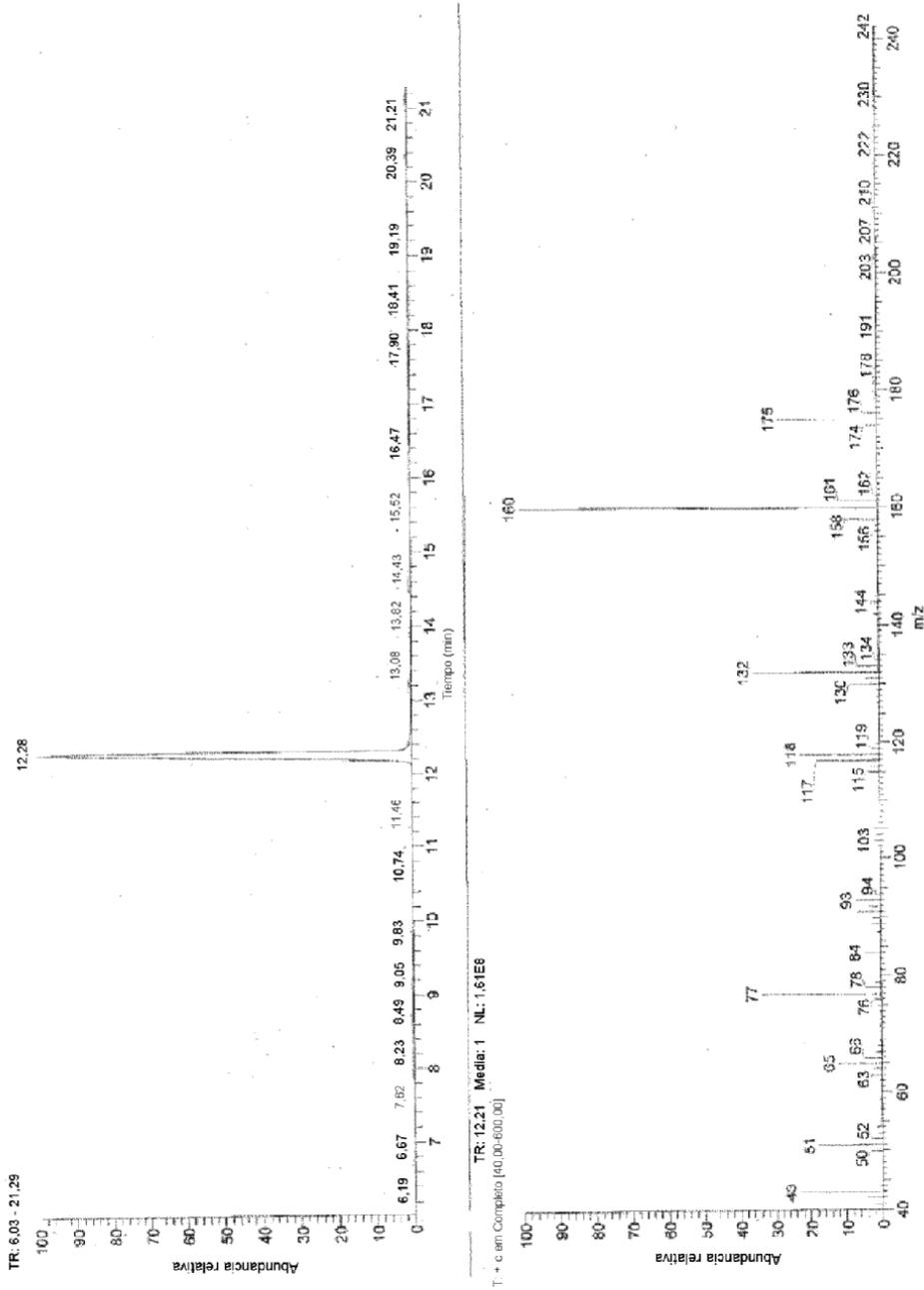


Figura 3  
Cromatograma de CG-EM del ligando (L1) (Ejemplo 1)

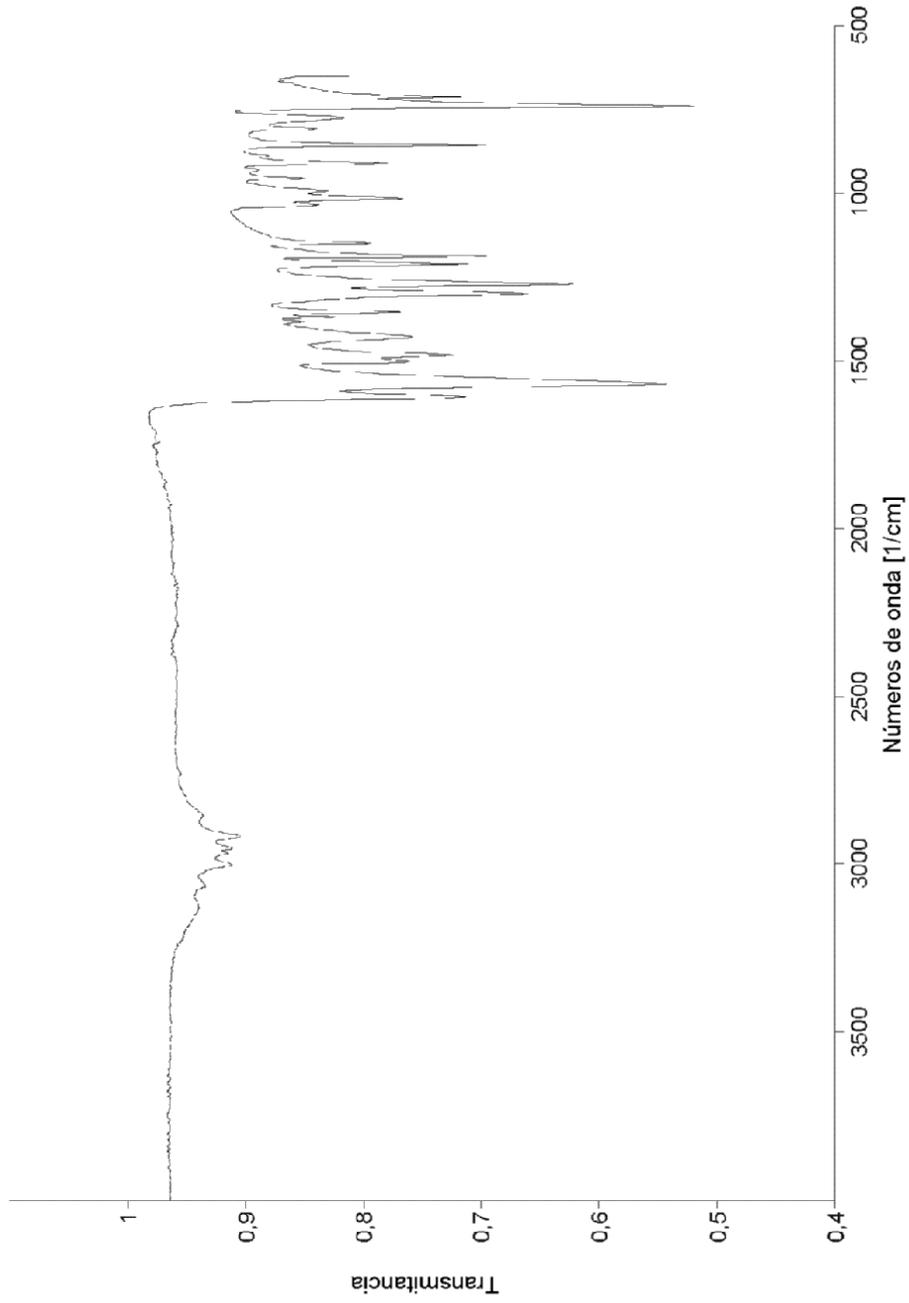


Figura 4

Espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) del ligando (L2) (Ejemplo 2)

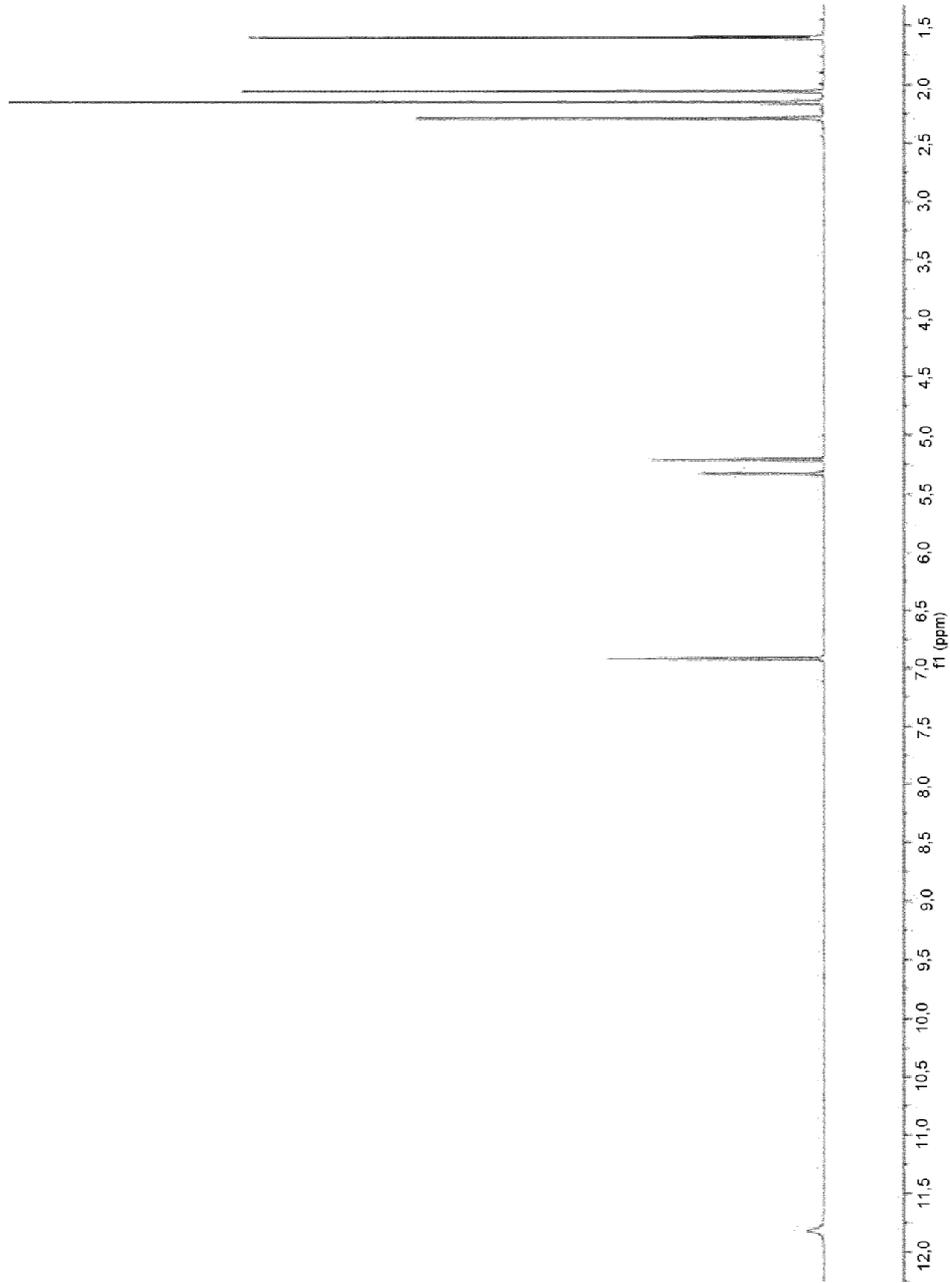


Figura 5  
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del ligando (L2) (Ejemplo 2)

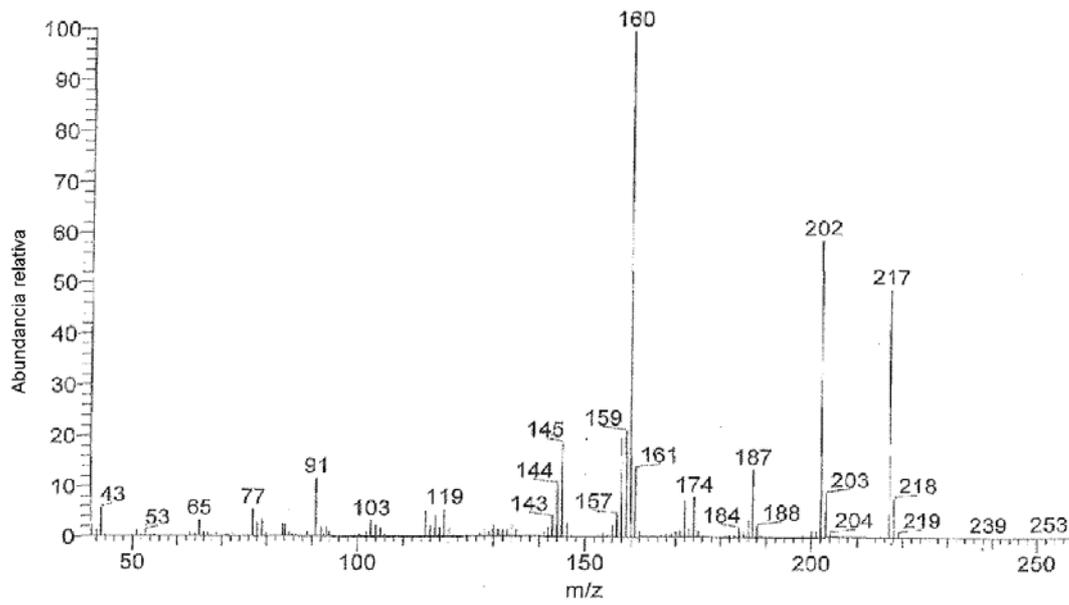
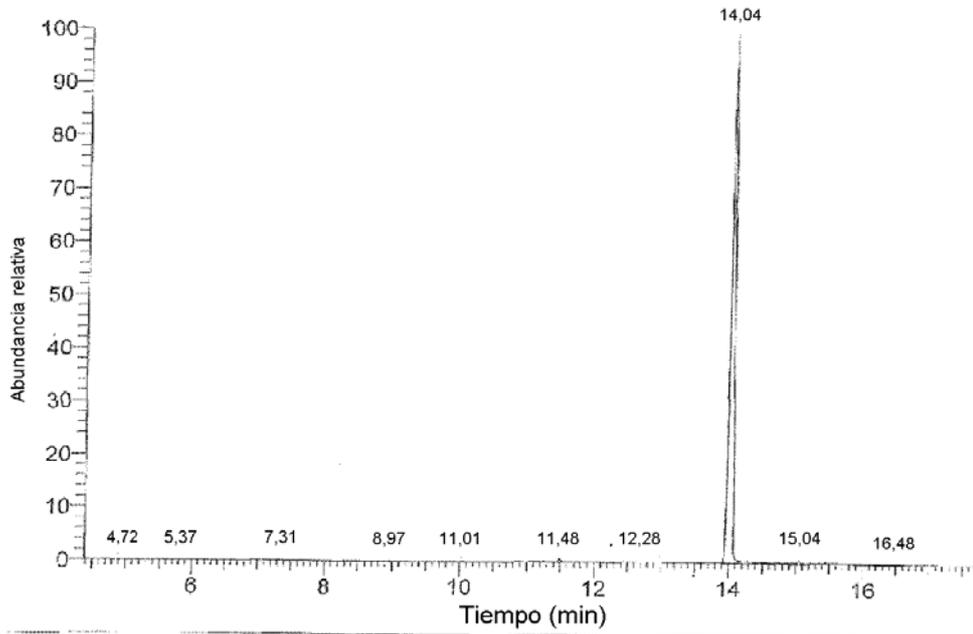


Figura 6

Cromatograma de CG-EM del ligando (L2) (Ejemplo 2)

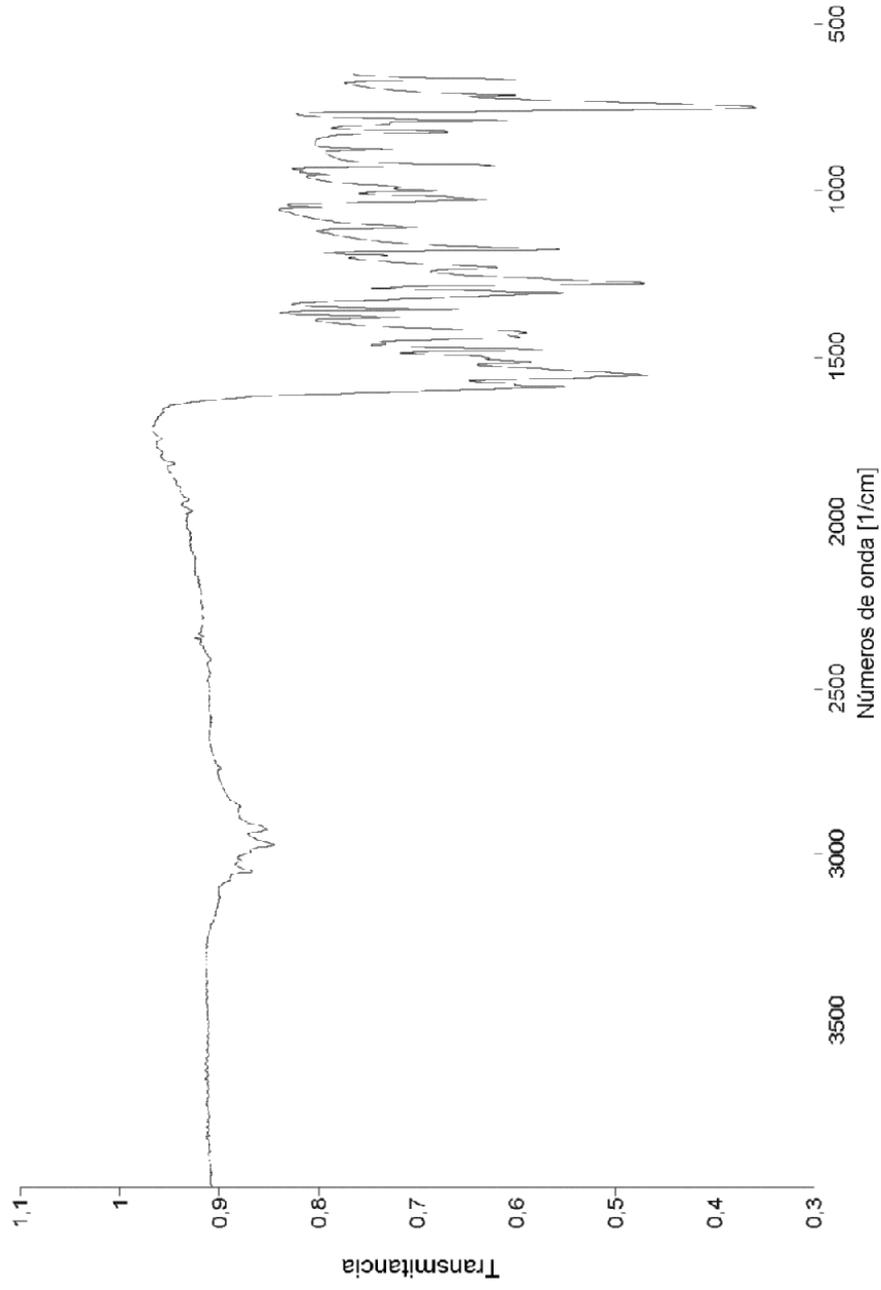


Figura 7  
Espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) del ligando (L3) (Ejemplo 3)

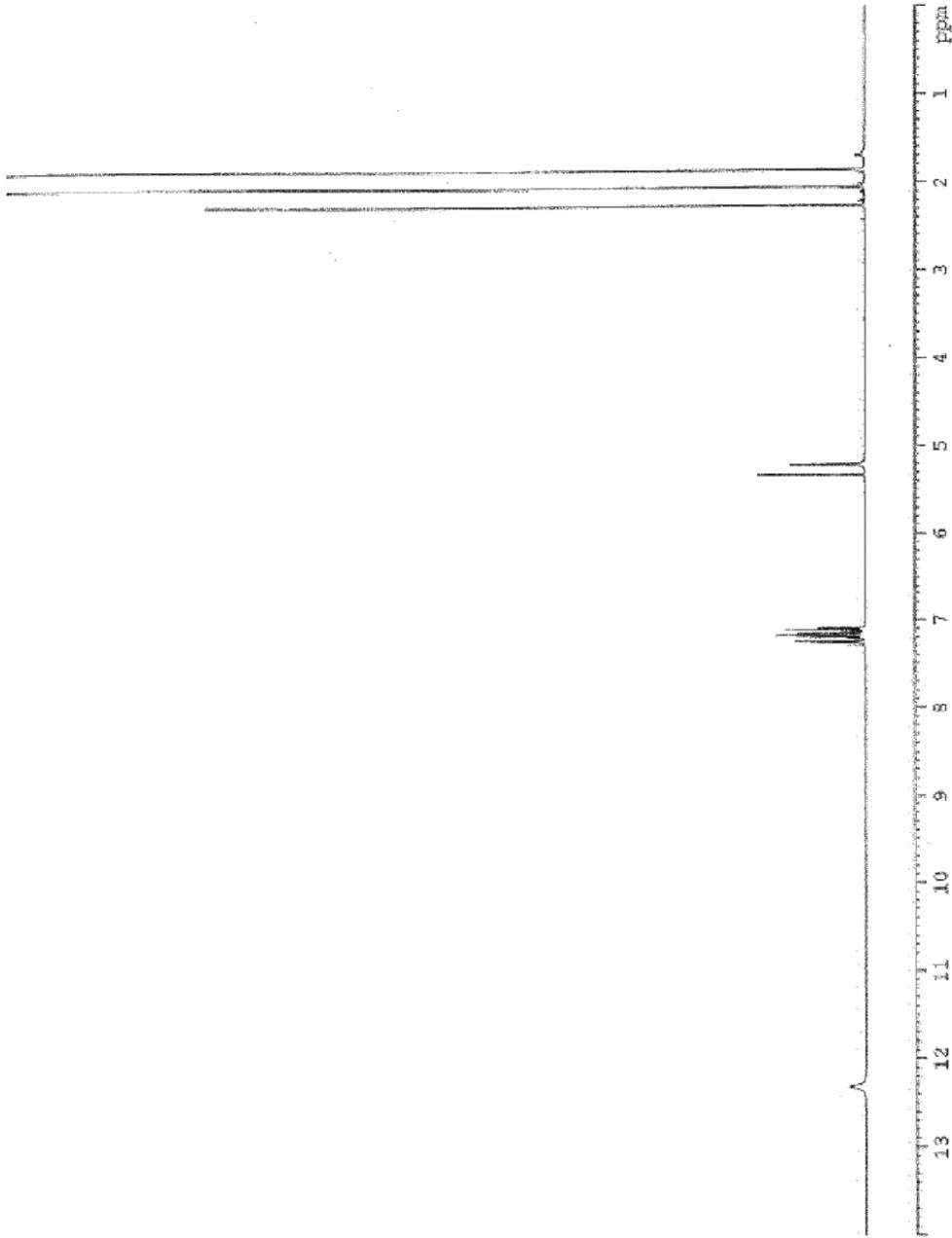


Figura 8  
Espectro de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del ligando (L3) (Ejemplo 3)

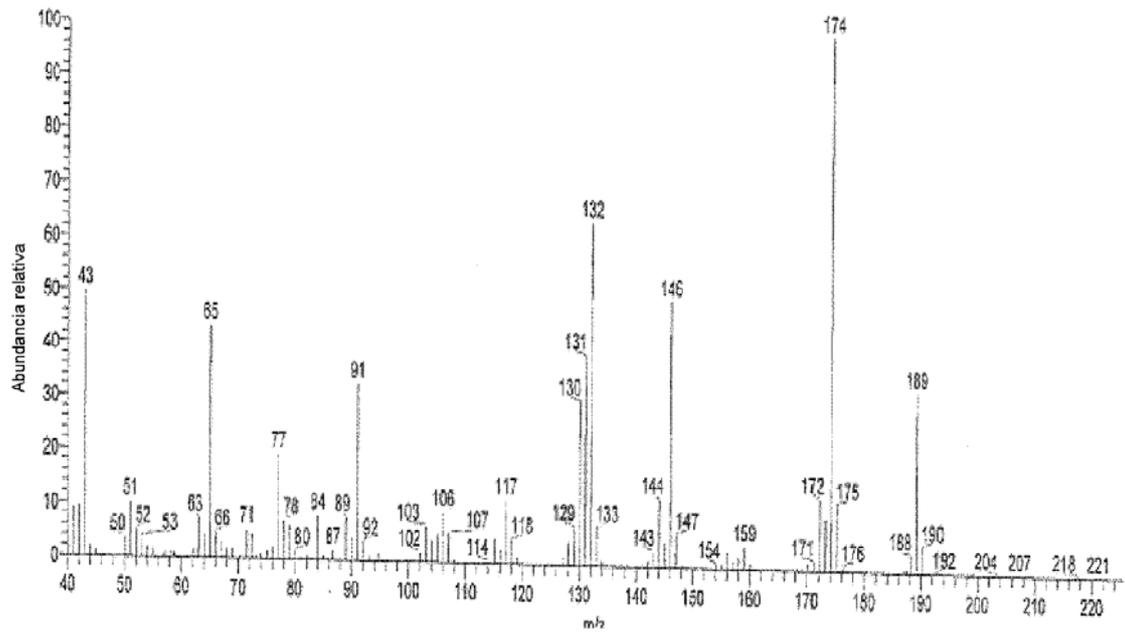
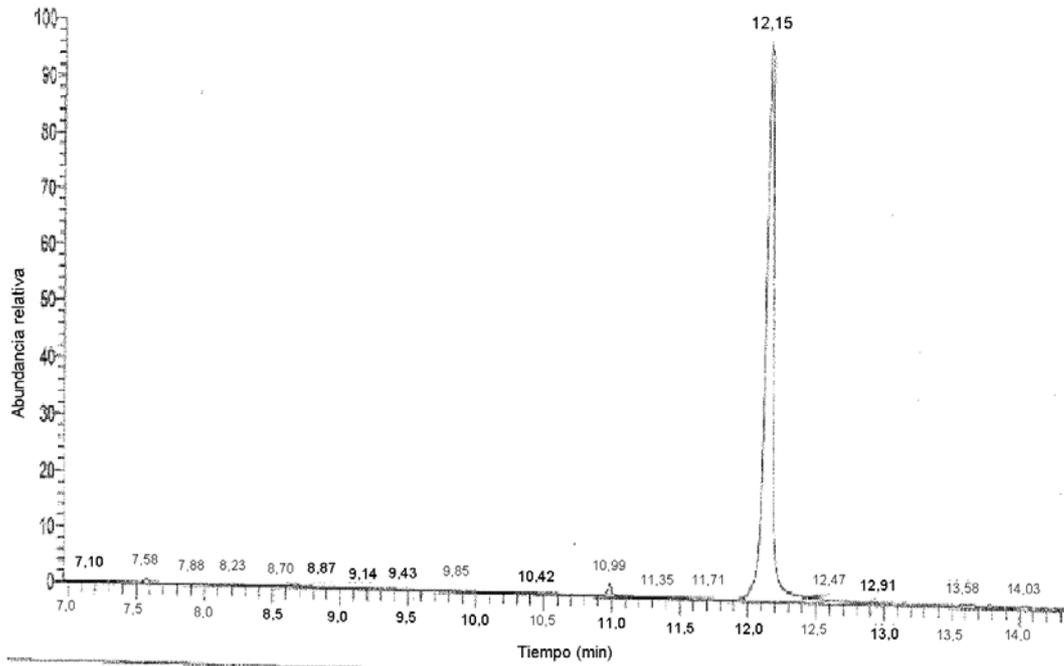


Figura 9  
Cromatograma de CG-EM del ligando (L3) (Ejemplo 3)

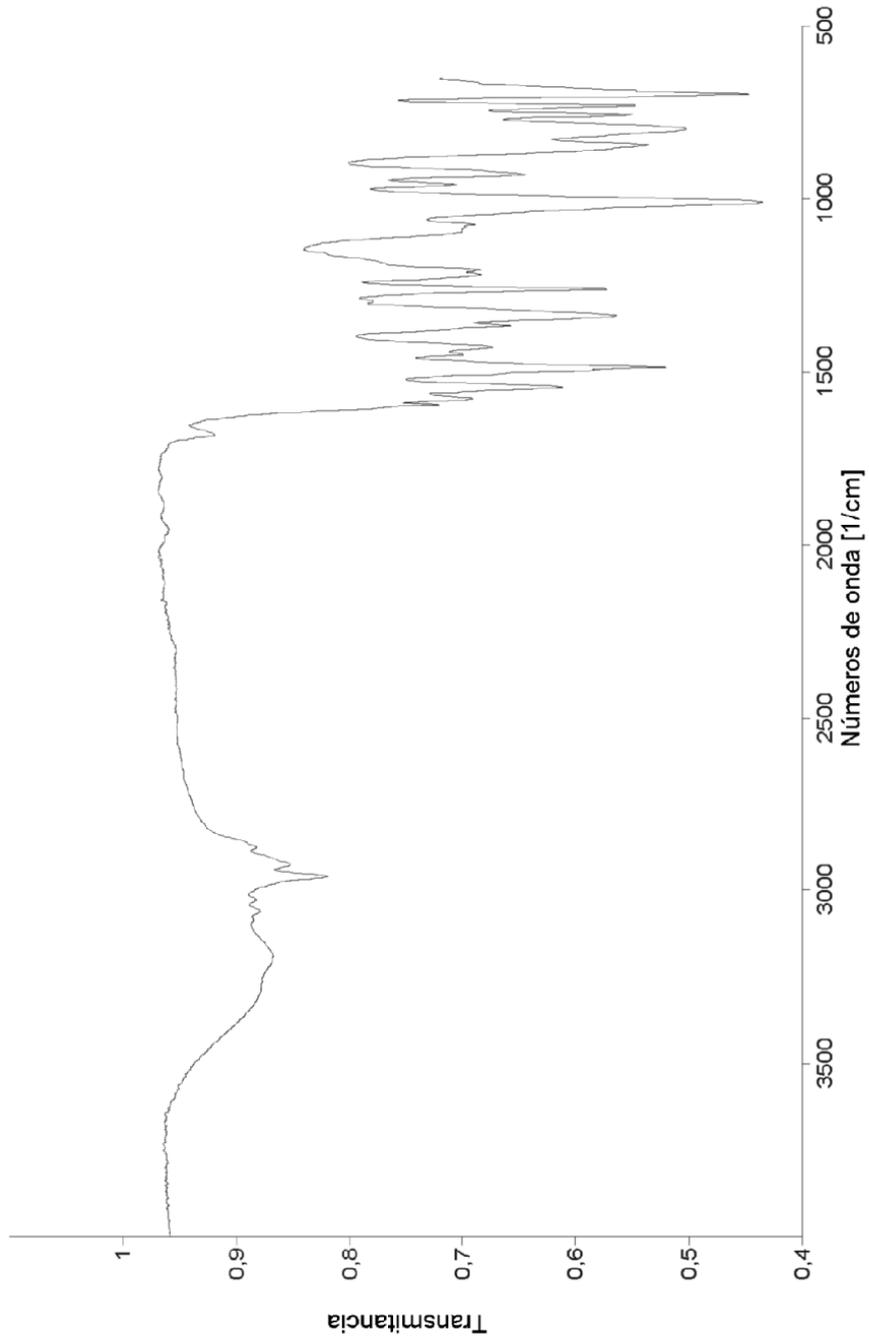


Figura 10

Espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) de  $\text{VCl}_2(\text{L}1)(\text{thf})$  (GT-298) (Ejemplo 4)

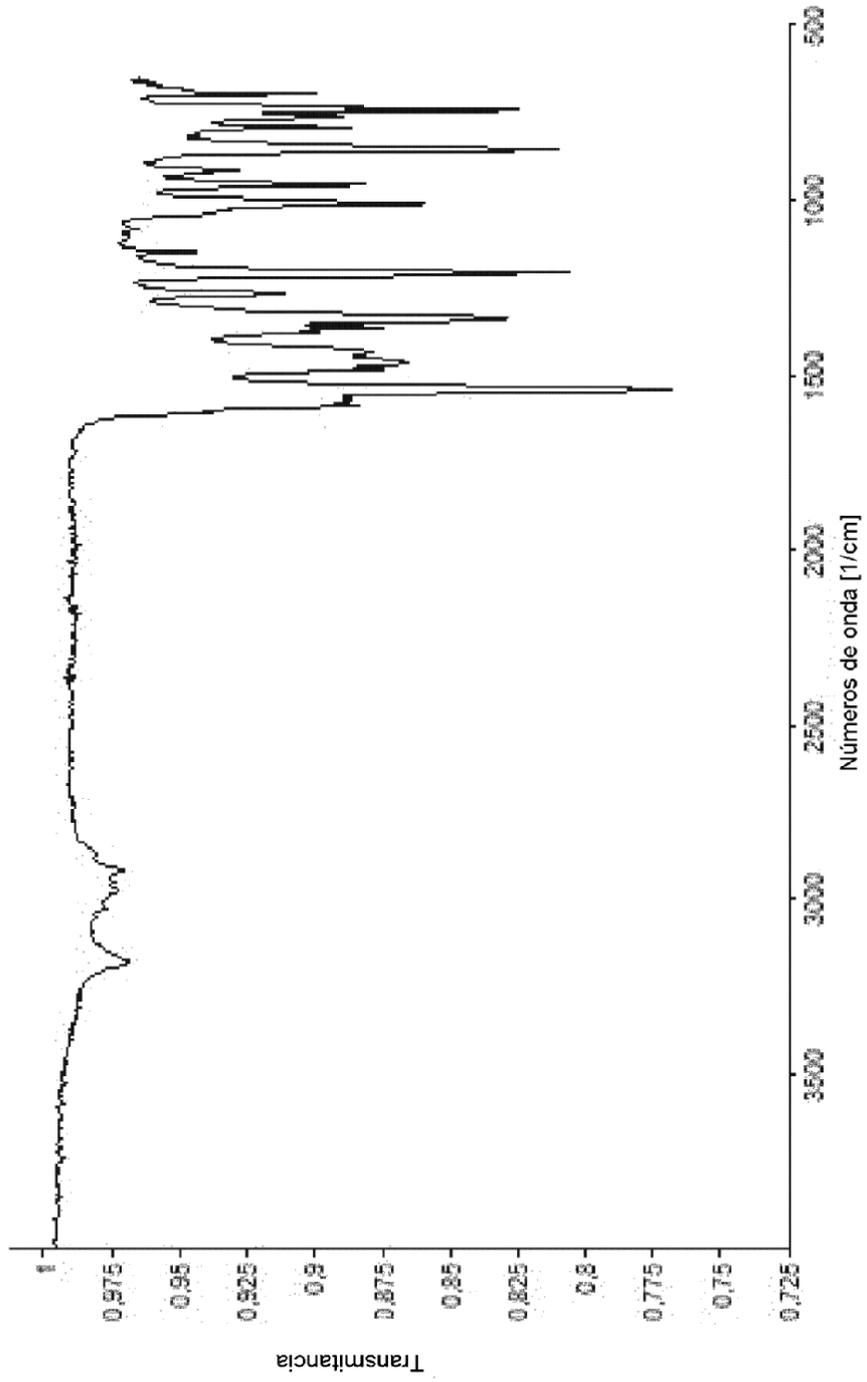


Figura 11  
Espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) de  $VCl_2(L_2)$  (GT-301) (Ejemplo 5)

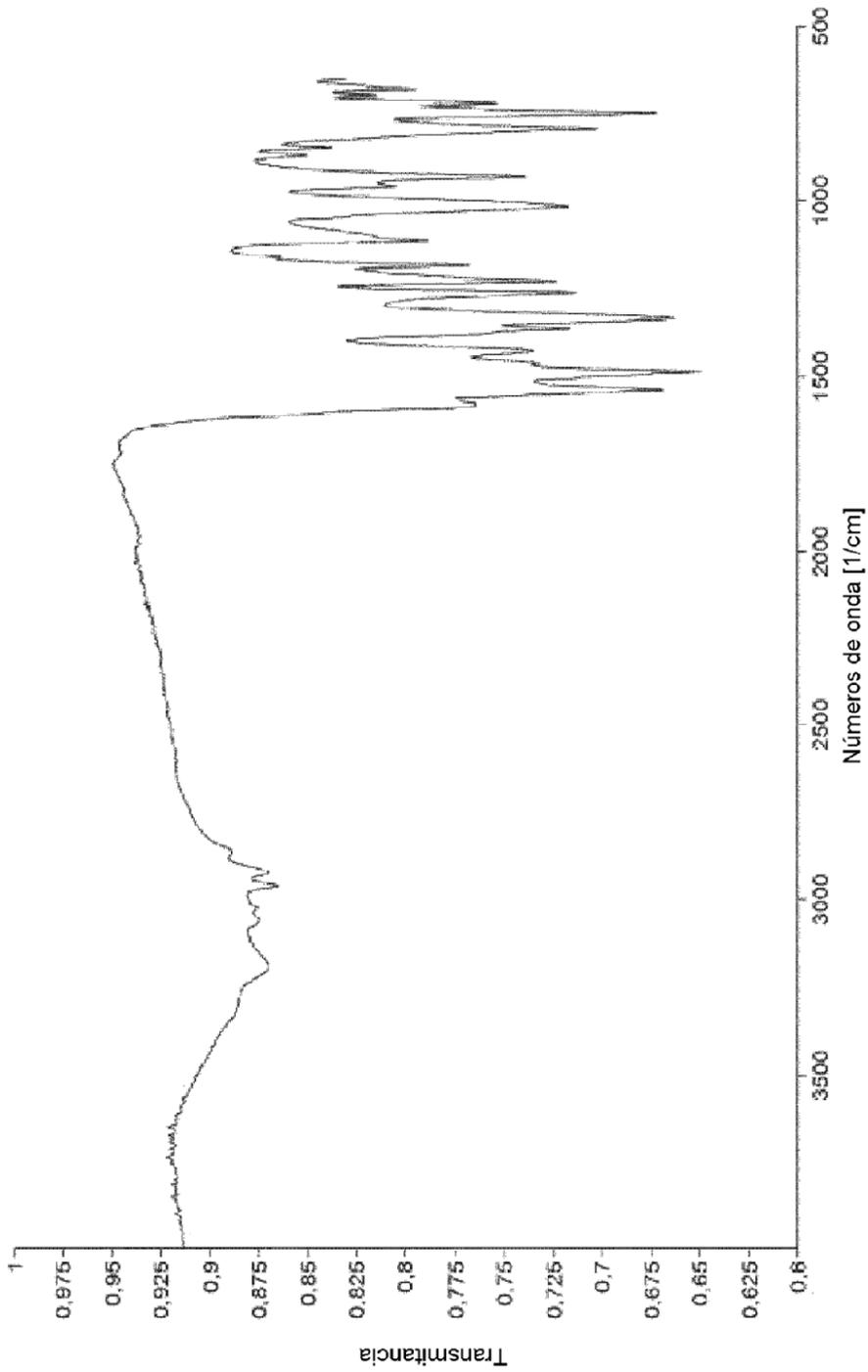


Figura 12

Espectro de FT-IR (estado sólido, UATR) de  $VCl_2(L3)$  (GT-363) (Ejemplo 6)

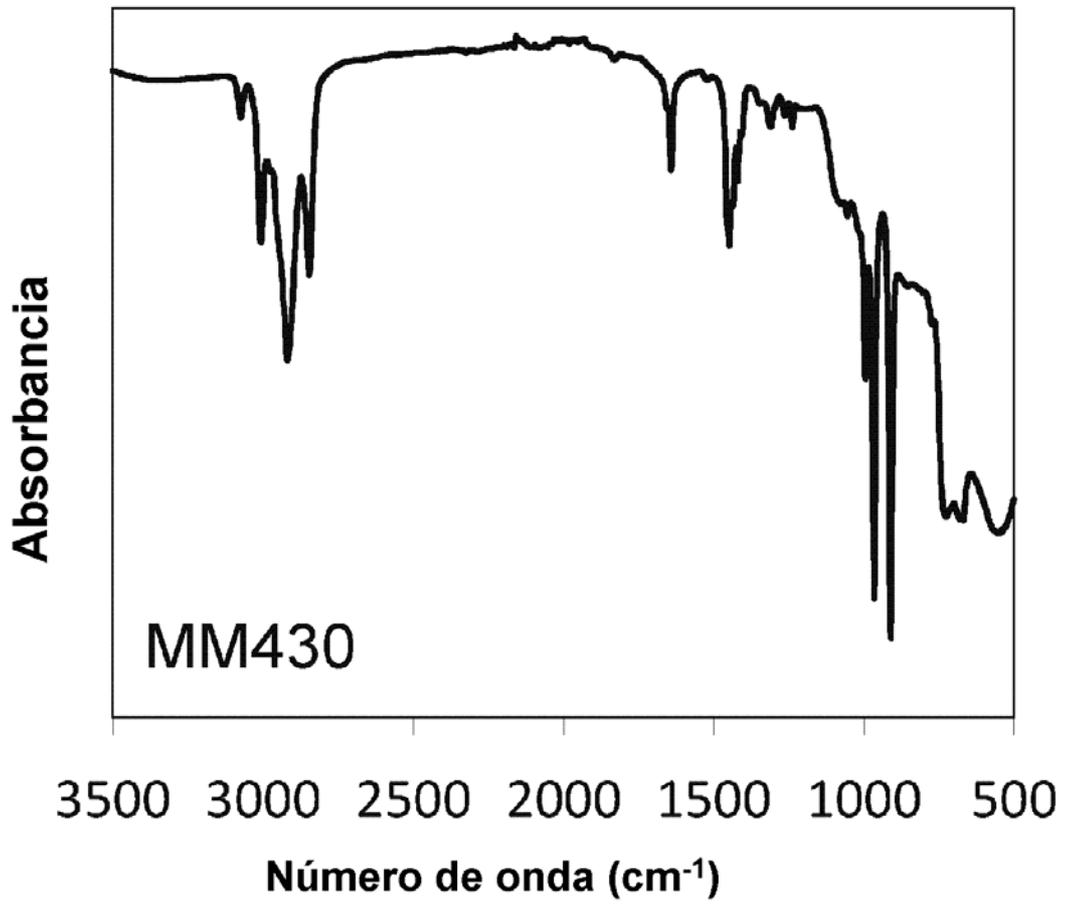


Figura 13

Espectro de FT-IR de polibutadieno mostrado en la Tabla 1: MM430 (Ejemplo 7)

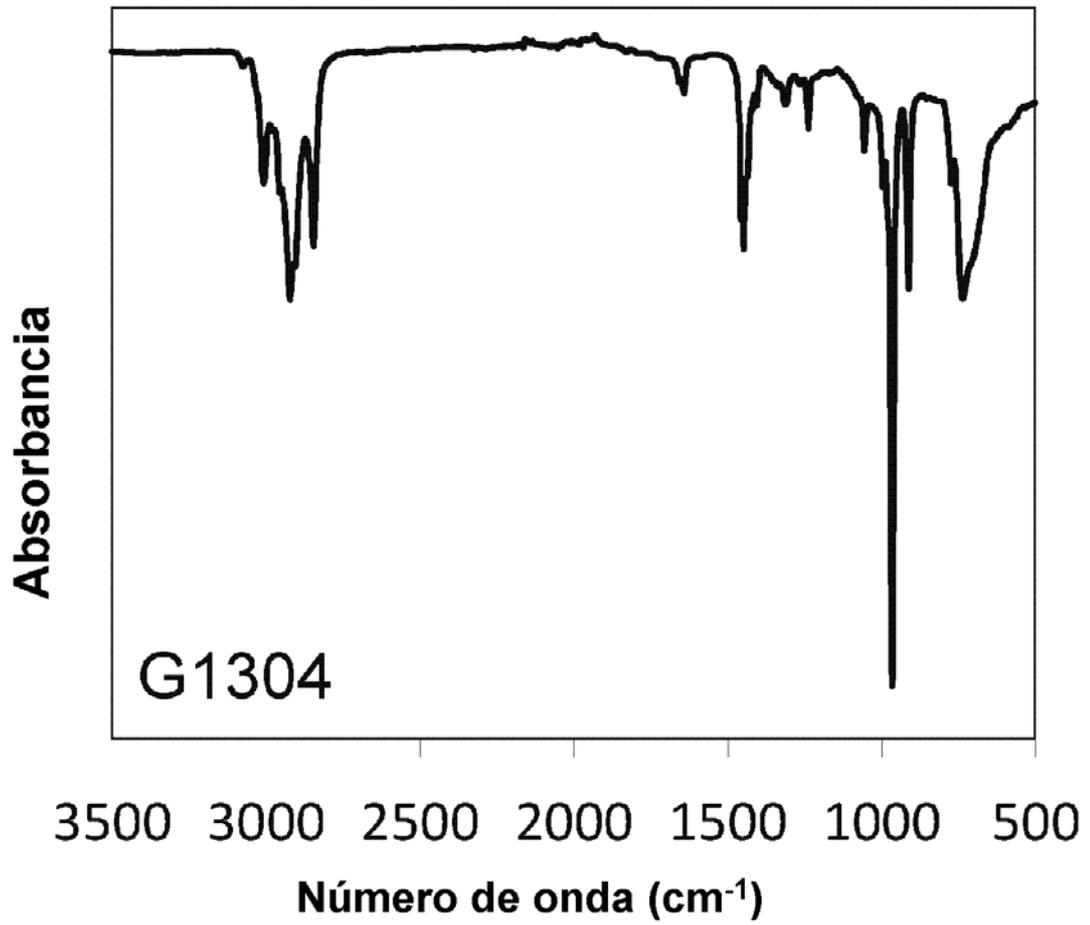


Figura 14

Espectro de FT-IR de polibutadieno mostrado en la Tabla 1: G1304 (Ejemplo 8)

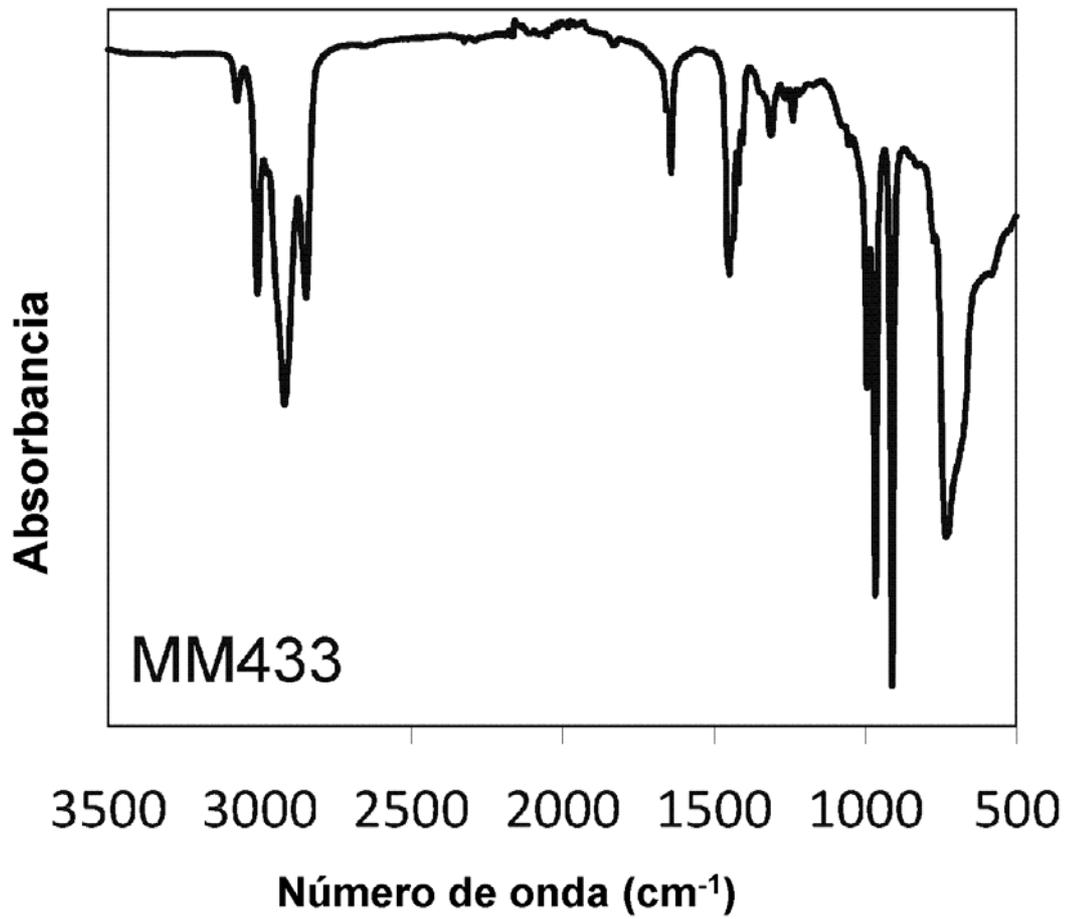


Figura 15

Espectro de FT-IR de polibutadieno mostrado en la Tabla 1: MM433 (Ejemplo 9)

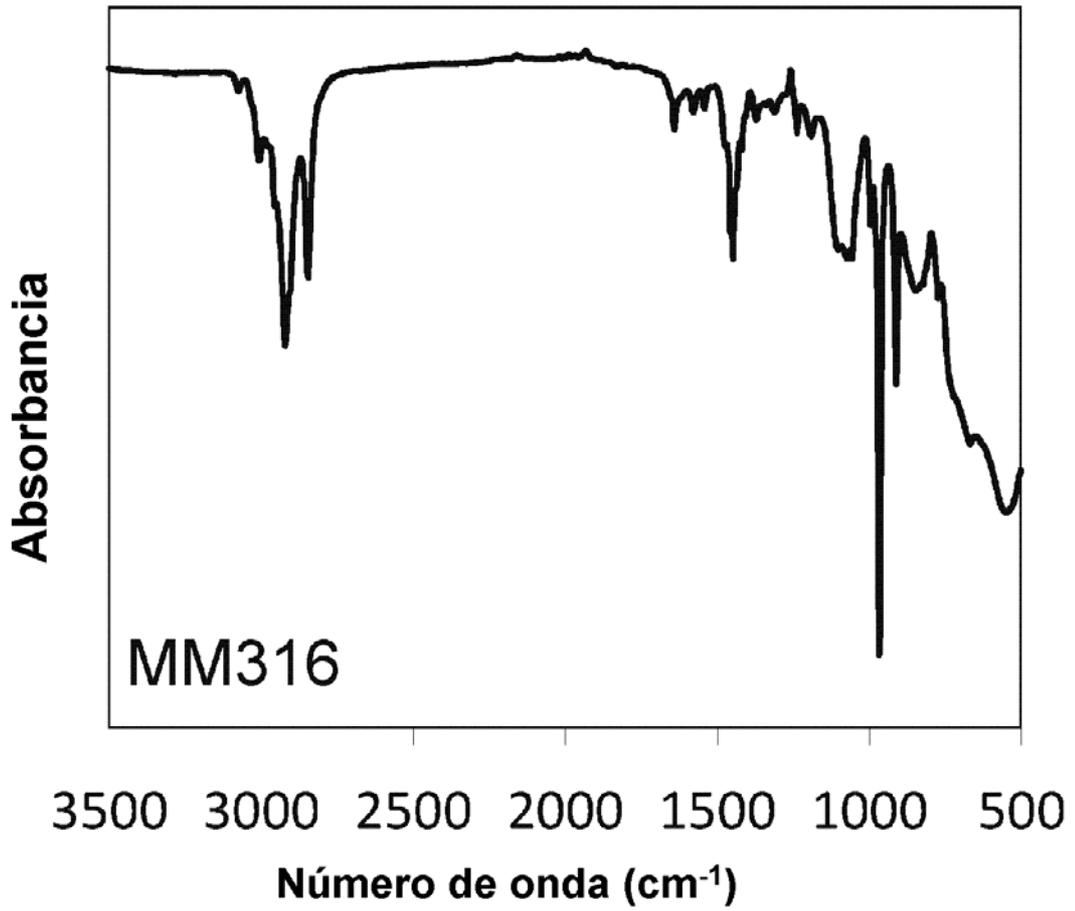


Figura 16

Espectro de FT-IR de polibutadieno mostrado en la Tabla 1: MM316 (Ejemplo 10)

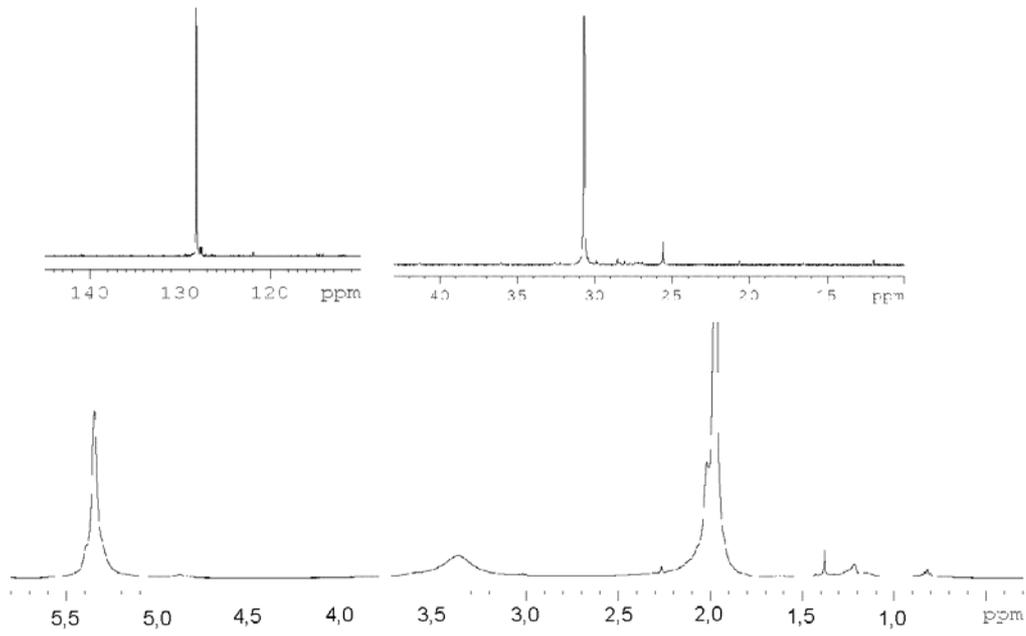


Figura 17

Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (abajo) y de RMN  $^{13}\text{C}$  (arriba) de polibutadieno mostrado en la Tabla 1: G1305 (Ejemplo 11)

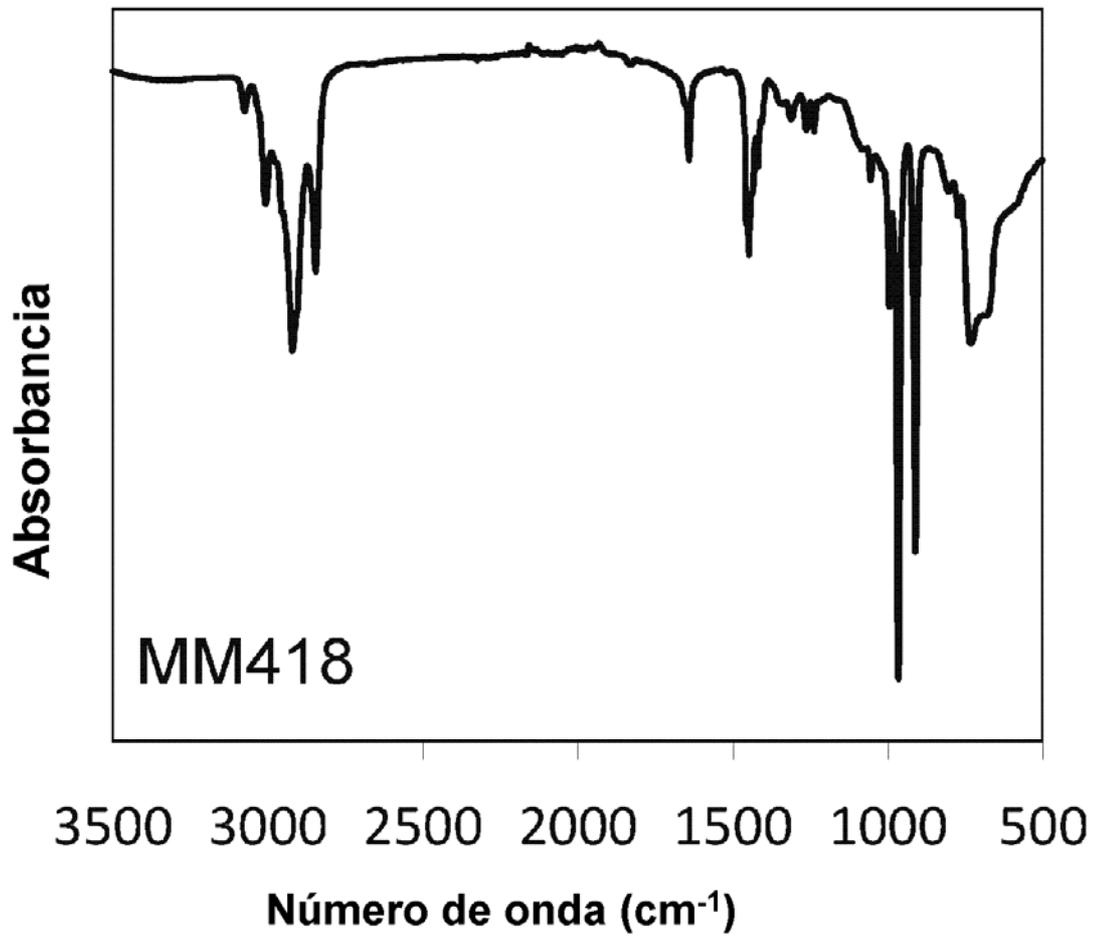


Figura 18

Espectro de FT-IR de polibutadieno mostrado en la Tabla 1: MM418 (Ejemplo 12)

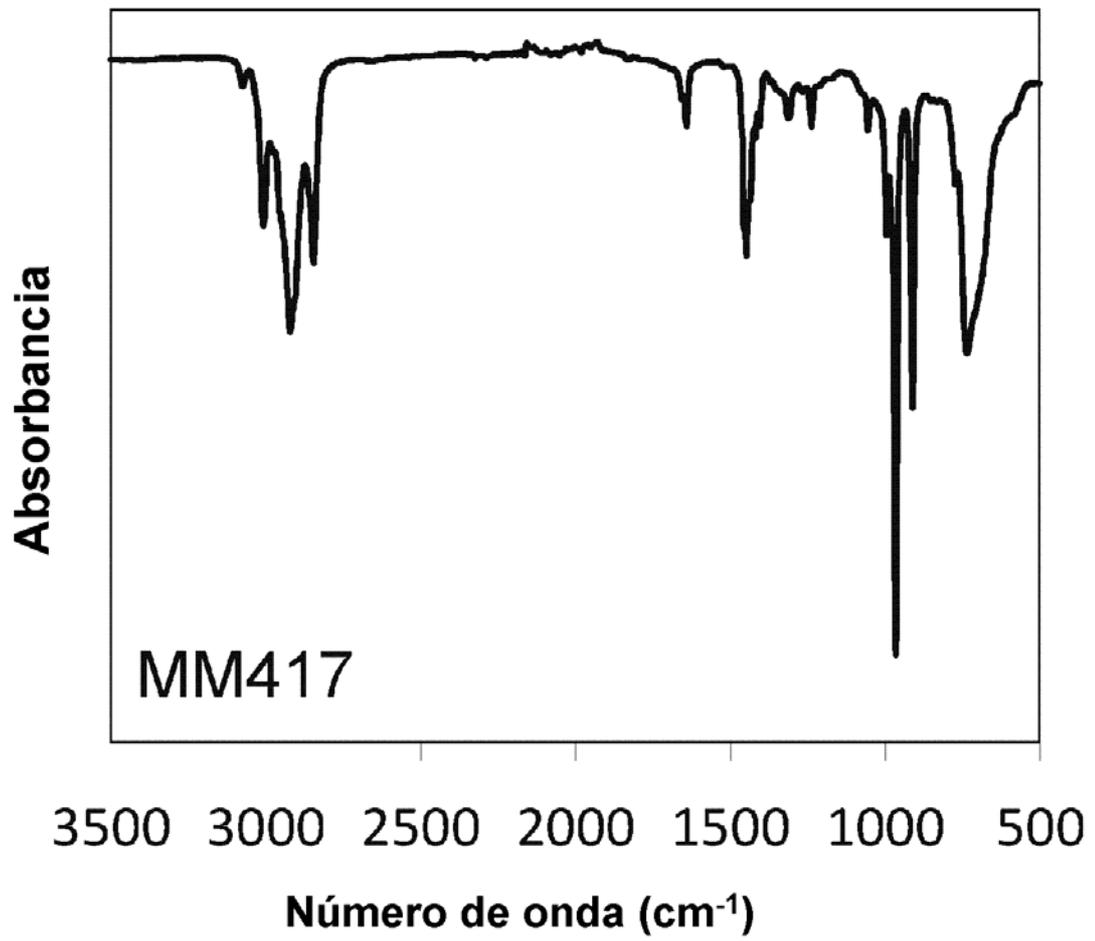


Figura 19

Espectro de FT-IR de polibutadieno mostrado en la Tabla 1: MM417 (Ejemplo 13)

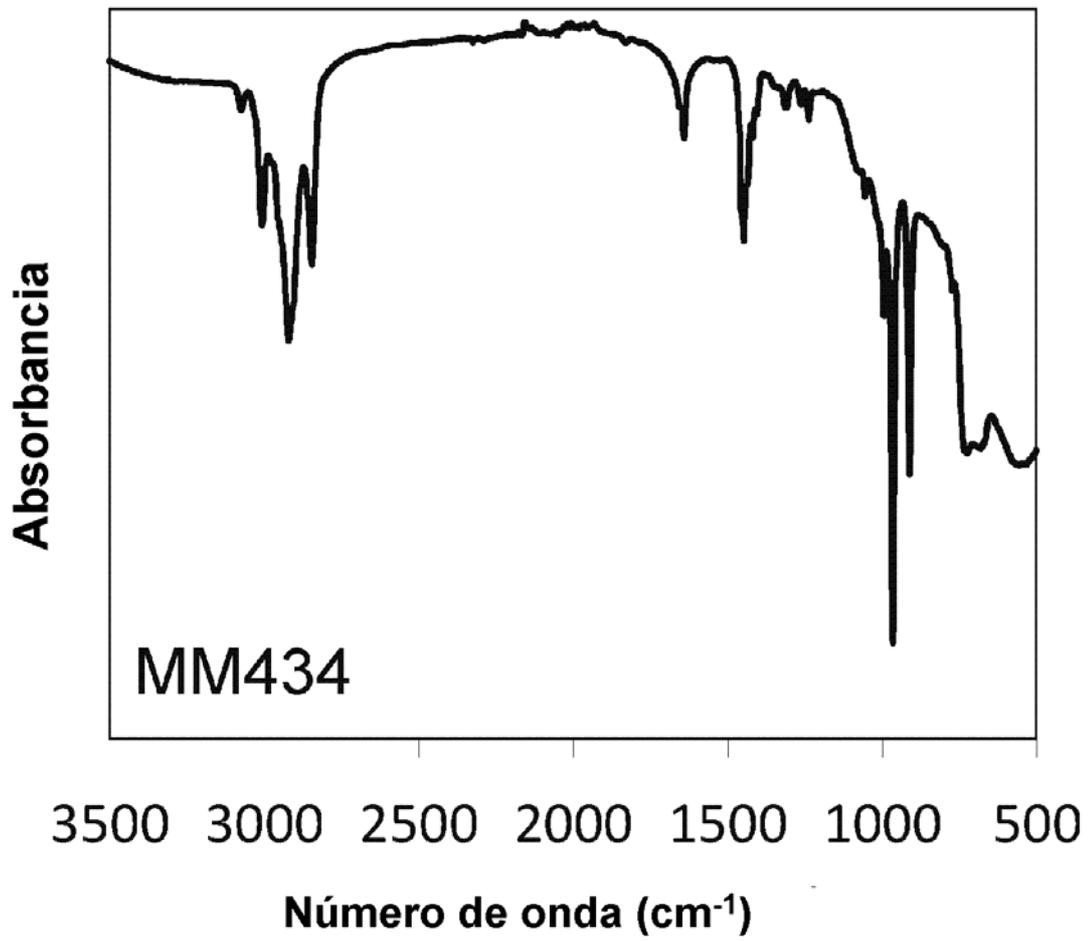


Figura 20

Espectro de FT-IR de polibutadieno mostrado en la Tabla 1: MM434 (Ejemplo 14)

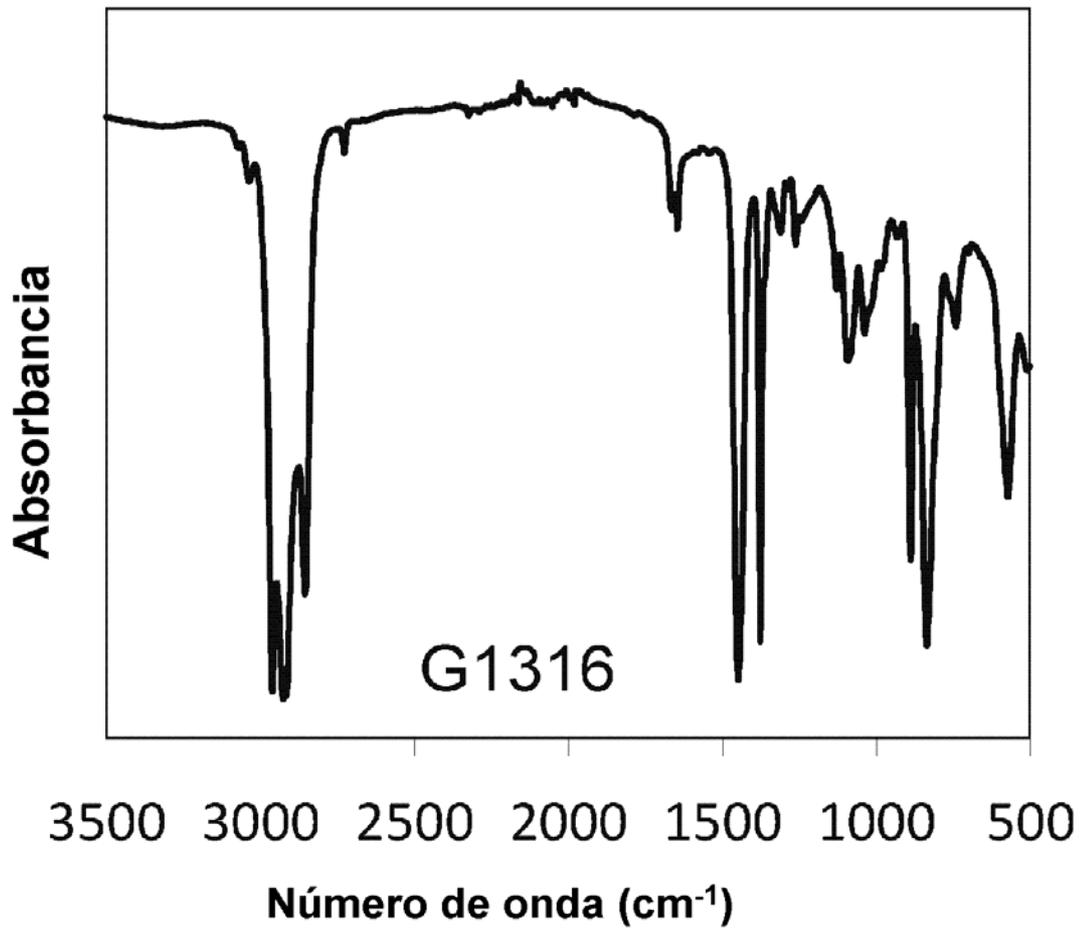


Figura 21

Espectro de FT-IR de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: G1316 (Ejemplo 15)

Archivo: C:\DSC\NOVELLI\ANALISI\TA4877 002  
 Operador: NOVELLI  
 Fecha de ejecución: 14-mayo-2014 04:07  
 Instrumento: DSC Q1000 V9.9 compilación 303

**DSC**

Muestra: C1318  
 Tamaño: 11,1000 mg  
 Método: M12 - PBD-RA 2.3 RUN.5 C  
 Comentario: RICHIESTA N° 2014078,08

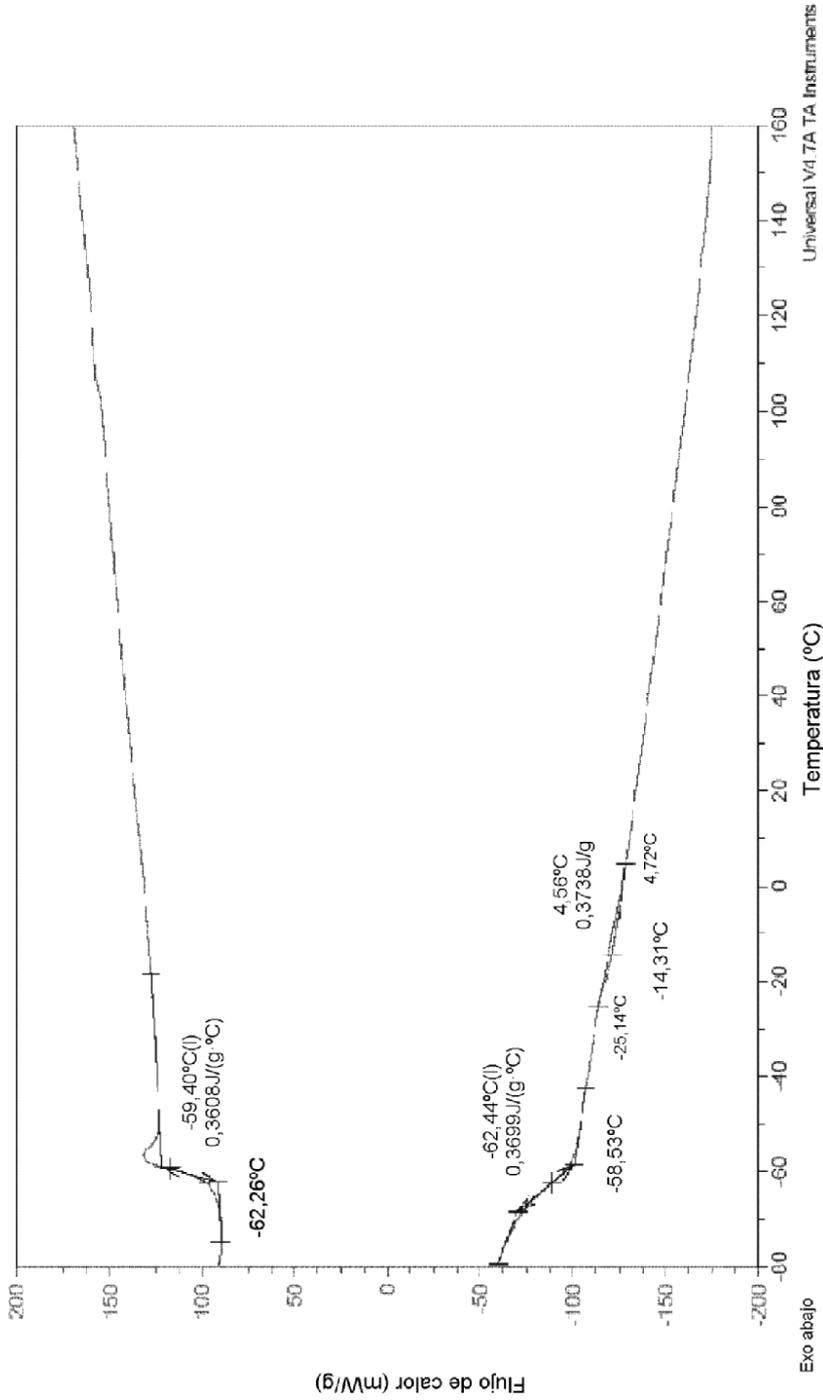


Figura 22  
 Diagrama DSC de poliestireno mostrado en la Tabla 2: G1316 (Ejemplo 15)

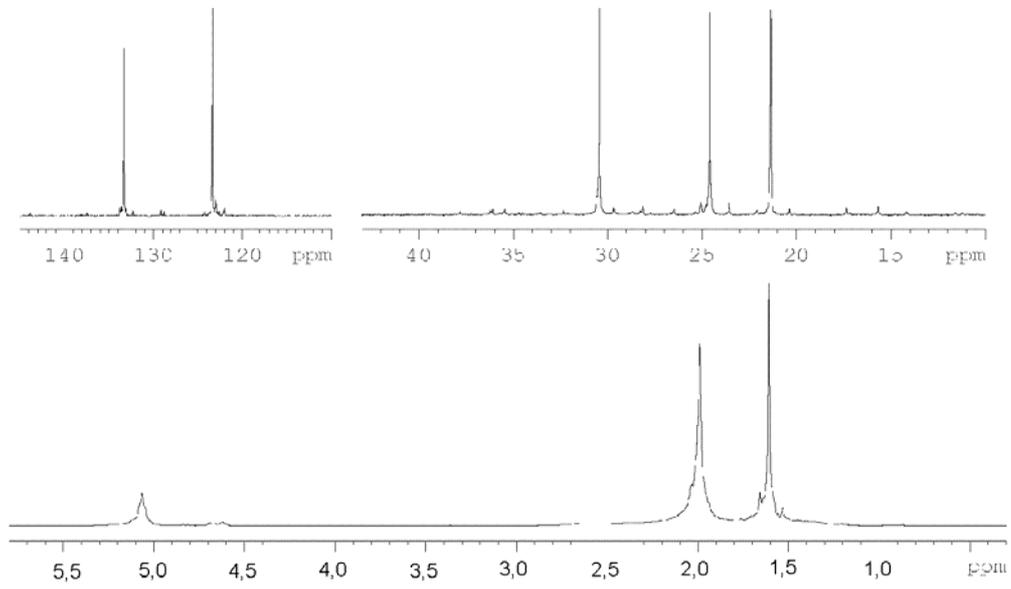


Figura 23

Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (abajo) y de RMN  $^{13}\text{C}$  (arriba) de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: G1316 (Ejemplo 15)

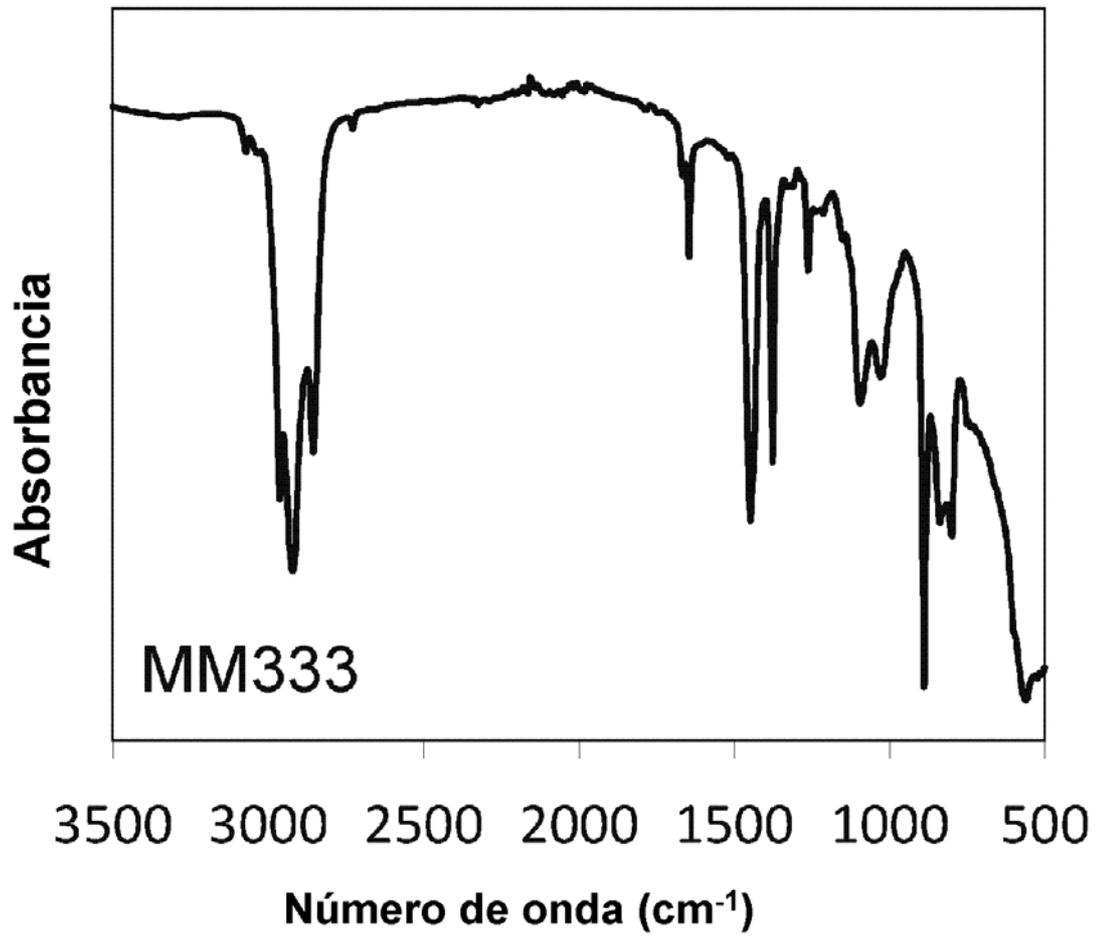


Figura 24

Espectro de FT-IR de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: MM333 (Ejemplo 16)

Archivo: C:\...DSC\NOVELLI\ANALISITA4975.001  
 Operador: NOVELLI  
 Fecha de ejecución: 13-mayo-2014 23:55  
 Instrumento: DSC Q1000 V9.9 compilación 303

**DSC**

Muestra: MM333  
 Tamaño: 15.000 mg  
 Método: M12 - PBD-RA 2 3 RUN 5 C  
 Comentario: RICHIESTA N° 2014078,05

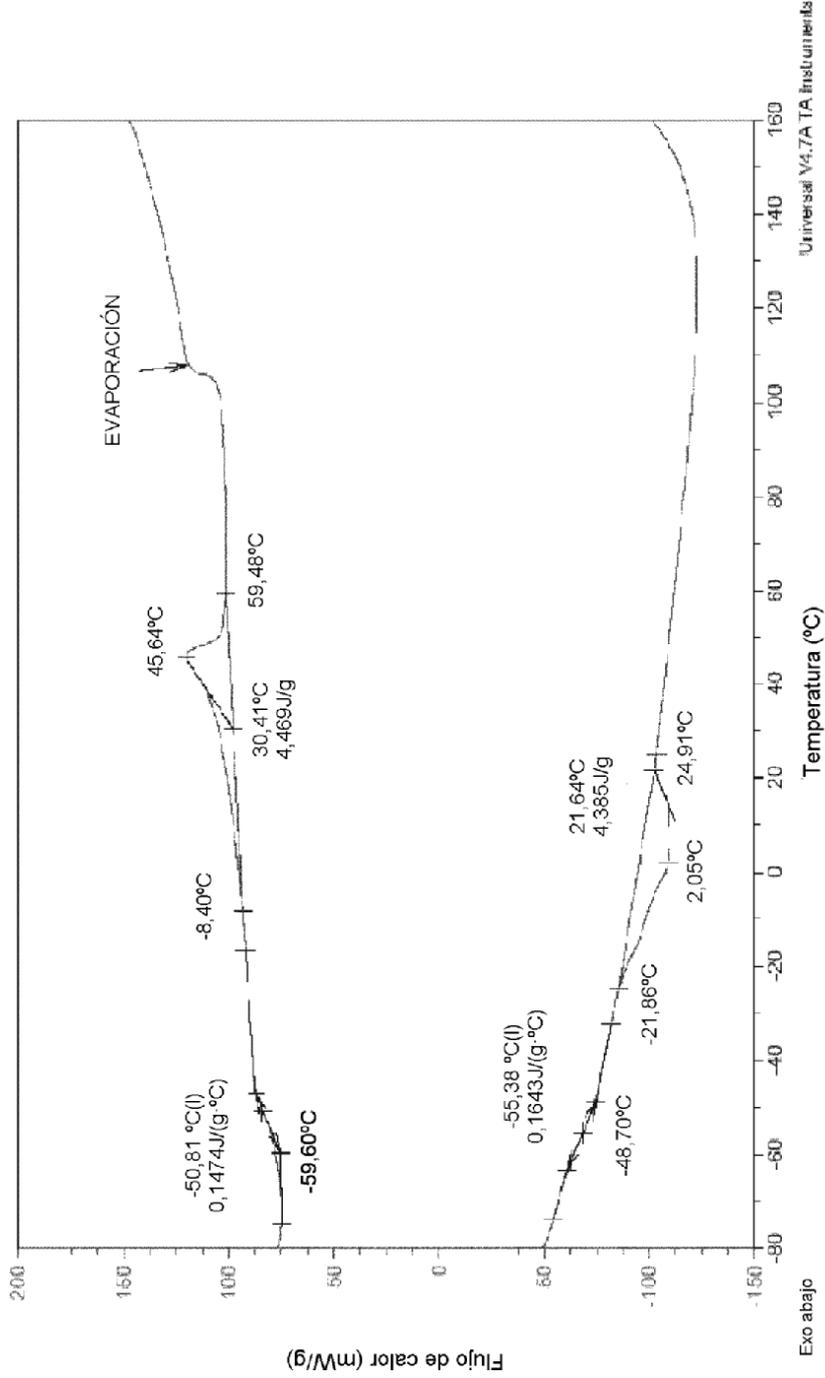


Figura 25  
 Diagrama DSC de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: MM333 (Ejemplo 16)

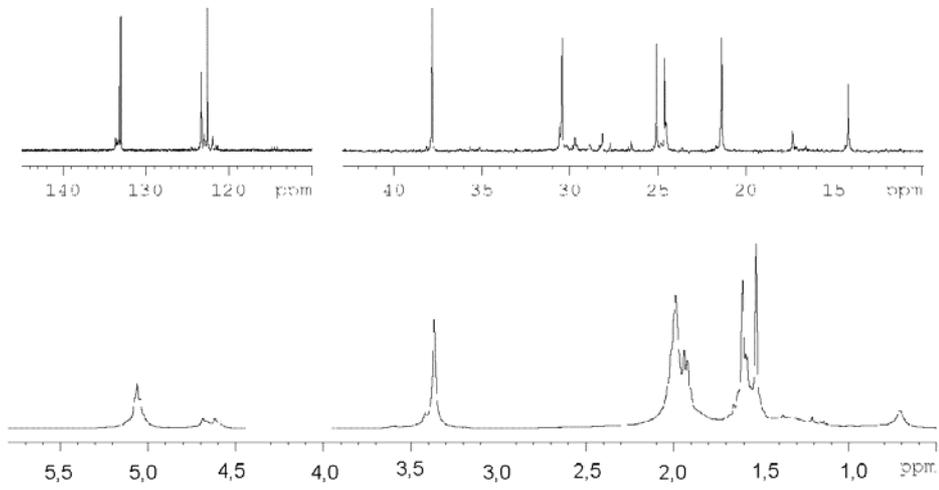


Figura 26

Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (abajo) y de RMN  $^{13}\text{C}$  (arriba) de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: MM333 (Ejemplo 16)

Archivo: C:\DSC\NOVELLI\ANALISIS\ITA4976.002  
 Operador: NOVELLI  
 Fecha de ejecución: 14-mayo-2014 02:01  
 Instrumento: DSC Q1000 V9.9 compilación 303

DSC

Muestra: G1315  
 Tamaño: 15,000 mg  
 Método: M12 - PBD-RA 2.3 RUN 5 C  
 Comentario: RICHIESTA Nº 2014078,07

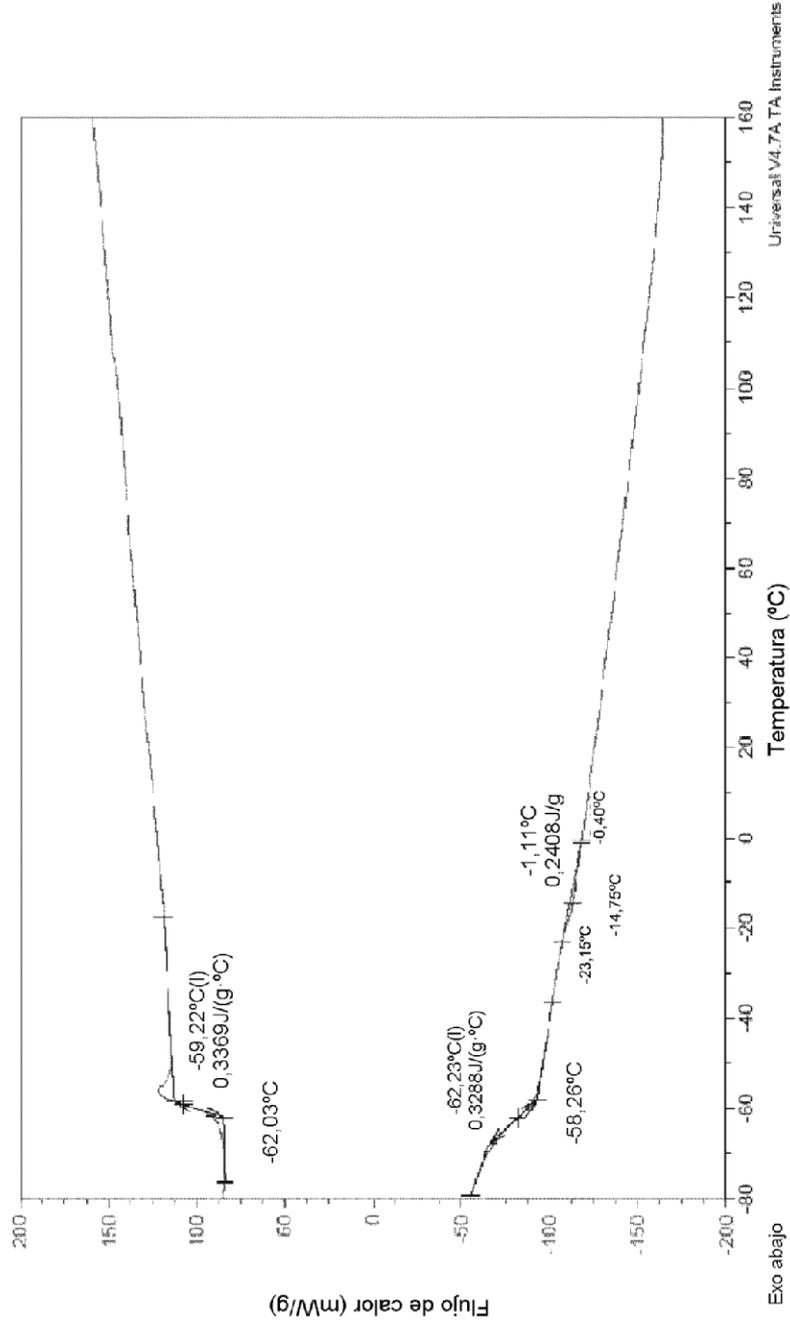


Figura 27

Diagrama DSC de poliestireno mostrado en la Tabla 2: G1315 (Ejemplo 17)

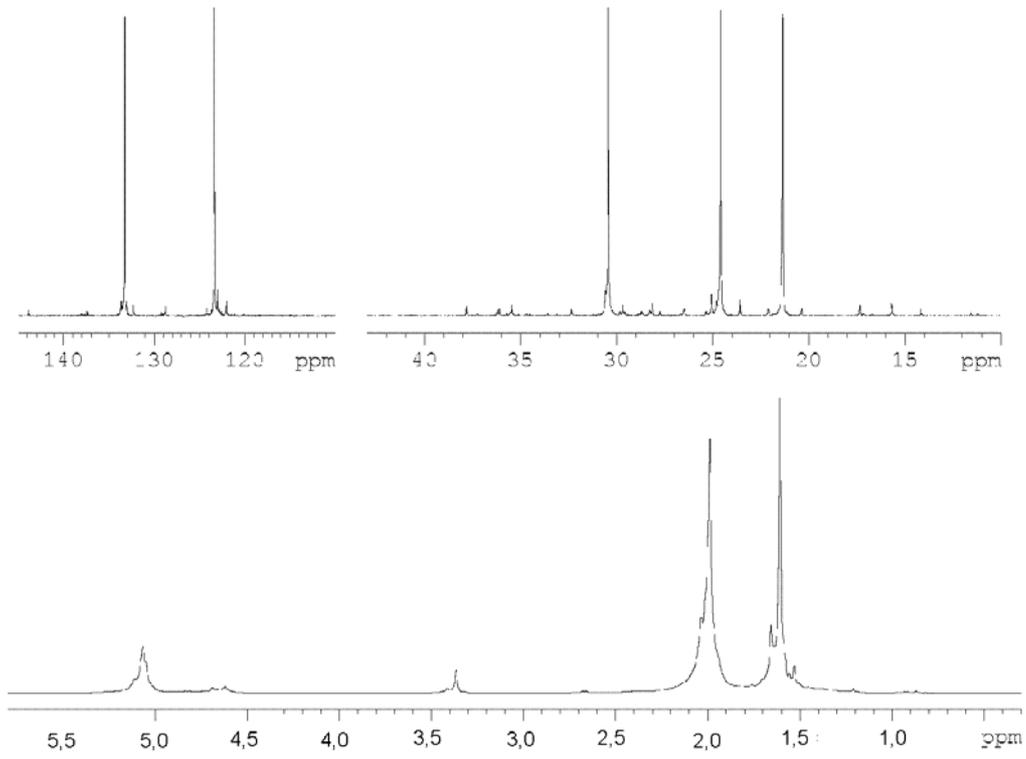


Figura 28

Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (abajo) y de RMN  $^{13}\text{C}$  (arriba) de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: G1315 (Ejemplo 17)

Archivo: C:\... \DSC\NOVELLI\ANALISITA5004.001  
 Operador: NOVELLI  
 Fecha de ejecución: 28-mayo-2014 14:06  
 Instrumento: DSC Q1000 V9.9 compilación 303

Muestra: G1318  
 Tamaño: 14,7000 mg  
 Método: M12 - PBD-RA 2.3 RUN.5 C  
 Comentario: RICHIESTA N° 2014078,06

DSC

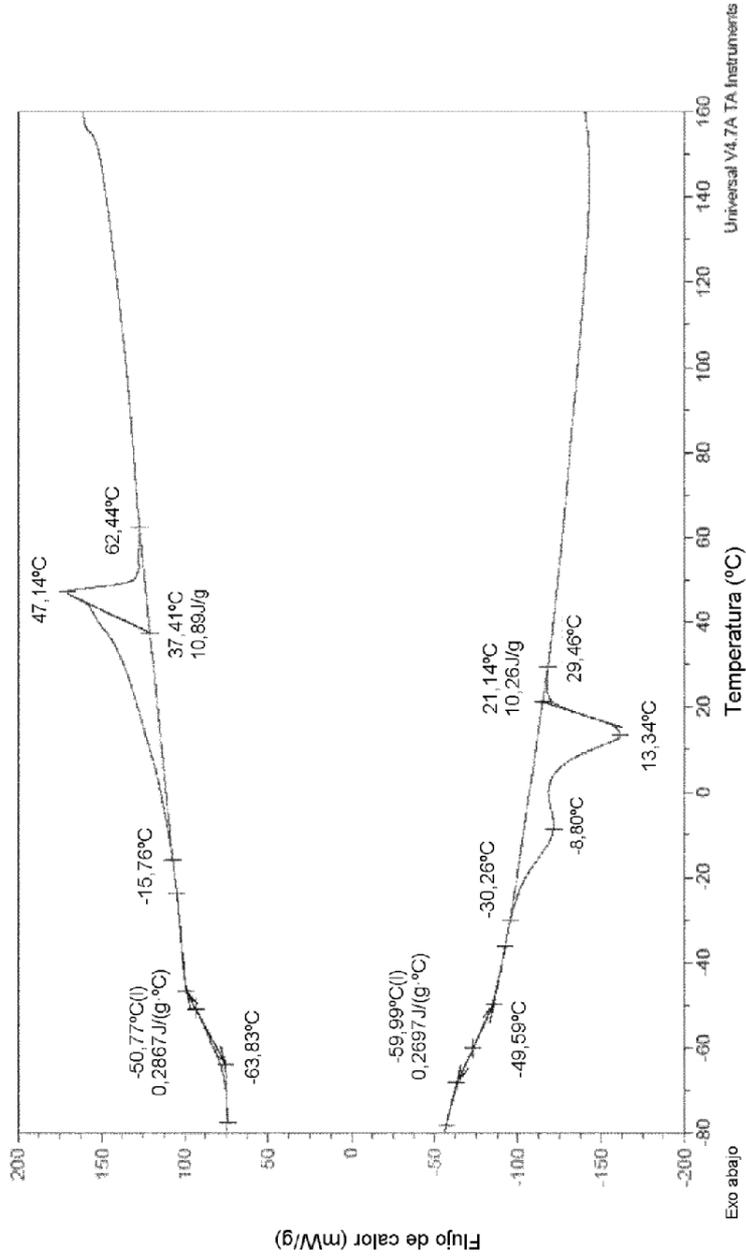


Figura 29

Diagrama DSC de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: G1318 (Ejemplo 18)

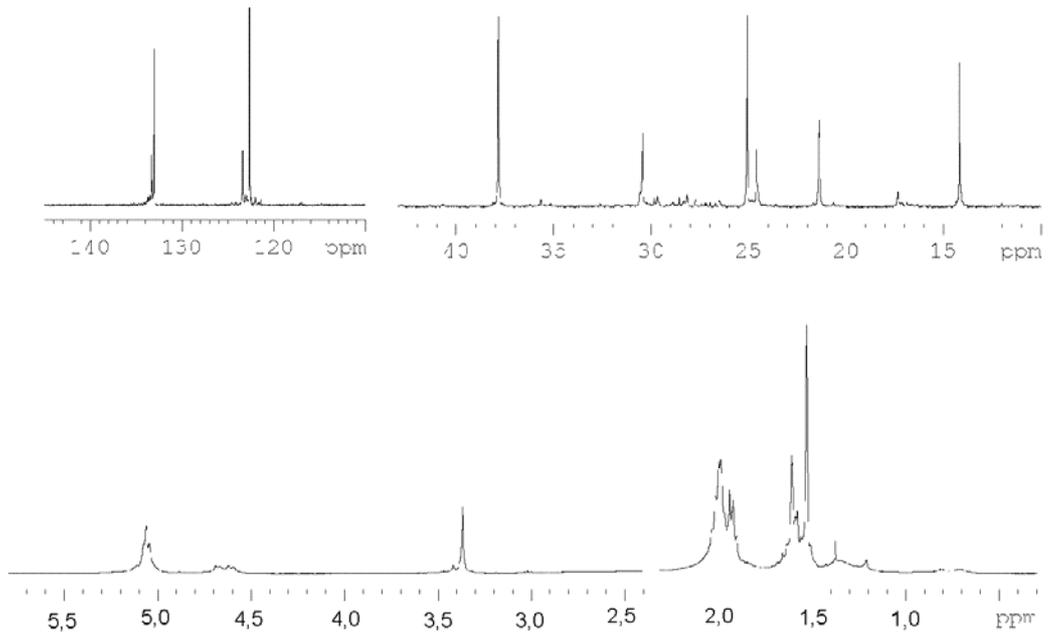


Figura 30

Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (abajo) y de RMN  $^{13}\text{C}$  (arriba) de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: G1318 (Ejemplo 18)

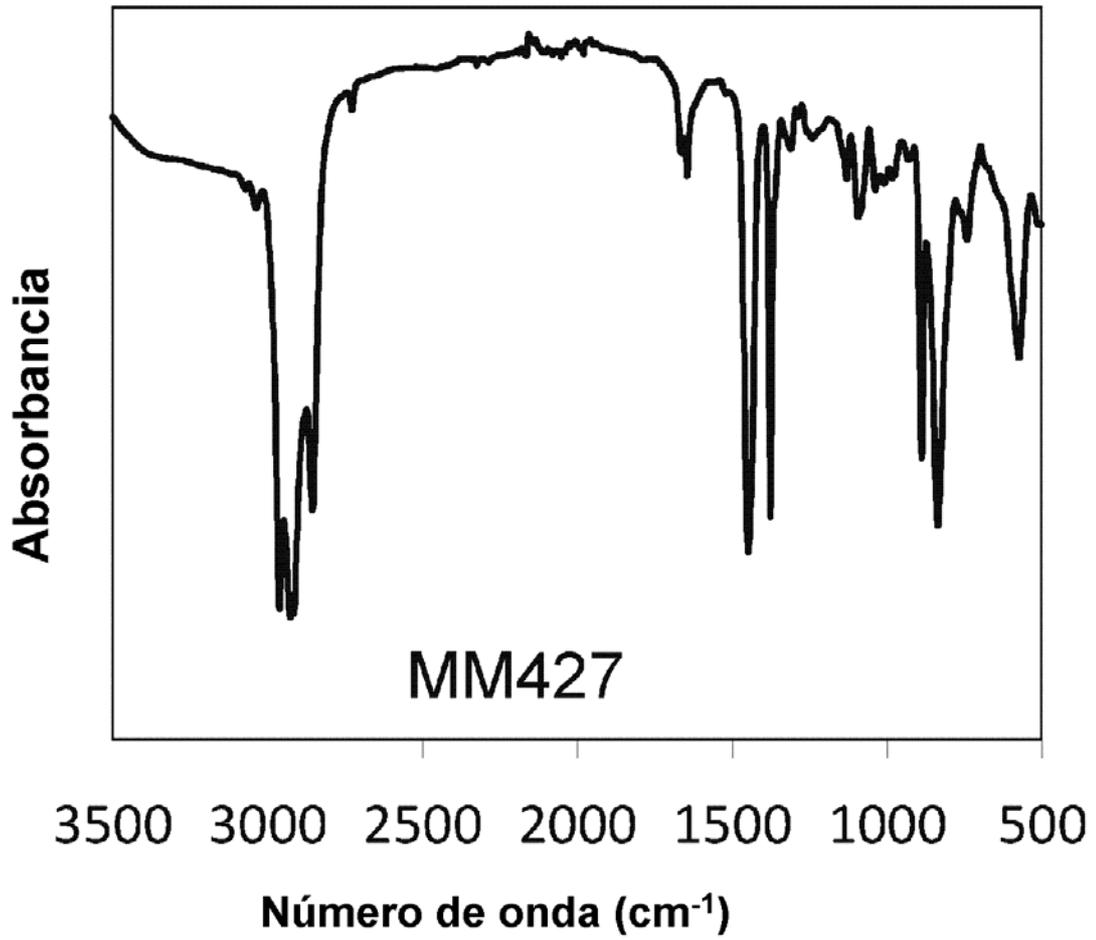


Figura 31

Espectro de FT-IR de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: MM427 (Ejemplo 19)

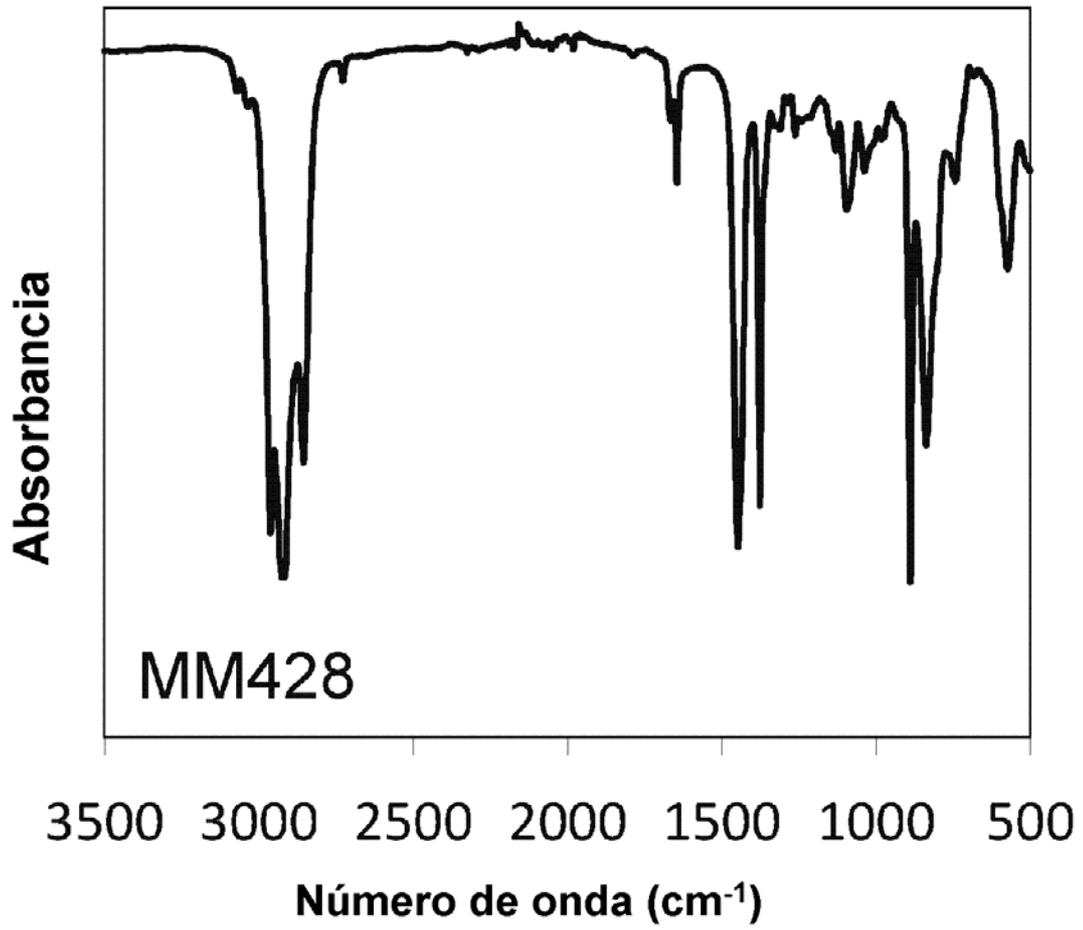


Figura 32

Espectro de FT-IR de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: MM428 (Ejemplo 20)

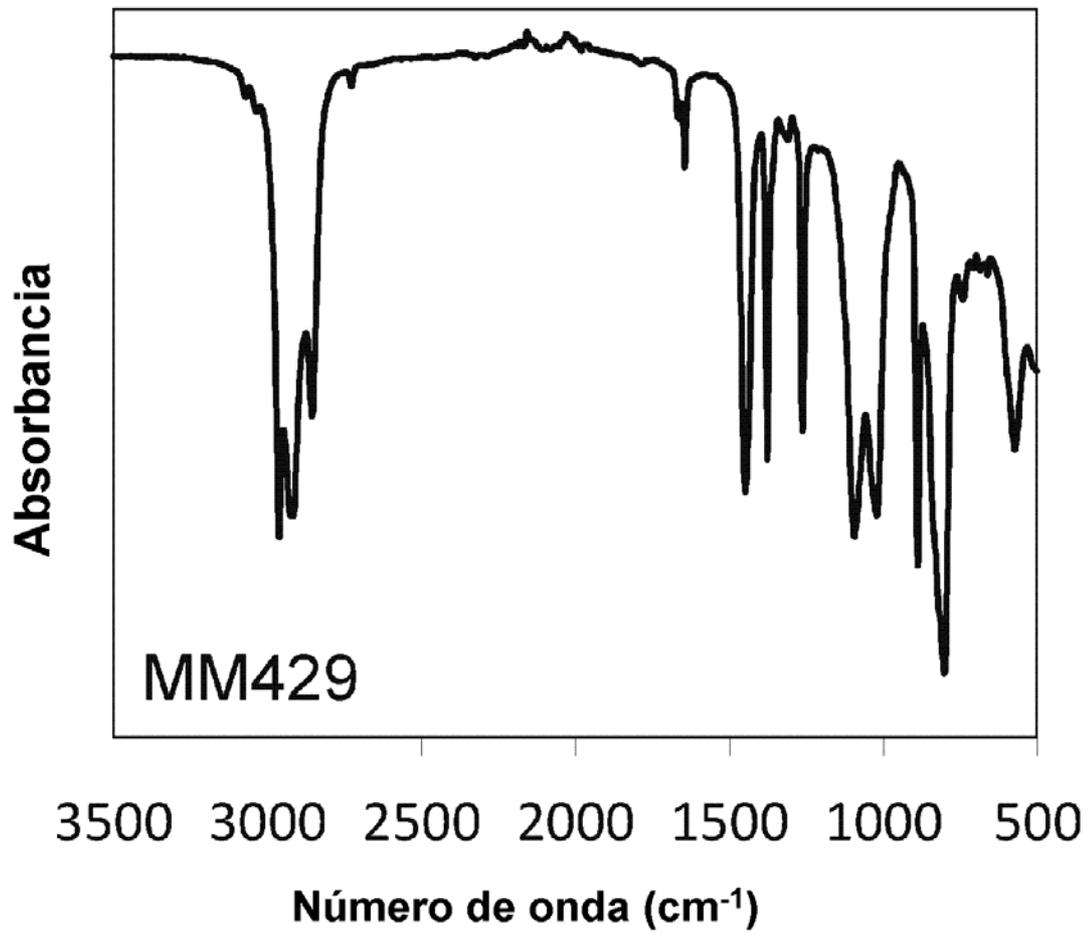


Figura 33

Espectro de FT-IR de poliisopreno mostrado en la Tabla 2: MM429 (Ejemplo 21)