



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112016009334-8 B1



(22) Data do Depósito: 03/11/2014

(45) Data de Concessão: 01/02/2022

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM POLIBUTADIENO DE DIBLOCO ESTEREORREGULAR

(51) Int.Cl.: C08F 295/00; C08F 4/70.

(52) CPC: C08F 295/00; C08F 4/7006; C08F 4/7008; C08F 4/7042; C08F 4/7044.

(30) Prioridade Unionista: 05/11/2013 IT MI2013A001830.

(73) Titular(es): VERSALIS S.P.A..

(72) Inventor(es): FRANCESCO MASI; ANNA SOMMAZZI; GIOVANNI RICCI; GIUSEPPE LEONE; SALVATORE COPPOLA.

(86) Pedido PCT: PCT IB2014065768 de 03/11/2014

(87) Publicação PCT: WO 2015/068095 de 14/05/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/04/2016

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM POLIBUTADIENO DE DIBLOCO ESTEREORREGULAR. Polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-cis e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática. O polibutadieno de dibloco estereorregular pode ser vantajosamente usado tanto na indústria de calçados (por exemplo, na produção de solas para sapatos), quanto na produção de pneus para veículos motores e/ou caminhões.

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM POLIBUTADIENO DE DIBLOCO ESTEREOIRREGULAR”

[0001] A presente invenção diz respeito a um polibutadieno de dibloco estereorregular tendo uma estrutura 1,4-*cis*/1,2 sindiotática.

[0002] Mais especificamente, a presente invenção diz respeito a um polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática.

[0003] A presente invenção também diz respeito a um processo para a preparação de um polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática, que compreende submeter 1,3 butadieno à polimerização estereoespecífica total ou parcial no processo de um sistema catalítico compreendendo pelo menos um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e subsequentemente adicionando pelo menos uma fosfina aromática monodentada e opcionalmente 1,3-butadieno e continuando a polimerização estereoespecífica.

[0004] O polibutadieno de dibloco estereorregular pode ser vantajosamente usado tanto na indústria de calçados (por exemplo, na produção de solas para sapatos) quanto na produção de pneus para veículos motores e/ou caminhões.

[0005] E conhecido que a polimerização estereoespecífica de dienos conjugados é um processo extremamente importante na indústria química para se obter produtos que estão entre as borrachas amplamente usadas.

[0006] Também é conhecido que entre os vários polímeros que podem ser obtidos a partir da polimerização estereoespecífica de 1,3-butadieno (isto é, 1,4-*cis*; 1,4-*trans*; sindiotática 1,2; isotática 1,2; atática 1,2; uma estrutura 1,4-*cis*/1,2 mista tendo um teor variável de unidades 1.2), apenas polibutadieno 1,4-*cis* e polibutadieno 1,2 sindiotática são industrialmente produzidos e comercializados. Outros detalhes com respeito aos polímeros podem ser encontrados, por exemplo, na: Takeuchi Y. *et al.*, “*New Industrial Polymers*”, “*American Chemical Society Symposium Series*” (1974), Vol. 4, páginas 15-25; Halasa A. F. *et al.*, “*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*” (1989),

4ª Ed., Kroschwitz J. I. Ed., John Wiley and Sons, Nova Iorque, Vol. 8, páginas 1031-1045; Tate D. *et al.*, “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (1989), 2ª Ed., Mark H. F. Ed., John Wiley and Sons, Nova Iorque, Vol. 2, páginas 537-590; Kerns M. *et al.*, “*Butadiene Polymers*”, em “*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*” (2003), Mark H. F. Ed., Wiley, Vol. 5, páginas 317-356.

[0007] Polibutadieno 1,4-*cis* é um elastômero sintético no geral tendo um teor de unidades 1,4-*cis* igual a 96 % a 97 %, um ponto de fusão (T_m) de cerca de -2 °C, uma temperatura de cristalização (T_c) de cerca de -25° e uma temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo de -100 °C, cujas propriedades são extremamente similares às daquelas de borracha natural e cujo o uso principal é na produção de pneus para veículos motores e/ou caminhões. Em particular, na produção de pneus, polibutadieno com um teor alto de unidades 1,4-*cis*, é usado.

[0008] Polibutadieno 1,4-*cis* é no geral preparado através dos processos de polimerização que usa vários sistemas catalíticos compreendendo catalisadores com base em titânio (Ti), cobalto (Co), níquel (Ni), neodímio (Nd). Os sistemas catalíticos compreendendo catalisadores com base em cobalto têm uma atividade catalítica alta e estereoespecificidade e podem ser considerados como sendo os mais versáteis entre aqueles listados acima visto que, pela variação de sua formulação, eles são capazes de dar todos os estereoisômeros possíveis de polibutadieno indicados acima, como descrito, por exemplo, em Porri L. *et al.*, “*Comprehensive Polymer Science*” (1989), Eastmond G. C. *et al.* Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Parte II, páginas 53-108; Thiele S. K. H. *et al.*, “*Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews*” (2003), C43, páginas 581-628; Osakada, K. *et al.*, “*Advanced Polymer Science*” (2004), Vol. 171, páginas 137-194; Ricci G. *et al.*, “*Advances in Organometallic Chemistry Research*” (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, páginas 1-36; Ricci G. *et al.*, “*Coordination Chemistry Reviews*” (2010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. *et al.*, “*Cobalt: Characteristics, Compounds and Applications*” (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, páginas 39-81.

[0009] O sistema catalítico bis-acetilacetato de cobalto/cloreto de di-

etilalumínio/água $[\text{Co}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}]$, por exemplo, fornece um polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-*cis* igual a cerca de 97 % e é aquele normalmente usado para a produção industrial deste polímero como descrito, por exemplo, em Racanelli P. *et al.*, “*European Polymer Journal*” (1970), Vol. 6, páginas 751-761. O sistema catalítico tris-acetilacetato de cobalto/ metilaluminoxano $[\text{Co}(\text{acac})_3/\text{MAO}]$ também fornece um polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-*cis* igual a cerca de 97 %, como descrito, por exemplo, em Ricci G. *et al.*, “*Polymer Communication*” (1991), Vol. 32, páginas 514-517.

[0010] O sistema catalítico tris-acetilacetato de cobalto/ tri-etilalumínio/água $[\text{Co}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}]$, por outro lado, fornece um polibutadieno tendo uma estrutura equibinária 1,4-*cis*/1,2 mista como descrito, por exemplo, em: Furukawa J. *et al.*, “*Polymer Journal*” (1971), Vol. 2, páginas 371-378. O sistema catalítico, no processo de dissulfeto de carbono (CS_2), entretanto, é usado nos processos para a produção industrial de 1,2-polibutadieno sindiotático altamente cristalino. Outros detalhes com respeito a aqueles processos podem ser encontrados, por exemplo, na: Ashitaka H. *et al.*, “*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*” (1983), Vol. 21, páginas 1853-1860; Ashitaka H. *et al.*, “*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*” (1983), Vol. 21, páginas 1951-1972; Ashitaka H. *et al.*, “*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*” (1983), Vol. 21, páginas 1973-1988; Ashitaka H. *et al.*, “*Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*” (1983), Vol. 21, páginas 1989-1995.

[0011] Um sistema catalítico extremamente ativo e estereoespecífico para a preparação de 1,2-polibutadieno sindiotático pode ser obtido a partir da combinação do complexo de alila cobalto $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{Co}$ descrito, por exemplo, em Natta G. *et al.*, “*Chemical Communications*” (1967), Edição 24, páginas 1263-1265, com dissulfeto de carbono (CS_2), como descrito, por exemplo, em Ricci G. *et al.*, “*Polymer Communication*” (1988), Vol. 29, páginas 305-307. Este complexo de alila cobalto sozinho é capaz de dimerizar 1,3-butadieno na temperatura ambiente como descrito, por exemplo, na Patente Americana US 5.879.805, mas é apenas capaz de dar 1,2-polibutadieno sindiotático operando em uma temperatura baixa ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) como

descrito, por exemplo, em Ricci G. *et al.*, “*Polymer Communication*” (1988), Vol. 29, páginas 305-307.

[0012] Polibutadienos com uma estrutura 1,2 sindiotática ou uma estrutura 1,4-*cis*/1,2 mista, tendo as unidades 1,4-*cis* e 1,2 aleatoriamente distribuídas ao longo da cadeia polimérica, também podem ser produzidas usando os sistemas catalíticos obtidos pela combinação do dicloreto de cobalto (CoCl₂) ou do dibrometo de cobalto (CoBr₂) com compostos de alumínio orgânicos (por exemplo, compostos de alquila de alumínio ou aluminóxanos), no processo de fosfinas (por exemplo, trifenilfosfina) como descrito, por exemplo, nas seguintes patentes americanas: US 5.879.805, US 4.324.939, US 3.966.697, US 4.285.833, US 3.498.963, US 3.522.332, US 4.182.813, US 5.548.045, US 7.009.013; ou por Shiono T. *et al.*, em “*Macromolecular Chemistry and Physics*” (2002), Vol. 203, páginas 1171-1177, “*Applied Catalysis A: General*” (2003), Vol. 238, páginas 193-199, “*Macromolecular Chemistry and Physics*” (2003), Vol. 204, páginas 2017-2022, “*Macromolecules*” (2009), Vol. 42, páginas 7642-7643. A regiorregularidade e a cristalinidade dos polibutadienos obtidos com os sistemas catalíticos são muito mais baixas (por exemplo, de 80 % a 90 % de unidades 1,2, ponto de fusão (T_m) variando de 75 °C a 90 °C) com respeito àquelas dos polibutadienos obtidos com o sistema catalítico descrito em Ricci G. *et al.*, “*Polymer Communication*” (1988), Vol. 29, páginas 305-307, indicado acima.

[0013] Outros detalhes com respeito à polimerização de 1,3-butadieno com os sistemas catalíticos compreendendo complexos pré-formados de cobalto com várias fosfinas, são fornecidos, por exemplo, nas Patentes Italianas IT 1.349.141, IT 1.349.142, IT 1.349.143 e no Pedido de Patente Internacional WO 2003/018649. O uso de fosfinas diferentes deriva do fato de que é bem conhecido que as propriedades estéricas e eletrônicas de fosfinas dependem enormemente do tipo de substituintes no átomo de fósforo, como descrito, por exemplo, em: Dierkes P. *et al.*, “*Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*” (1999), páginas 1519-1530; van Leeuwen P. *et al.*, “*Chemical Reviews*” (2000), Vol. 100, páginas 2741-2769; Freixa Z. *et al.*, “*Dalton Transactions*” (2003), páginas 1890-1901; Tolman C., “*Chemical Reviews*” (1977), Vol. 77, páginas 313-348.

[0014] Os documentos que dizem respeito ao uso das fosfinas indicadas acima, mostram como o uso de complexos de fosfina pré-formados de cobalto combinados com metil-aluminoxano (MAO) pode permitir que a microestrutura de polibutadieno seja controlada, permitindo assim que polibutadienos com várias estruturas sejam obtidos, dependendo do tipo de fosfina coordenada com o átomo de cobalto.

[0015] A polimerização estereoespecífica de 1,3-butadieno com os sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto com fosfinas alifáticas monodentadas impedidas (por exemplo, P^iBu_3 , P^iPr_3 , $P^iBu_2^iPr$, P^iBu_2Me , P^iBu_2Cy , P^iBuCy_2 , PCy_3 , $PCyp_3$ em que P = fósforo, iBu = *terc*-butila, iPr = *iso*-propila, Cy = cicloexila e Cyp = ciclopentila), fornece polibutadienos com um estrutura prevalentemente 1,4-*cis*, ao passo que polibutadienos tendo uma estrutura 1,4-*cis*/1,2 mista foram obtidos usando os sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto com fosfinas tendo um impedimento menos estérico (por exemplo, PCy_2H ; P^iBu_2H ; PEt_3 ; P^nPr_3 em que P = fósforo, Cy = cicloexila, iBu = *terc*-butila, Et = etila e nPr = *n*-propila), como descrito, por exemplo, em Pedido de Patente Internacional WO 2003/1018649.

[0016] Polibutadienos com um teor alto de unidades 1,4-*cis* ($\geq 96\%$) foram obtidos com os sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto com fosfinas bidentadas [por exemplo, $CoCl_2[R_2P(CH_2)_nPR_2]/MAO$, em que Co = cobalto, Cl = cloro, R = metila, etila, fenila, $n = 1$ ou 2, P = fósforo e MAO = metilaluminoxano), independente do tipo de fosfina bidentada coordenada com o átomo de cobalto, como descrito, por exemplo, em Ricci G. *et al.*, “*Coordination Chemistry Reviews*” (2010), Vol. 254, páginas 661-676; Ricci G. *et al.*, “*Cobalt: Characteristics, Compounds and Applications*” (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, páginas 39-81.

[0017] Os sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto com ligantes selecionados de fosfinas aromáticas [por exemplo, $CoCl_2(PRPh_2)_2/MAO$ (em que Co = cobalto, Cl = cloro, P = fósforo, R = metila, *n*-propila, etila, *iso*-propila, cicloexila, Ph = fenila, MAO = metilaluminoxano] têm, por outro lado, mostrado ser extremamente

ativos para a polimerização 1,2 de 1,3-butadieno, como descrito, por exemplo, nas Patentes Italianas IT 1.349.142, IT 1.349.143. Usando os sistemas catalíticos, de fato, polibutadienos tendo uma estrutura essencialmente 1,2 (dentro de uma faixa de 70 % a 90 %) foram obtidos, tendo um teor variável de unidades 1,2 em relação ao tipo de complexo e às condições de polimerização. Também foi observado que a taticidade dos polibutadienos obtidos depende enormemente do tipo de complexo, isto é, do tipo de fosfina ligada ao átomo de cobalto e que o índice de sindiotaticidade, expresso como o teor (isto é, a porcentagem) de tríades sindiotáticas [(rr) %], determinado pelos espectros ^{13}C -RMN, aumenta com um aumento na exigência estérica do grupo alquila ligado ao átomo de fósforo.

[0018] Os 1,2 polibutadienos obtidos com sistemas de cobalto com menos ligantes de fosfina estericamente impedida (por exemplo, PMePh_2 ; PEtPh_2 ; P^nPrPh_2 em que P = fósforo, Me = metila, Et = etila, Ph = fenila, ^nPr = *n*-propila) têm mostrado ter uma cristalinidade baixa e com um teor de tríades sindiotáticas [(rr).%] variando de 20 % a 50 %, ao passo que os polibutadienos obtidos com os sistemas catalíticos usando ligantes de fosfina com um impedimento estérico mais alto (por exemplo, P^iPrPh_2 , PCyPh_2 em que P = fósforo, ^iPr = *iso*-propila, Ph = fenila, Cy = cicloexila) têm mostrado ser cristalinos, com um ponto de fusão (T_m) variando de 100 °C a 140 °C e com um teor de tríades sindiotáticas [(rr) %] variando de 60 % a 80 %, dependendo das condições de polimerização.

[0019] A polimerização de 1,3-butadieno com os sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto com fosfinas aromáticas tendo a fórmula $\text{CoCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_2/\text{MAO}$ (em que Co = cobalto, Cl = cloro, R = metila, etila, cicloexila, Ph = fenila, MAO = metilaluminoxano) como descrito, por exemplo, nas Patentes Italianas IT 1.349.141, IT 1.349.142, também foi estudada. Usando os sistemas catalíticos, essencialmente 1,2-polibutadienos foram obtidos, mas o índice de sindiotaticidade dos polímeros, sob as mesmas condições de polimerização, tem mostrado ser no geral levemente mais baixo com respeito a aquele dos 1,2-polibutadienos obtidos com os sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto com as fosfinas aromáticas tendo a fórmula $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ descritas acima: o teor de tríades

sindiotáticas [(rr)%], de fato, varia de 15 % a 45 %.

[0020] Mais recentemente, a seguir do sucesso obtido usando os sistemas catalíticos acima compreendendo complexos de fosfina cobalto, vários sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto com ligantes contendo nitrogênio e/ou oxigênio como átomos doadores, foram estudados.

[0021] Kim J. S. *et al.*, em “*e-Polymer*” (*European Polymer Federation*) (2006), No. 27, por exemplo, descrevem a polimerização de 1,3-butadieno com os sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto com ligantes de bis(imino)piridina e sesquicloreto de etilalumínio [Al₂Et₃Cl₃ (EASC)]. Os sistemas catalíticos têm mostrado ser particularmente ativos, fornecendo polibutadienos com um peso molecular alto tendo um teor de unidades 1,4-*cis* igual a 96,4 %.

[0022] Os sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto tendo a fórmula (Salen)Co(II) (em que Salen = bis(salicilaldeído)etilenodiiminato, Co = cobalto) e metilaluminoxano (MAO), caracterizados por uma alta atividade e seletividade 1,4-*cis*, são descritos, por exemplo, por Endo K. *et al.*, em “*Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*” (2006), Vol. 44, páginas 4088-4094.

[0023] Cariou R. *et al.*, em “*Dalton Transactions*” (2010), Vol. 39, páginas 9039-9045, descrevem a síntese e caracterização de uma série de complexos de cobalto (II) [Co(II)] com bis(benzimidazol) que, combinado com metilaluminoxano (MAO), têm mostrado ser altamente seletivo para a polimerização 1,4-*cis* de 1,3-butadieno.

[0024] A síntese e caracterização de uma série de complexos de cobalto (II) [Co(II)] com ligantes de dibenzimidazol e seu uso, combinados com sesquicloreto de etilalumínio (EASC), para a polimerização de 1,3-butadieno, são descritos por Appukuttan *et al.*, em “*Polymer*” (2009), Vol. 50, páginas 1150-1158: os sistemas catalíticos obtidos são caracterizados tanto por uma alta atividade catalítica quanto também uma alta seletividade 1,4-*cis* (até 97 %).

[0025] Complexos de cobalto com ligantes de 2,6-bis[1-(iminofenil)etil]piridina foram sintetizados e caracterizados por Gong D. *et al.*, como descrito em “*Polymer*” (2009), Vol. 50, páginas 6259-6264. Os complexos, combinados com metilaluminoxano (MAO), foram testados quanto à polimerização de 1,3-butadieno,

forneendo os sistemas catalíticos capazes de dar 1,4-*cis* ou 1,4-*trans* polibutadieno, em relação à razão MAO/Co. Operando em uma razão molar MAO/Co igual a 50, um polibutadieno essencialmente 1,4-*trans* (cerca de 94,4 %) foi de fato obtido, ao passo que, operando em uma razão molar MAO/Co igual a 100, um polibutadieno prevalentemente 1,4-*cis* (cerca de 79 %) foi obtido.

[0026] Appukuttan V. *et al.*, em “*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*” (2010), Vol. 325, páginas 84-90, descrevem uma série de complexos tendo a fórmula geral $[\text{Py}(\text{Bm-R})_2]\text{CoCl}_2$ (em que Py = piridila, Bm = benzimidazolila, R = hidrogênio, metila, benzimidazol, Co = cobalto, Cl = cloro), capazes de fornecer, combinados com metilaluminoxano (MAO), polibutadieno 1,4-*cis* de peso molecular alto.

[0027] Gong D. *et al.*, em “*Journal of Organometallic Chemistry*” (2011), Vol. 696, páginas 1584-1590, descrevem uma série de complexos de cobalto (II) $[\text{Co}(\text{II})]$ 2,6-bis(imino)piridina que, combinado com metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador, mostram uma atividade relativamente boa na polimerização de 1,3-butadieno, permitindo que um polibutadieno tendo uma microestrutura 1,4-*cis* dentro de uma faixa de 77,5 % a 97 % seja obtido e permitindo que tanto o peso molecular quanto a distribuição do peso molecular sejam controlados.

[0028] Finalmente, Jie S. *et al.*, em “*Dalton Transactions*” (2011), Vol. 40, páginas 10975-10982 e Ai P. *et al.*, em “*Journal of Organometallic Chemistry*” (2012), Vol. 705, páginas 51-58, recentemente descreveram a possibilidade de se obter polibutadieno com um teor alto de unidades 1,4-*cis* (> 96 %) com os sistemas catalíticos compreendendo catalisadores com base em complexos de cobalto com ligantes de 3-ariliminometil-2-hidroxibenzaldeído, ou com ligantes do tipo NNO (álcoois imino- ou amino-piridílicos), respectivamente.

[0029] Polímeros simétricos ou assimétricos, de dibloco ou tribloco com base em butadieno também são conhecidos na técnica, que, entretanto, diferem enormemente do polibutadieno de dibloco estereoespecífico objeto da presente invenção, do ponto de vista tanto da composição quanto da microestrutura e também do método de produção. Os polímeros de dibloco ou tribloco conhecidos na técnica são de fato essencialmente obtidos pelas reações pós-modificação (por exemplo, enxerto) de

vários homopolímeros, ou pela polimerização aniônica, usando lítioalquilas como reagentes, ou pela polimerização em emulsão, usando iniciadores de radical. Os polímeros de dibloco ou tribloco frequentemente consistem da junção de blocos de polibutadieno tendo estruturas diferentes (prevalentemente, uma estrutura 1,4-*trans*, visto que esta é a estrutura predominante na polimerização aniônica ou *radicalic* de butadieno) com blocos de poliisopreno, estireno ou estireno-butadieno. Em particular, deve ser salientado que em um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*trans*, as ligações duplas estão ao longo da cadeia principal, ao passo que no bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática do polibutadieno de dibloco estereorregular objeto da presente invenção, as ligações duplas estão fora da cadeia principal.

[0030] Outros detalhes com respeito aos polímeros de dibloco ou tribloco acima podem ser encontrados, por exemplo, em: Szwark M. *et al.*, “*Journal of the American Chemical Society*” (1956), Vol. 78, para. 2656; Hsieh H. L. *et al.*, “*Anionic polymerization: principles and practical applications*” (1996), 1ª Ed., Marcel Dekker, Nova Iorque; Lovell P. A. *et al.*, “*Emulsion polymerization and emulsion polymers*” (1997), Wiley Nova Iorque; Xie H. *et al.*, “*Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*” (1985), Vol. 22 (10), páginas 1333-1346; Wang Y. *et al.*, “*Journal of Applied Polymer Science*” (2003), Vol. 88, páginas 1049-1054.

[0031] Também é bem conhecido que embora as polimerizações aniônicas ou *radicalic* permitam que a composição dos polímeros de dibloco ou tribloco obtidas sejam controladas (isto é, a porcentagem de comonômeros presentes), eles não são capazes de exercer um controle adequado do tipo de estereorregularidade dos blocos (por exemplo, no caso de butadieno, a seletividade 1,4-*cis* vs. 1,2 vs. 1,4-*trans*) contrário ao que acontece na polimerização estereoespecífica.

[0032] Zhang X. *et al.*, em “*Polymer*” (2009), Vol. 50, páginas 5427-5433, por exemplo, descrevem a síntese e a caracterização de polibutadienos de tribloco contendo um bloco de polibutadieno 1,4-*trans* alto cristalizado. A síntese foi realizada por meio da polimerização de butadieno aniônico sequencial, no processo do sal de bário do éter etílico de di(etileno glicol)/tri-*iso*-butil-alumínio/-dilítio

(BaDEGEE/TIBA/DLi), como iniciador. Os polibutadienos de tribloco assim obtidos foram analisados e mostraram a seguinte composição: 1,4-trans–b alto-1,4-cis–b baixo-1,4-trans alto (HTPB-*b*-LCPB-*b*-HTPBs). Os polibutadienos de tribloco consistiram de um bloco elástico com um teor baixo de unidades 1,4-*cis* quimicamente ligadas aos blocos com um teor alto de unidades 1,4-*trans* cristalizáveis. A razão entre os blocos (HTPB:LCPB:HTPBs) foi a seguinte: 25:50:25. Os polibutadienos de tribloco HTPB-*b*-LCPB-*b*-HTPBs obtidos consistiram do bloco LCPB com um teor de 1,4-trans igual a 52,5 % e dos blocos HTPB com um teor de 1,4-trans variando de 55,9 % a 85,8 %. Estes valores claramente indicam que a estereorregularidade dos blocos não é alta. Os polibutadienos de tribloco obtidos mostraram uma temperatura de transição vítrea (T_g) igual a cerca de -92 °C e, apenas no processo de um teor de 1,4-trans > 70 %, uma temperatura de cristalização (T_c) igual a cerca de -66 °C.

[0033] Analogamente, Zhang X. *et al.*, em “*Polymer Bulletin*” (2010), Vol. 65, páginas 201-213, descrevem a síntese e a caracterização de copolímeros de tribloco contendo um bloco de polibutadieno 1,4-trans alto cristalizado. Vários copolímeros de tribloco contendo um bloco de polibutadieno 1,4-trans alto cristalizado foram sintetizados por meio da polimerização aniônica sequencial de 1,3-butadieno (Bd) com isopreno (Ip) ou estireno (St), no processo do sal de bário do éter etílico de di(etileno glicol)/tri-*iso*-butil-alumínio/-dilítio (BaDEGEE/TIBA/DLi), como iniciador. Os resultados obtido da análise dos copolímeros de tribloco indicaram que os copolímeros de 3,4-poliisopreno-*b*-médio-1,4-*trans*-polibutadieno-*b*-alto-3,4-poliisopreno-médio e os copolímeros de poliestireno-*b*-alto-1,4-*trans*-polibutadieno-*b*-poliestireno tiveram um bloco de polibutadieno tendo um teor alto de unidades 1,4-*trans* (teor máximo igual a 83 %), blocos de poliisopreno tendo um teor médio de unidades 3,4 (teor variando de 22 % a 27 %) e um teor total de unidades 1,4 (*cis* + *trans*) variando de 72 % a 80 %, ao passo que os blocos de poliestireno mostraram ser atáticos. Os copolímeros tiveram uma temperatura de transição vítrea (T_g) igual a cerca de -80 °C e um ponto de fusão (T_m) igual a cerca de 3 °C.

[0034] A partir do que é indicado acima, pode ser portanto facilmente deduzido que os vários estudos realizados para melhorar/controlar a estereorregularidade de

polímeros de dibloco ou tribloco com base em butadieno, tem mostrado ser insatisfatórios.

[0035] Um outro meio adotado, mais uma vez com o objetivo de melhorar/controlar a estereorregularidade dos polímeros de dibloco ou tribloco com base em butadieno, foi o uso de catalisadores de coordenação com base em metais de transição.

[0036] A este respeito, por exemplo, Naga N. *et al.* em “*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*” (2003), Vol. 41 (7), páginas 939-946 e o Pedido de patente europeu EP 1.013.683, indicam o uso do complexo catalítico $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ (em que Cp = ciclopentadienila, Ti = titânio, Cl = cloro, MAO = metilaluminoxano) como catalisador, de modo a sintetizar copolímeros de bloco contendo blocos de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e blocos de poliestireno tendo uma estrutura sindiotática. Também neste caso, entretanto, copolímeros de bloco não foram obtidos mas ao invés copolímeros tendo sequências múltiplas aleatórias, também devido a uma perda na natureza ativa da polimerização.

[0037] Ban H. T. *et al.* em “*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*” (2005), Vol. 43, páginas 1188-1195, usando o complexo catalítico $\text{Cp}^*\text{TiMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{AlR}_3$ (em que Cp = ciclopentadienila, Ti = titânio, Me = metila, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ = tris(pentafluorofenil)borano, AlR_3 = trialquilalumínio) e Caprio M. *et al.* em “*Macromolecules*” (2002), Vol. 35, páginas 9315-9322, usando um complexo catalítico similar, isto é, $\text{CpTiCl}_3/\text{Ti}(\text{OR}_4)/\text{MAO}$ (em que Cp = ciclopentadienila, Ti = titânio, Cl = cloro, R = alquila, MAO = metilaluminoxano), obtido, operando sob condições de polimerização específicas, copolímeros de multi-bloco contendo blocos de poliestireno com uma estrutura sindiotática e blocos de polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis*. Operando sob condições drásticas, em particular, em temperaturas de polimerização baixas (-20 °C para o bloco de poliestireno sindiotático e -40 °C para o bloco de polibutadieno 1,4-*cis*), de modo a manter a natureza ativa da polimerização, Ban H. T. *et al.* obtiveram, com rendimentos baixos, um copolímero tendo um bloco de poliestireno sindiotático (teor de unidades sindiotáticas > 95 %) e um bloco de polibutadieno 1,4-*cis* (teor de unidades 1,4-*cis* $\cong$ 70 %), que mostraram um ponto de fusão (T_m) igual a 270 °C, atribuído ao bloco de poliestireno sindiotático. Caprio M. *et*

al., por outro lado, operando em uma temperatura de polimerização variando de 25 °C a 70 °C, obtiveram, com rendimentos baixos, um copolímero de multi-bloco tendo sequências de poliestireno sindiotático, poliestireno amorfo e polibutadieno com uma estrutura prevalentemente 1,4-*cis*. Usando os complexos catalíticos acima, entretanto, o controle da composição do copolímero final foi insuficiente, requerendo, entre outras coisas, um fracionamento do produto obtido no final da polimerização de modo a recuperar o copolímero de interesse.

[0038] A Patente Americana US 4.255.296 descreve uma composição compreendendo uma borracha de polibutadieno contendo um polímero obtido através da polimerização de bloco ou polimerização de enxerto de polibutadieno 1,4-*cis* com 1,2-polibutadieno sindiotático, cuja microestrutura compreende um teor de unidades 1,4-*cis* variando de 78 % em peso a 93 % em peso e um teor de unidades sindiotáticas 1,2 variando de 6 % em peso a 20 % em peso, pelo menos 40 % em peso do 1,2-polibutadieno sindiotático sendo cristalizado e tendo uma forma do tipo fibra curta tendo um diâmetro médio variando de 0,05 µm a 1 µm e um comprimento médio variando de 0,8 µm a 10 µm. Visto que a união dos blocos não foi realizada via síntese mas pela reação de pós-modificação (isto é, polimerização de enxerto) no polibutadieno 1,4-*cis* e no 1,2 polibutadieno, o polímero obtido provavelmente tem pontos de junção múltiplos: o polímero é de modo consequente completamente diferente do polibutadieno de dibloco objeto da presente invenção, obtido por meio da polimerização estereoespecífica e em que os dois blocos, isto é, o bloco com uma estrutura 1,4-*cis* e o bloco com uma estrutura 1,2 sindiotática, são unidos um com o outro por meio de uma única junção e não interpenetrados.

[0039] A Patente Americana US 3.817.968 descreve um método para a preparação de polibutadieno 1,4-*cis*/1,2 equibinário, que compreende polimerizar butadieno em uma temperatura variando de -80 °C a 100 °C, em um atmosfera inerte, em um meio não aquoso, no processo de um catalisador obtido da reação de:

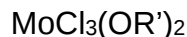
(a) triálquilalumínio tendo a fórmula geral:



em que R representa um radical de hidrocarboneto linear tendo de 1 a 6

átomos de carbono; e

(b) tricloreto de dialcóxi molibdênio tendo a fórmula:



em que R' representa um radical de hidrocarboneto tendo de 1 a 6 átomos de carbono;

a razão molar (a)/(b) sendo não inferior a 6. O polibutadieno assim obtido tem blocos de polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis* e blocos de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática aleatoriamente distribuída ao longo da cadeia polimérica, que significa que nem os blocos de polibutadieno amorfos com uma estrutura 1,4-*cis*, nem blocos de polibutadieno cristalino com uma estrutura 1,2, estão presentes. Também neste caso, portanto, estes polímeros são completamente diferentes do polibutadieno de dibloco objeto da presente invenção, obtido por meio da polimerização estereoespecífica e em que os dois blocos, isto é, o bloco com uma estrutura 1,4-*cis* e o bloco com uma estrutura 1,2 sindiotática, são unidos um com o outro por meio de uma única junção e não interpenetrados.

[0040] Como especificado acima, visto que o polibutadieno está entre os polímeros que são mais amplamente usados industrialmente, em particular para a produção de pneus, o estudo de novos polibutadienos é ainda de grande interesse. Em particular, o estudo de um polibutadieno de dibloco estereorregular com uma estrutura 1,4-*cis*/1,2 sindiotática que seria vantajosamente usada tanto na indústria de calçados (por exemplo, na produção de solas de sapato) quanto na produção de pneus para veículos motores e/ou caminhões, é de grande interesse.

[0041] O Requerente, portanto, considerou o problema de descobrir um polibutadieno de dibloco estereorregular tendo uma estrutura 1,4-*cis*/1,2 sindiotática. Mais especificamente, o Requerente considerou o problema de descobrir um polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática.

[0042] O Requerente também descobriu que a preparação de polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura

1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática, pode ser vantajosamente realizada por meio de um processo que compreende submeter 1,3-butadieno à polimerização estereoespecífica total ou parcial, no processo de um sistema catalítico compreendendo pelo menos um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e subsequentemente adicionando pelo menos uma fosfina aromática monodentada e opcionalmente 1,3-butadieno e continuando a polimerização estereoespecífica. Em particular, o Requerente descobriu que o uso do complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina, permite que um polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis* ativa seja obtido e que a polimerização estereoespecífica subsequente do resíduo, ou 1,3-butadieno, opcionalmente adicionado, no processo da fosfina aromática monodentada, é capaz de dar o polibutadieno de dibloco estereorregular acima. Além disso, o Requerente descobriu que o processo, pela variação do tempo de adição da fosfina aromática monodentada ou da quantidade de 1,3-butadieno, permite que o comprimento dos dois blocos (isto é, do bloco com uma estrutura 1,4-*cis* e do bloco com uma estrutura 1,2 sindiotática) seja modulado no polibutadieno de dibloco estereorregular obtido, dependendo das características do produto final a ser obtido. O Requerente também descobriu que este processo, pela variação do tipo de fosfina aromática monodentada, permite que a cristalinidade do bloco tendo uma estrutura 1,2 sindiotática [isto é, teor de tríades sindiotáticas [(*rr*)%]] a ser modulada e, conseqüentemente, o ponto de fusão (T_m), no polibutadieno de dibloco estereorregular obtido, dependendo das características do produto final a ser obtido.

[0043] Um objeto da presente invenção portanto diz respeito a um polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática, tendo a seguinte fórmula (I):



em que:

- PB_1 corresponde ao bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis*;
- PB_2 corresponde ao bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2

sindiotática;

essencialmente livre de unidades 1,4-trans.

[0044] Para o objetivo da presente descrição e das seguintes reivindicações, o termo “polibutadieno de dibloco estereorregular” significa um polibutadieno em que apenas dois blocos de polibutadieno estão presentes, tendo uma estrutura diferente, isto é, uma estrutura 1,4-*cis* e uma estrutura 1,2 sindiotática, unidos um com o outro através de uma única junção e não interpenetrados.

[0045] Para o objetivo da presente descrição e das seguintes reivindicações, o termo “essencialmente livre de unidades 1,4-trans” significa que, quando presentes, as unidades 1,4-trans estão presentes em uma quantidade mais baixa do que 3 % molar, preferivelmente mais baixa do que 1 % molar, com respeito à quantidade molar total das unidades de butadieno presentes no polibutadieno de dibloco estereorregular.

[0046] Para o objetivo da presente descrição e das seguintes reivindicações, as definições das faixas numéricas sempre compreendem os extremos a menos que de outro modo especificado.

[0047] Para o objetivo da presente descrição e das seguintes reivindicações, o termo “compreendendo” também inclui os termos “que essencialmente consiste de” ou “que consiste de”.

[0048] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o polibutadieno de dibloco estereorregular tem as seguintes características:

- na análise infravermelha (FT-IR), as faixa típicas das unidades 1,4-*cis* e 1,2 centralizaram a 737 cm^{-1} e a 911 cm^{-1} , respectivamente;
- na análise de ^{13}C -RMN, os sinais característicos das junções entre o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 a 30,7 ppm, a 25,5 ppm e a 41,6 ppm.

[0049] A análise infravermelha (FT-IR) e a análise ^{13}C -RMN foram realizadas como indicado abaixo no parágrafo “Análise e Métodos de Caracterização”.

[0050] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente

invenção, no polibutadieno de dibloco estereorregular:

- o bloco tendo uma estrutura 1,4-*cis* pode ter uma temperatura de transição vítrea (T_g) mais baixa do que ou igual a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferivelmente variando de $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-113\text{ }^{\circ}\text{C}$, um ponto de fusão (T_m) mais baixo do que ou igual a $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferivelmente variando de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma temperatura de cristalização (T_c) mais baixa do que ou igual a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferivelmente variando de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- o bloco tendo uma estrutura 1,2 sindiotática pode ter uma temperatura de transição vítrea (T_g) mais baixa do que ou igual a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferivelmente variando de $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, um ponto de fusão (T_m) mais alto do que ou igual a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferivelmente variando de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma temperatura de cristalização (T_c) mais alta do que ou igual a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferivelmente variando de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[0051] Deve ser salientado que a ampla faixa dentro da qual o ponto de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c) do bloco tendo uma estrutura 1,2 varia, pode ser atribuída aos diferentes teores de tríades sindiotáticas $[(rr)\%]$ que dependem do tipo de fosfina usada na polimerização [isto é, o grau de estereorregularidade, a saber o teor de tríades sindiotáticas $[(rr)\%]$ aumenta com um aumento no impedimento estérico da fosfina aromática usada].

[0052] A temperatura de transição vítrea (T_g), o ponto de fusão (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c), foram determinados por meio da análise térmica de DSC (“Calorimetria de Varredura Diferencial”) que foi realizada como indicada abaixo no parágrafo “Análise e Métodos de Caracterização”.

[0053] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, o polibutadieno de dibloco estereorregular pode ter um índice de polidispersão (PDI) correspondendo a uma razão M_w/M_n (M_w = peso molecular médio ponderado; M_n = peso molecular médio numérico) variando de 1,9 a 2,2.

[0054] O índice de polidispersão (PDI) foi determinado por meio de GPC (“Cromatografia de Permeação em Gel”) que foi realizada como indicada abaixo no parágrafo “Análise e Métodos de Caracterização”.

[0055] Deve ser salientado que a presença de um pico estreito e monomodal, isto é, de um índice de polidispersão (PDI) variando de 1,9 a 2,2, indica a presença de

uma espécie polimérica homogênea, excluindo ao mesmo tempo a presença de dois homopolímeros diferentes (isto é, homopolímeros com uma estrutura 1,4-*cis* e 1,2).

[0056] Também deve ser salientado que as frações isoladas (isto é, extrato solúvel em éter e resíduo insolúvel em éter) obtidas submetendo-se o polibutadieno de dibloco estereorregular objeto da presente invenção, à extração sem interrupção com éter dietílico no ponto de ebulição, por 4 horas, sempre têm uma composição/estrutura completamente análoga àquela do polímero de partida “nascente”.

[0057] O polibutadieno de dibloco estereorregular, objeto da presente invenção, quando submetido à Microscopia de Força Atômica (AFM), mostra claramente dois domínios distintos que dizem respeito ao bloco com uma estrutura 1,4-*cis* e ao bloco com uma estrutura 1,2 sindiotática e, em particular, uma distribuição homogênea dos domínios como mostrado na Figura 21 fornecidas abaixo.

[0058] A Microscopia de Força Atômica (AFM) foi realizada como indicada abaixo no parágrafo “Análise e Métodos de Caracterização”.

[0059] Além disso, o polibutadieno de dibloco estereorregular objeto da presente invenção, quando submetido à Análise Mecânica Dinâmica (DMA), mostra um valor de módulo elástico (G') mais alto do que aquele dos polibutadienos comerciais (isto é, Europrene NEOC/S® BR 40 da Versalis spa e Buna CB 24 da Lanxess) como mostrado nas Figuras 12-14 fornecidas abaixo.

[0060] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) foi realizada como indicada abaixo no parágrafo “Análise e Métodos de Caracterização”.

[0061] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, no polibutadieno de dibloco estereorregular, o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* é amorfo, na temperatura ambiente sob condições quiescentes (isto é, não submetidas ao estresse) e podem ter um teor de 1,4-*cis* mais alto do que ou igual a 96 % molar, preferivelmente variando de 97 % molar a 99 % molar, com respeito à quantidade molar total de unidades de butadieno presentes no bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis*.

[0062] Deve ser salientado que no bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis*, o complemento para 100, isto é, um teor mais baixo do que ou igual a 4 % molar,

preferivelmente variando de 1 % molar a 3 % molar, pode ser com uma estrutura 1,2 ou, se presente, com uma estrutura 1,4-trans nas quantidades indicadas acima.

[0063] No polibutadieno de dibloco estereorregular, objeto da presente invenção, o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática pode ter um grau variável de cristalinidade dependendo do teor de tríades sindiotáticas [(rr)%], a saber, do tipo de fosfina aromática monodentada usada: em particular, o grau de cristalinidade aumenta com um aumento no teor de tríades sindiotáticas [(rr)%]. O teor de tríades sindiotáticas [(rr)%] é preferivelmente mais alto do que ou igual a 15 %, preferivelmente variando de 60 % a 80 %.

[0064] Deve ser salientado que, no polibutadieno de dibloco estereorregular objeto da presente invenção, também quando o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 é caracterizado por um teor baixo de tríades sindiotáticas [(rr)%] (isto é, um teor variando de 15 % a 20 %) e, portanto, mostra estar na cristalinidade baixa, tendencialmente amorfa, o teor de unidades 1,2 sempre permanece mais alto do que ou igual a 80 %.

[0065] O teor de tríades sindiotáticas [(rr)%] foi determinado por meio da análise espectroscópica de ^{13}C -RMN que foi realizada como indicada abaixo no parágrafo “Análise e Métodos de Caracterização”.

[0066] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, no polibutadieno de dibloco estereorregular, a razão molar 1,4-cis/1,2 pode variar de 15:85 a 80:20, preferivelmente variando de 25:75 a 70:30.

[0067] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o polibutadieno de dibloco estereorregular pode ter um peso molecular médio ponderado (M_w) variando de 100.000 g/mol a 800.000 g/mol, preferivelmente variando de 150.000 g/mol a 600.000 g/mol.

[0068] A análise e a caracterização às quais o polibutadieno de dibloco estereorregular objeto da presente invenção, foi submetido, mostram que o mesmo pode ter as seguintes características:

- o bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro), quando presente na forma cristalina, sob condições em que o polibutadieno com uma

estrutura 1,4-*cis* é amorfo (bloco mole), isto é, na temperatura ambiente sob condições quiescentes, pode atuar como um enchedor duro (ver a Figura 13 e a Figura 14 que fornecem uma comparação com as tendências teóricas consideradas pelas leis de Guth-Gold e Thomas como descrito, por exemplo, em Eggers E. *et al.*, “*Rubber Chemistry and Technology*” (1996), Vol. 69, No. 2, páginas 253-265 e referências aí indicadas);

- na Análise Mecânica Dinâmica (DMA) em alta temperatura, em particular a 130 °C (ver a Figura 12), o polibutadieno de dibloco estereorregular mostra um comportamento típico de sistemas ramificado caracterizados pela separação de fase entre o bloco duro e o bloco mole; o bloco com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro), de fato, na separação de fase em alta temperatura, atua principalmente como um ponto de ramificação, em particular quando está presente em uma porcentagem minoritária, contanto que a temperatura permaneça mais baixa do que a temperatura de distúrbio da ordem (ODT) do polibutadieno de dibloco estereorregular; além disso, a presença de separação de fase em uma temperatura mais baixa do que a temperatura de distúrbio da ordem (ODT) e, ou ainda mais, em uma temperatura mais baixa do que o ponto de fusão (T_m) do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro), dá as propriedades do polibutadieno de dibloco estereorregular típicas de um elastômero termoplástico [a este respeito, referência deve ser feita ao que está descrito, por exemplo, em: “*Thermoplastic Elastomers*” (2004), 3a edição, Holden, G., Kricheldorf, H. R. e Quirk, R. P., Eds., Hanser Publishers, Munich; I. W. Hamley, “*The Physics of Block Copolymers*” (1998), Hamley I. W., Oxford University Press], particularmente evidentes quando o bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis* (bloco mole) está presente em uma porcentagem mais alta;

- na Análise Mecânica Dinâmica (DMA) em baixa temperatura, isto é, em uma temperatura mais baixa do que o ponto de fusão (T_m) do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro), o polibutadieno de dibloco estereorregular mostra um valor de módulo elástico (G') muito mais alto com respeito aos polibutadienos comerciais com um teor de 1,4-*cis* alto (ver a Figura 13 e a Figura

14) principalmente devido à dureza do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro), presente na forma cristalina.

[0069] Também deve ser salientado que o polibutadieno de dibloco estereorregular objeto da presente invenção, tem numerosas diferenças com respeito tanto aos polibutadienos comerciais com uma estrutura 1,4-*cis* alta quanto também os homopolímeros de referência obtidos como descrito nos seguintes exemplos, tais como, por exemplo:

- a resposta à Análise Mecânica Dinâmica (DMA) de polibutadieno de dibloco estereorregulares torna-se crescentemente mais complexa de um ponto termo-reológico de vista (por exemplo, insuficiência da sobreposição tempo-temperatura com um aumento na porcentagem do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro) presente no polibutadieno de dibloco estereorregular (ver a Figura 15 que mostra os diagramas de Van Gulp-Palmen de vários polibutadienos), devido à transição de fase (transição da primeira ordem) do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro); a transição de fase permite que as características dinâmico-mecânicas do polibutadieno de dibloco estereorregular variem consideravelmente com uma variação na temperatura, permitindo assim que sejam reguladas em relação à aplicação final; além disso, a transição de fase pode ser regulada e conseqüentemente também a complexidade de um ponto termo-reológico de vista do polibutadieno de dibloco estereorregular e seus desempenhos mecânicos no geral, não apenas pela regulação da estereorregularidade do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (isto é, pela variação do teor de tríades sindiotáticas [(rr)%]), mas também pela regulação tanto do peso molecular do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro) e também a porcentagem de bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro) presente no polibutadieno de dibloco estereorregular [outros detalhes com respeito a estes diagramas podem ser encontrados, por exemplo, em: Van Gulp M. *et al.*, “*Rheological Bulletin*” (1998), Vol. 67, páginas 5 a 8; Trinckle S. *et al.*, “*Rheological Acta*” (2001), Vol. 40, páginas 322-328; Trinckle S. *et al.*, “*Rheological Acta*” (2002), Vol. 41, páginas 103-113];

- a possibilidade, no polibutadieno de dibloco estereorregular, de reticular seletivamente (por exemplo, no processo de peróxidos e/ou enxofre e, opcionalmente, de agentes adjuvantes), apenas um dos dois blocos, em particular o bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis* (bloco mole), misturando-se os ingredientes de reticulação com o polibutadieno de dibloco estereorregular em uma temperatura mais baixa do que o ponto de fusão (T_m) do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro), de modo a reduzir ou mesmo para prevenir a dispersão dos ingredientes no bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro);

- a possibilidade de aumentar, com respeito a um homopolímero tendo uma estrutura 1,4-*cis*, a tendência do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis* (bloco mole) para cristalizar, também em temperaturas mais altas do que o ponto de fusão (T_m) do bloco sob condições quiescentes, sob a ação de uma deformação ou estresse imposta do lado de fora; graças à presença do bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro) que atua como um ponto de ramificação e consequentemente aumenta a memória viscoelástica do polibutadieno de dibloco estereorregular (com respeito ao positivo da memória viscoelástica na cristalização induzida pela deformação, referência deve ser feita, por exemplo, a Coppola S. *et al.*, “*Macromolecules*” (2001), Vol. 34, páginas 5030-5036); esta possibilidade pode permitir que o polibutadieno de dibloco estereorregular seja usado em misturas elastoméricas, em particular em misturas elastoméricas para costados de pneu, preferivelmente no processo de polibutadieno 1,4-*cis* e/ou de borracha natural (é, de fato, conhecido na literatura, como descrito, por exemplo, por Santangelo P. G. *et al.* em “*Rubber Chemistry & Technology*” (2003), Vol. 76, No. 4, páginas 892-898, que as borrachas que têm a possibilidade de cristalizar devido a uma deformação e/ou a um estresse imposto do lado de fora, positivamente contribuem para a resistência à fadiga das misturas elastoméricas).

[0070] Também deve ser salientado que, diferente do que é o caso, por exemplo, com copolímeros de poliestireno-polidieno conhecidos na técnica, em que o bloco de poliestireno não pode ser reticulado no processo de enxofre sozinho como agente de

reticulação devido à ausência de ligações duplas residuais isoladas, no polibutadieno de dibloco estereorregular objeto da presente invenção, ambos os blocos, isto é, tanto o bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática (bloco duro) quanto o bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis* (bloco mole), podem ser reticulados (por exemplo, no processo de peróxidos e/ou enxofre e, opcionalmente, de agentes adjuvantes), operando de acordo com procedimentos conhecidos na literatura para a reticulação de polímeros de dieno (a este respeito, referência deve ser feita ao que é descrito, por exemplo, em: “*Science and Technology of Rubber*” (2005), Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., Eds., 3a edição, Elsevier; “*Rubber Technology*” (1987), Morton M. Ed., 3a edição, Van Nostrand Reinhold; “*Rubber Compounding - Chemistry and Applications*” (2004), Rodgers B. Ed., Marcel Dekker; ASTM D3189; ASTM D3186; ISO 2476: 2009 e atualizações subsequentes).

[0071] Como já indicado acima, a presente invenção também diz respeito a um processo para a preparação de um polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática.

[0072] Um outro objeto da presente invenção, portanto, diz respeito a um processo para a preparação de um polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática, que compreende:

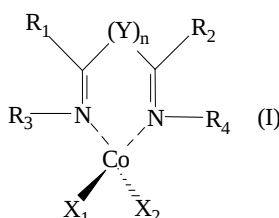
- submeter 1,3-butadieno à polimerização estereoespecífica total ou parcial no processo de um sistema catalítico compreendendo pelo menos um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina, de modo a se obter polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis* ativa;

- adicionar pelo menos uma fosfina aromática monodentada e opcionalmente 1,3-butadieno e continuando a polimerização estereoespecífica, de modo a se obter o polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática.

[0073] Para o objetivo da presente descrição e das reivindicações seguintes, o

nitrogênio de imina pode ser parte de um anel de piridina.

[0074] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina pode ser selecionado de complexos de bis-imina de cobalto tendo a fórmula geral (I):



em que:

- n é 0 ou 1;
- Y representa um grupo $-CR'R''$ em que R' e R'' , os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou um grupo alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , preferivelmente C_1 - C_{15} ; ou um grupo aromático bivalente opcionalmente substituído;
- R_1 e R_2 , os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou eles são selecionados de um grupo alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , preferivelmente C_1 - C_{15} , opcionalmente halogenado, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos; ou R_1 e R_2 podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais eles estão ligados, um ciclo contendo de 4 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , preferivelmente C_1 - C_{15} , o ciclo opcionalmente contendo heteroátomos tais como, por exemplo, oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;
- R_3 e R_4 , os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de um grupo alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , preferivelmente C_1 - C_{15} , opcionalmente halogenado, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos; grupos arila opcionalmente substituídos;
- ou R_2 e R_4 podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais eles estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente

substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como, por exemplo, oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;

- ou R₁ e R₃ podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como, por exemplo, oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;

- X₁ e X₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halógeno tal como cloro, bromo, iodo; ou eles são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, grupos -OCOR₅ ou grupos -OR₅ em que R₅ é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅.

[0075] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, nos complexos de bis-imina cobalto tendo a fórmula geral (I):

- - n é 0;
- - R₁ e R₂, os mesmos ou diferentes, são um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente são um grupo metila;

- - R₃ e R₄, os mesmos ou diferentes, são selecionados de grupos fenila opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente substituídos com um ou mais grupos metila, etila, *iso*-propila, *terc*-butila;

- - X₁ e X₂, os mesmos entre si, são um átomo de halógeno tal como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, preferivelmente cloro.

[0076] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, nos complexos de bis-imina cobalto tendo a fórmula geral (I):

- - n é 1;
- - Y é um grupo CR'R'' em que R' e R'', os mesmos ou diferentes, são um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-

C₂₀, preferivelmente são um grupo propila;

- - R₁ e R₂, os mesmos ou diferentes, são um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente são um grupo metila;

- - R₃ e R₄, os mesmos ou diferentes, são selecionados de grupos fenila opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente substituídos com um ou mais grupos metila, etila, *iso*-propila, *terc*-butila;

- - X₁ e X₂, os mesmos entre si, são um átomo de halógeno tal como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, preferivelmente cloro.

[0077] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, nos complexos de bis-imina cobalto tendo a fórmula geral (I):

- - n é 0;
- - R₁ e R₃, são ligados um com o outro e, juntos com os outros átomos aos quais eles são ligados, formam uma piridina;

- - R₂ é um átomo de hidrogênio, ou é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente é um grupo metila;

- - R₄ é selecionado de grupos fenila opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente um grupo fenila substituído com um ou mais grupos metila, etila, *iso*-propila, *terc*-butila;

- - X₁ e X₂, os mesmos entre si, são um átomo de halógeno tal como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, preferivelmente cloro.

[0078] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, nos complexos de bis-imina cobalto tendo a fórmula geral (I):

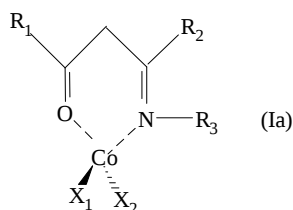
- - n é 1;
- - Y é um grupo bivalente aromático opcionalmente substituído, preferivelmente é um grupo *meta*-fenileno;

- - R₁ e R₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou eles são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente representam um grupo metila;

- - R₃ e R₄, os mesmos ou diferentes, são selecionados de grupos fenila opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente são um grupo fenila substituído com um grupo metila;
- - X₁ e X₂, os mesmos entre si, são um átomo de halógeno tal como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, preferivelmente cloro.

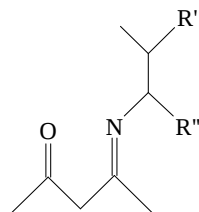
[0079] Outros detalhes com respeito aos complexos de bis-imina cobalto tendo a fórmula geral (I), junto com a sua preparação, podem ser encontrados no pedido de patente Italiana MI2012A002199 no nome do Requerente, cujo conteúdo é aqui incorporado como referência.

[0080] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina pode ser selecionado de complexos de cobalto oxo-nitrogenados tendo a fórmula geral (Ia):



em que:

- R₁ e R₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou eles são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅ opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;
- R₃ representa um átomo de hidrogênio, ou é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅ opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos; grupos arila opcionalmente substituídos; ou R₃ representa um grupo cetoimina tendo a fórmula:



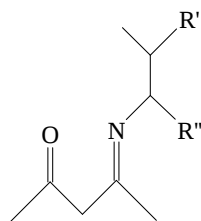
em que R' e R'', os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;

- X₁ e X₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halógeno tal como cloro, bromo, iodo; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, grupos –OCOR₄ ou grupos –OR₄ em que R₄ é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅.

[0081] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, nos complexos de cobalto oxo-nitrogenados tendo a fórmula geral (Ia):

- R₁ e R₂, os mesmos entre si, são um átomo de hidrogênio; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente são um grupo metila;

- R₃ é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀ ou de grupos fenila opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀; preferivelmente substituídos com um ou mais grupos metila, etila, *iso*-propila, *terc*-butila; ou R₃ representa um grupo cetoimina tendo a fórmula:

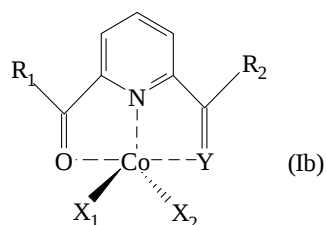


em que R' e R'', os mesmos entre si, representam um átomo de hidrogênio;

- X₁ e X₂, os mesmos entre si, representam um átomo de halógeno tal como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, preferivelmente cloro.

[0082] Outros detalhes com respeito aos complexos de cobalto oxo-nitrogenados tendo a fórmula geral (Ia), junto com a sua preparação, podem ser encontrados no pedido de patente italiana MI2012A002201 no nome do Requerente, cujo conteúdo é aqui incorporado como referência.

[0083] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina pode ser selecionado de complexos de cobalto oxo-nitrogenados tendo a fórmula geral (Ib):



em que

- R₁ e R₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou eles são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;
- Y representa um átomo de oxigênio; ou um grupo -N-R₃ em que R₃ representa um átomo de hidrogênio, ou é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅ opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;
- ou, quando Y representa um grupo -N-R₃, R₂ e R₃ podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais eles estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, o ciclo opcionalmente contendo heteroátomos tais como, por exemplo, oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;
- X₁ e X₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halógeno tal como cloro, bromo, iodo; ou eles são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, grupos -OCOR₄ ou grupos -OR₄ em que R₄ é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅.

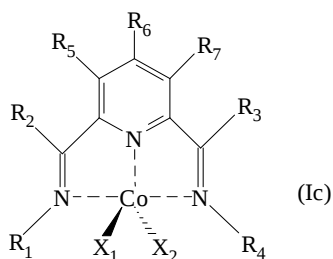
[0084] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção,

nos complexos de cobalto oxo-nitrogenados tendo a fórmula geral (Ib):

- R_1 e R_2 , os mesmos ou diferentes, são um átomo de hidrogênio; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , preferivelmente são um grupo metila;
- Y é um átomo de oxigênio; ou é um grupo -N- R_3 em que R_3 é selecionado de grupos fenila substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , preferivelmente substituídos com um ou mais grupos metila, etila, *iso*-propila, *terc*-butila;
- X_1 e X_2 , os mesmos entre si, são um átomo de halógeno tais como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, preferivelmente cloro.

[0085] Outros detalhes com respeito aos complexos de cobalto oxo-nitrogenados tendo a fórmula geral (Ib), junto com a sua preparação, podem ser encontrados no pedido de patente italiana MI2012A002203 no nome do Requerente, cujo conteúdo é aqui incorporado como referência.

[0086] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina pode ser selecionado de complexos de bis-imino-piridina cobalto tendo a fórmula geral (Ic):



em que:

- R_2 e R_3 , os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , preferivelmente C_1 - C_{15} , opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;
- R_1 e R_4 , diferentes um do outro, representam um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , preferivelmente C_1 -

C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos, grupos arilalquila;

- ou R₁ e R₂ podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, juntos com os outros átomos aos quais estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como, por exemplo, oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;

- ou R₃ e R₄, podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais eles estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como, por exemplo, oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;

- R₅, R₆ e R₇, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos, grupos arilalquila;

- ou R₅ e R₆, podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como, por exemplo, oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;

- ou R₆ e R₇, podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como, por exemplo, oxigênio,

enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;

- X_1 e X_2 , os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halógeno tal como cloro, bromo, iodo; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C_1-C_{20} , preferivelmente C_1-C_{15} , grupos $-OCOR_8$ ou grupos $-OR_8$ em que R_8 é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C_1-C_{20} , preferivelmente C_1-C_{15} .

[0087] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, nos complexos de bis-imino-piridina cobalto tendo a fórmula geral (Ic):

- R_2 e R_3 , os mesmos ou diferentes, são um átomo de hidrogênio; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C_1-C_{20} , preferivelmente são um grupo metila;

- R_1 e R_4 , diferentes um do outro, são um átomo de hidrogênio; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C_1-C_{20} , preferivelmente grupos metila, etila, *n*-propila, *iso*-propila, *n*-butila, *s*-butila, *iso*-butila, *terc*-butila, cicloalquila opcionalmente substituídos, preferivelmente cicloexila, grupos fenila opcionalmente substituído com grupos alquila linear ou ramificado C_1-C_{20} , preferivelmente substituídos com um ou mais grupos *iso*-propila, *terc*-butila; grupos arilalquila, preferivelmente benzila;

- R_5 , R_6 e R_7 , os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio; ou são selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C_1-C_{20} , preferivelmente metila, etila, *n*-propila, *iso*-propila, *n*-butila, *s*-butila, *iso*-butila, *terc*-butila;

- X_1 e X_2 , os mesmos entre si, são um átomo de halógeno tais como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, preferivelmente cloro.

[0088] Outros detalhes com respeito aos complexos de bis-imino-piridina cobalto tendo a fórmula geral (Ic), junto com a sua preparação, podem ser encontrados no pedido de patente italiana MI2012A002206 no nome do Requerente, cujo conteúdo é aqui incorporado como referência.

[0089] O complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina deve ser considerado como estando, de acordo com a presente invenção, em qualquer forma física tal como, por exemplo, forma sólida isolada e purificada, forma solvatada

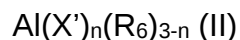
com um solvente adequado, ou forma sustentada sobre sólidos orgânicos ou inorgânicos adequados, preferivelmente tendo uma forma física granular ou de pó.

[0090] Também deve ser salientado que, de acordo com a presente invenção, o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina pode ser preparado *in situ*, isto é, diretamente no ambiente de polimerização. A este respeito, o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina pode ser preparado introduzindo-se separadamente o ligante (obtido como descrito, por exemplo, nos seguintes exemplos), o composto contendo cobalto [por exemplo, dicloreto de cobalto (CoCl_2)] e o 1,3-butadieno pré-selecionado a ser polimerizado, operando sob as condições nas quais a polimerização é realizada.

[0091] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o sistema catalítico pode compreender pelo menos um co-catalisador selecionado de compostos orgânicos de um elemento M' diferente de carbono, o elemento M' sendo selecionado de elementos pertencentes aos grupos 2, 12, 13 ou 14 da Tabela Periódica dos Elementos, preferivelmente de: boro, alumínio, zinco, magnésio, gálio, estanho, ainda mais preferivelmente de alumínio, boro.

[0092] A formação do sistema catalítico compreendendo o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e o co-catalisador, é no geral e preferivelmente realizada em um meio líquido inerte, mais preferivelmente em um solvente de hidrocarboneto. A escolha do complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e do co-catalisador, assim como o método particular usado, pode variar em relação às estruturas moleculares e ao resultado desejado, de acordo com o que é analogamente descrito na literatura específica disponível para peritos no campo para outros complexos de metais de transição com ligantes de imina, como descrito, por exemplo, por L. K. Johnson *et al.* em "*Journal of the American Chemical Society*" (1995), Vol. 117, páginas 6414-6415 e por G. van Koten *et al.* em "*Advances in Organometallic Chemistry*" (1982), Vol. 21, páginas 151-239.

[0093] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, o co-catalisador pode ser selecionado de alumínio alquilas tendo a fórmula geral (II):



em que X' representa um átomo de halógeno tal como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, flúor; R₆ é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, grupos cicloalquila, grupos arila, os grupos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais átomos de silício ou germânio; e n é um número inteiro variando de 0 a 2.

[0094] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, o co-catalisador pode ser selecionado de compostos organo-oxigenados de um elemento M' diferentes de carbono pertencentes aos grupos 13 ou 14 da Tabela Periódica dos Elementos, preferivelmente compostos organo-oxigenados de alumínio, gálio, estanho. Os compostos organo-oxigenados podem ser definidos como compostos orgânicos de M', em que o último é ligado a pelo menos um átomo de oxigênio e a pelo menos um grupo orgânico consistindo de um grupo alquila tendo de 1 a 6 átomos de carbono, preferivelmente metila.

[0095] De acordo com uma outra forma de realização preferida da presente invenção, o co-catalisador pode ser selecionado de compostos organometálicos ou misturas de compostos organometálicos de um elemento M' diferente de carbono capazes de reagir com o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina selecionado de complexos de cobalto tendo a fórmula geral (I), (Ia), (Ib) ou (Ic), indicadas acima, extraíndo daí um substituinte X₁ ou X₂ ligado em σ, para formar, por um lado, pelo menos um composto neutro e por outro, um composto iônico consistindo de um cátion contendo o metal (Co) coordenado pelo ligante e de um ânion orgânico não coordenante contendo o metal M', em que a carga negativa é deslocalizada em uma estrutura multicêntrica.

[0096] Deve ser mencionado que, para o objetivo da presente invenção e das reivindicações seguintes, o termo "Tabela Periódica dos Elementos" se refere à versão da IUPAC da "Tabela Periódica dos Elementos" datada de 22 de junho de 2007, fornecida no seguinte website da Internet

www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf.

[0097] O termo "grupo bivalente aromático" se refere a um grupo carbocíclico aromático contendo um ou mais anéis aromáticos. O grupo bivalente aromático pode

ser opcionalmente substituído com um ou mais grupos, os mesmos ou diferentes, selecionados de: átomos de halógeno tais como, por exemplo, flúor, cloro, bromo; grupos hidroxila; grupos alquila C₁-C₁₂; grupos alcoxila C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Os exemplos específicos de um grupo bivalente aromático são: *orto*-fenileno, *meta*-fenileno, metilfenileno, trimetilfenileno, metoxifenileno, hidroxifenileno, feniloxifenileno, fluorofenileno, clorofenileno, bromofenileno, nitrofenileno, dimetilaminofenileno, naftileno, fenilnaftileno, fenantrenileno, antracenileno.

[0098] O termo “grupos alquila C₁-C₂₀” se refere aos grupos alquila linear ou ramificado tendo de 1 a 20 átomos de carbono. Os exemplos específicos de grupos alquila C₁-C₂₀ são: metila, etila, *n*-propila, *iso*-propila, *n*-butila, *s*-butila, *iso*-butila, *terc*-butila, pentila, hexila, heptila, octila, *n*-nonila, *n*-decila, 2-butiloctila, 5-metilhexila, 4-etilhexila, 2-etilheptila, 2-etilhexila.

[0099] O termo “grupos alquila C₁-C₂₀ opcionalmente halogenados” se refere aos grupos alquila linear ou ramificado tendo de 1 a 20 átomos de carbono, linear ou ramificado, saturados ou insaturados, em que pelo menos um dos átomos de hidrogênio é substituído com um átomo de halógeno tal como, por exemplo, flúor, cloro, bromo, preferivelmente flúor, cloro. Os exemplos específicos de grupos alquila C₁-C₂₀ opcionalmente halogenados são: fluorometila, difluorometila, trifluorometila, triclorometila, 2,2,2-trifluoroetila, 2,2,2-triclororoetila, 2,2,3,3-tetrafluoropropila, 2,2,3,3,3-pentafluoropropila, perfluoropentila, perfluorooctila, perfluorodecila.

[0100] O termo “grupos cicloalquila” se refere aos grupos cicloalquila tendo de 3 a 30 átomos de carbono. Os grupos cicloalquila podem ser opcionalmente substituídos com um ou mais grupos, os mesmos ou diferentes, selecionados de: átomos de halógeno; grupos hidroxila; grupos alquila C₁-C₁₂; grupos alquila C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Os exemplos específicos de grupos cicloalquila são: ciclopropila, 2,2-difluorociclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, hexametilcicloexila, pentametilciclopentila, 2-ciclooctiletila, metilcicloexila, metoxicicloexila, fluorocicloexila, fenilcicloexila.

[0101] O termo “grupos arila” se refere aos grupos carbocíclicos aromáticos. Os

grupos carbocíclicos aromáticos podem ser opcionalmente substituídos com um ou mais grupos, os mesmos ou diferentes, selecionados de: átomos de halógeno tais como, por exemplo, flúor, cloro, bromo; grupos hidroxila; grupos alquila C₁-C₁₂; grupos alcoxila C₁-C₁₂, grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Os exemplos específicos de grupos arila são: fenila, metilfenila, trimetilfenila, metoxifenila, hidroxifenila, feniloxifenila, fluorofenila, clorofenila, bromofenila, nitrofenila, dimetilaminofenila, naftila, fenilnaftila, fenantreno, antraceno.

[0102] O termo “ciclo” se refere a um sistema contendo um anel contendo de 3 a 6 átomos de carbono ou de 4 a 6 átomos de carbono, opcionalmente contendo, além do átomo de nitrogênio, outros heteroátomos selecionados de nitrogênio, oxigênio, enxofre, silício, selênio, fósforo. Os exemplos específicos de ciclo são: piridina, tiadiazol.

[0103] Para o objetivo da presente descrição e das seguintes reivindicações, a frase “temperatura ambiente” se refere a uma temperatura variando de 20 °C a 25 °C.

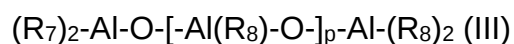
[0104] Os exemplos específicos de alumínio alquilas tendo a fórmula geral (II) que são particularmente úteis para o objetivo da presente invenção são: tri-metil-alumínio, tri-(2,3,3-tri-metil-butil)-alumínio, tri-(2,3-di-metil-hexil)-alumínio, tri-(2,3-di-metil-butil)-alumínio, tri-(2,3-di-metil-pentil)-alumínio, tri-(2,3-di-metil-heptil)-alumínio, tri-(2-metil-3-etil-pentil)-alumínio, tri-(2-metil-3-etil-hexil)-alumínio, tri-(2-metil-3-etil-heptil)-alumínio, tri-(2-metil-3-propil-hexil)-alumínio, tri-etil-alumínio, tri-(2-etil-3-metil-butil)-alumínio, tri-(2-etil-3-metil-pentil)-alumínio, tri-(2,3-di-etil-pentil)-alumínio, tri-*n*-propil-alumínio, tri-*iso*-propil-alumínio, tri-(2-propil-3-metil-butil)-alumínio, tri-(2-*iso*-propil-3-metil-butil)-alumínio, tri-*n*-butil-alumínio, tri-*iso*-butil-alumínio (TIBA), tri-*terc*-butil-alumínio, tri-(2-*iso*-butil-3-metil-pentil)-alumínio, tri-(2,3,3-tri-metil-pentil)-alumínio, tri-(2,3,3-tri-metil-hexil)-alumínio, tri-(2-etil-3,3-di-metil-butil)-alumínio, tri-(2-etil-3,3-di-metil-pentil)-alumínio, tri-(2-*iso*-propil-3,3-dimetil-butil)-alumínio, tri-(2-tri-metilsilil-propil)-alumínio, tri-2-metil-3-fenil-butil)-alumínio, tri-(2-etil-3-fenil-butil)-alumínio, tri-(2,3-di-metil-3-fenil-butil)-alumínio, tri-(2-fenil-propil)-alumínio, tri-[2-(4-fluoro-fenil)-propil]-alumínio, tri-[2-(4-chloro-fenil)-propil]-alumínio, tri-[2-(3-*iso*-propil-fenil-tri-(2-fenil-butil)-alumínio, tri-(3-metil-2-fenil-butil)-alumínio, tri-(2-fenil-pentil)-alumínio, tri-

[2-(penta-fluoro-fenil)-propil]-alumínio, tri-(2,2-difenil-etil)-alumínio, tri-(2-fenil-metil-propil)-alumínio, tri-pentil-alumínio, tri-hexil-alumínio, tri-cicloexil-alumínio, tri-octil-alumínio, hidreto de di-etil-alumínio, hidreto de di-*n*-propil-alumínio, hidreto de di-*n*-butil-alumínio, hidreto de di-iso-butil-alumínio (DIBAH), hidreto de di-hexil-alumínio, hidreto de di-iso-hexil-alumínio, hidreto de di-octil-alumínio, hidreto de di-iso-octil-alumínio, di-hidreto de etil-alumínio, di-hidreto de *n*-propil-alumínio, di-hidreto de iso-butil-alumínio, cloreto de di-etil-alumínio (DEAC), dicloreto de mono-etil-alumínio (EADC), cloreto de di-metil-alumínio, cloreto de di-iso-butil-alumínio, dicloreto de iso-butil-alumínio, sesquicloreto de etilalumínio (EASC) assim como os compostos correspondentes em que um dos substituintes de hidrocarboneto é substituído por um átomo de hidrogênio e aqueles em que um ou dois dos substituintes de hidrocarboneto são substituídos com um grupo *iso*-butila. Cloreto de di-etil-alumínio (DEAC), dicloreto de mono-etil-alumínio (EADC), sesquicloreto de etilalumínio (EASC), são particularmente preferidos.

[0105] Quando usados para a formação de um sistema de polimerização catalítico de acordo com a presente invenção, os alumínio alquilas tendo a fórmula geral (II) podem ser preferivelmente colocados em contato com um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina em proporções tais que a razão molar entre o cobalto presente no complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e o alumínio presente nos alumínio alquilas tendo a fórmula geral (II) pode variar de 5 a 5000, preferivelmente variando de 10 a 1000. A sequência com que o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e o alumínio alquila tendo a fórmula geral (II) são colocados em contato um com o outro, não é particularmente crítica.

[0106] Outros detalhes com respeito aos alumínio alquilas tendo a fórmula geral (II) podem ser encontrados no Pedido de Patente Internacional WO 2011/061151.

[0107] De acordo com uma forma de realização particularmente preferida da presente invenção, os compostos organo-oxigenados podem ser selecionados de aluminóxanos tendo a fórmula geral (III):



em que R_7 , R_8 e R_9 , os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, um átomo de halógeno tal como, por exemplo, cloro, bromo, iodo, flúor; ou eles são selecionados de grupos alquila C_1 - C_{20} linear ou ramificado, grupos cicloalquila, grupos arila, os grupos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais átomos de silício ou germânio; e p é um número inteiro variando de 0 a 1.000.

[0108] Como é conhecido, aluminoxanos são compostos contendo ligações de Al-O-Al, com uma razão O/Al variável, que podem ser obtidos por meio de processos conhecidos na técnica tais como, por exemplo, pela reação, sob condições controladas, de um alumínio alquila, ou um haleto de alumínio alquila, com água ou com outros compostos contendo quantidades pré-determinadas de água disponíveis, como, por exemplo, no caso da reação de alumínio trimetila com sulfato de alumínio hexaidratado, sulfato de cobre pentaidratado, ou sulfato de ferro pentaidratado.

[0109] Os aluminoxanos e em particular metil aluminoxano (MAO), são compostos que podem ser obtidos por meio de processos químicos organometálicos conhecidos tais como, por exemplo, pela adição de alumínio trimetila a uma suspensão em hexano de sulfato de alumínio hidratado.

[0110] Quando usado para a formação de um sistema de polimerização catalítica de acordo com a presente invenção, os aluminoxanos tendo a fórmula geral (III) podem ser preferivelmente colocados em contato com um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina, em tais proporções que a razão molar entre o alumínio (Al) presente no aluminoxano tendo a fórmula geral (III) e o cobalto presente no complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina está variando de 10 a 10.000, preferivelmente variando de 100 a 5.000. A sequência com a qual o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e o aluminoxano tendo a fórmula geral (III) são colocados em contato um com o outro, não é particularmente crítica.

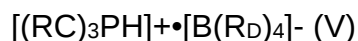
[0111] Além dos aluminoxanos preferidos acima tendo a fórmula geral (III), a definição do composto de acordo com a presente invenção também pode incluir galoxanos, em que, na fórmula geral (III), gálio está presente em substituição de alumínio e estanoxanos, em que, na fórmula geral (III), estanho está presente em

substituição de alumínio, cujo uso como co-catalisadores na polimerização de olefinas no processo de complexos de metalloceno, é conhecido. Outros detalhes com respeito aos galoxanos e estanoxanos podem ser encontrados, por exemplo, nas Patentes Americanas US 5.128.295 e US 5.258.475.

[0112] Os exemplos específicos de aluminóxanos tendo a fórmula geral (III) que são particularmente úteis para o objetivo da presente invenção são: metilaluminóxano (MAO), etil-aluminóxano, *n*-butil-aluminóxano, tetra-*iso*-butil-aluminóxano (TIBAO), *terc*-butil-aluminóxano, tetra-(2,4,4-tri-metil-pentil)-aluminóxano (TIOAO), tetra-(2,3-di-metil-butil)-aluminóxano (TDMBAO), tetra-(2,3,3-tri-metil-butil)-aluminóxano (TTMBAO). Metilaluminóxano (MAO) é particularmente preferido.

[0113] Outros detalhes com respeito aos aluminóxanos tendo a fórmula geral (III) podem ser encontrados no Pedido de Patente Internacional WO 2011/061151.

[0114] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, os compostos ou misturas de compostos podem ser selecionados de compostos de alumínio orgânicos e especialmente de boro, tais como, por exemplo, aqueles representados pelas seguintes fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI):



em que *w* é um número inteiro variando de 0 a 3, cada grupo RC independentemente representa um grupo alquila ou um grupo arila tendo de 1 a 10 átomos de carbono e cada grupo *R_D* independentemente representa um grupo arila parcial ou totalmente, de modo preferível totalmente, fluorado, tendo de 6 a 20 átomos de carbono, P representa um radical de pirrol, opcionalmente substituído.

[0115] Quando usados para a formação de um sistema de polimerização catalítica de acordo com a presente invenção, os compostos ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), podem ser preferivelmente colocados em contato com um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina, em proporções tais que a razão molar entre o metal (M') presente nos compostos ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI) e o cobalto presente

no complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina, é variando de 0,1 a 15, preferivelmente variando de 0,5 a 10, mais preferivelmente variando de 1 a 6. A sequência com que o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e o composto ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), são colocados em contato um com o outro, não é particularmente crítica.

[0116] Os compostos ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), especialmente quando X_1 e X_2 nas fórmulas gerais (I), (Ia), (Ib) ou (Ic) indicadas acima são diferentes de alquila, devem ser usados em uma combinação com um aluminoxano tendo a fórmula geral (III) tal como, por exemplo, metilaluminoxano (MAO), ou, preferivelmente, com um alumínio alquila tendo a fórmula geral (II), mais preferivelmente um alumínio trialquila tendo de 1 a 8 átomos de carbono em cada resíduo de alquila tal como, por exemplo, tri-metil-alumínio, tri-etil-alumínio, tri-*iso*-butilalumínio (TIBA).

[0117] Os exemplos de métodos no geral usados para a formação de um sistema de polimerização catalítica de acordo com a presente invenção, quando compostos ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), são usados, são qualitativamente esquematizados na seguinte lista, que entretanto de nenhum modo limita o escopo global da presente invenção:

(m₁) contato de um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina selecionado dos complexos de cobalto tendo as fórmulas gerais (I), (Ia), (Ib) ou (Ic) indicadas acima, em que pelo menos um de X_1 e X_2 é um grupo alquila, com pelo menos um composto ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), cujo cátion é capaz de reagir com o grupo alquila para formar um composto neutro e cujo ânion é volumoso, não coordenante e capaz de deslocar a carga negativa;

(m₂) reação de um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina selecionado dos complexos de cobalto tendo as fórmulas gerais (I), (Ia), (Ib) ou (Ic) indicadas acima, com pelo menos um alumínio alquila tendo a fórmula geral (II), preferivelmente um alumínio trialquila, usado em um excesso molar de 10/1 a 300/1, seguido pela reação com um ácido de Lewis forte selecionado de compostos

ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), tais como, por exemplo, tris (pentafluorofenil)boro, em uma quantidade quase estequiométrica ou em leve excesso com respeito ao cobalto (Co);

(m₃) contato e reação de um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina selecionado dos complexos de cobalto tendo as fórmulas gerais (I), (Ia), (Ib) ou (Ic) indicadas acima, com um excesso molar de 10/1 a 1.000/1, preferivelmente de 100/1 a 500/1, de pelo menos um alumínio trialquila ou de um haleto de alquil alumínio representado pela fórmula AlR'''_mZ_{3-m} em que R''' é um grupo alquila C₁-C₈ linear ou ramificado, ou uma mistura do mesmo, Z é um halógeno, preferivelmente cloro ou bromo e m é um número decimal variando de 1 a 3, seguido pela adição, à composição assim obtida, de pelo menos um composto ou mistura de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), em quantidades tais que a razão entre o composto ou mistura de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), ou o alumínio do composto ou mistura de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI) e o cobalto do complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina, está variando de 0,1 a 15, preferivelmente variando de 1 a 6.

[0118] Os exemplos de compostos ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), capazes de produzir um sistema catalítico iônico pela reação com um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina de acordo com a presente invenção, são descritos, embora com referência à formação de complexos de metalloceno iônicos, nas seguintes publicações, cujos conteúdos são aqui incorporados como referência:

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

[0119] Os exemplos específicos de compostos ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), particularmente úteis para o objetivo da presente

invenção são: tributilamônio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, tributilamônio-tetrakis-pentafluorofenil-aluminato, tributilamônio-tetrakis-[(3,5-di-(trifluorofenil))-borato, tributilamônio-tetrakis-(4-fluorofenil)]-borato, N,N-dimetilbenzil-amônio-tetrakis-pentafluoro-fenil-borato, N,N-di-metil-hexilamônio-tetrakis-pentafluorofenil-borato, N,N-dimetilanilínio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, N,N-dimetilanilínio-tetrakis-(pentafluoro-fenil)-aluminato, di-(propil)-amônio-tetrakis-(pentafluoro-fenil)-borato, di-(cicloexil)-amônio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenil-carbênio-tetrakis-(pentafluorofenil)-borato, tri-fenilcarbênio-tetrakis-(penta-fluorofenil)-aluminato, tris(pentafluoro-fenil)boro, tris(penta-fluorofenil)-alumínio, ou misturas dos mesmos. Tetrakis-pentafluorofenil-boratos são preferidos.

[0120] Para o objetivo da presente descrição e das seguintes reivindicações, os termos “mol” e “razão molar” são usados com referência aos compostos consistindo de moléculas e também com referência aos átomos e íons, omitindo, para o último, os termos átomo grama ou razão atômica, mesmo se cientificamente mais correto.

[0121] Outros aditivos ou componentes podem ser opcionalmente adicionados ao sistema catalítico acima de modo a adaptá-lo de modo a satisfazer as exigências práticas específicas. Os sistemas catalíticos assim obtidos portanto devem ser considerados como sendo incluídos no escopo da presente invenção. Aditivos e/ou componentes que podem ser adicionados na preparação e/ou formulação do sistema catalítico acima são, por exemplo: solventes inertes, tais como, por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos; éteres alifáticos e/ou aromáticos; aditivos fracamente coordenantes (por exemplo, bases de Lewis) selecionados, por exemplo, de olefinas não polimerizáveis; éteres estericamente impedidos ou eletronicamente insuficientes; agentes de halogenação tais como, por exemplo, haletos de silício, hidrocarbonetos halogenados, preferivelmente clorados; ou misturas dos mesmos.

[0122] Como já especificado acima, o sistema catalítico pode ser preparado de acordo com métodos conhecidos na técnica.

[0123] O sistema catalítico, por exemplo, pode ser preparado separadamente (pré-formado) e subsequentemente introduzido no ambiente da polimerização. A este respeito, o sistema catalítico pode ser preparado reagindo-se pelo menos um

complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina com pelo menos um co-catalisador, opcionalmente no processo de outros aditivos ou componentes selecionados daqueles listados acima, no processo de um solvente tal como, por exemplo, tolueno, heptano, em uma temperatura variando de 20 °C a 60 °C, por um tempo variando de 10 segundos a 10 horas, preferivelmente variando de 30 segundos a 5 horas. Mais detalhes sobre a preparação do sistema catalítico podem ser encontrados nos exemplos fornecidos abaixo.

[0124] Alternativamente, o sistema catalítico pode ser preparado *in situ*, isto é, diretamente no ambiente de polimerização. A este respeito, o sistema catalítico pode ser preparado pela introdução do complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina, o co-catalisador e o 1,3-butadieno a ser polimerizado, separadamente, operando sob as condições nas quais a polimerização é realizada.

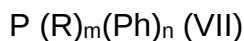
[0125] Para o objetivo do processo objeto da presente invenção, os sistemas catalíticos também podem ser sustentados nos sólidos inertes, preferivelmente consistindo de óxidos de silício e/ou alumínio, tais como, por exemplo, sílica, alumina ou sílico-aluminatos. As técnicas de sustentação conhecidas podem ser usadas para sustentar os sistemas catalíticos, no geral compreendendo o contato, em um meio líquido inerte adequado, entre o carregador, opcionalmente ativado aquecendo-se até temperaturas mais altas do que 200 °C e um ou ambos dos componentes, isto é, o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e o co-catalisador, do sistema catalítico, objeto da presente invenção. Para o objetivo da presente invenção, não é necessário para ambos os componentes serem sustentados, visto que o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina sozinho, ou o co-catalisador, podem estar presentes na superfície do carregador. No último caso, o componente perdido na superfície é subsequentemente colocado em contato com o componente sustentado, no momento em que o catalisador ativo para a polimerização deva ser formado.

[0126] O complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e os sistemas catalíticos com base no mesmo, que foram sustentados em um sólido pela funcionalização do último e a formação de uma ligação covalente entre o sólido e o

complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina, também são incluídos no escopo da presente invenção.

[0127] As quantidades de complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e de co-catalisador que podem ser usadas no processo objeto da presente invenção, variam de acordo com o processo de polimerização a ser realizado. As quantidades são em qualquer caso tais como para se obter uma razão molar entre o cobalto presente no complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina e o metal presente no co-catalisador, por exemplo, alumínio quando o co-catalisador é selecionado de alumínio alquilas tendo a fórmula geral (II) ou aluminóxanos tendo a fórmula geral (III), boro quando o co-catalisador é selecionado de compostos ou misturas de compostos tendo as fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI), incluídos dentro dos valores indicados acima.

[0128] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, a fosfina aromática monodentada pode ser selecionada de fosfinas aromáticas tendo a fórmula geral (VII):



em que:

- R é selecionado de grupos alquila C₁-C₁₆ linear ou ramificado, preferivelmente C₁-C₈, grupos cicloalquila C₃-C₁₆, preferivelmente C₃-C₈, grupos alila opcionalmente substituídos, fenila opcionalmente substituído;
- Ph é fenila opcionalmente substituído;
- m e n, diferentes um do outro, são 1 ou 2, m+n sendo = 3.

[0129] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, a fosfina aromática monodentada pode ser selecionada de: cicloexil-difenilfosfina (PCyPh₂), *iso*-propil-difenilfosfina (PⁱPrPh₂), metil-difenilfosfina (PMePh₂), etil-difenilfosfina (PEtPh₂), *n*-propil-difenilfosfina (PⁿPrPh₂), dimetil-fenilfosfina (PMe₂Ph), dietil-fenilfosfina (PEt₂Ph), dicicloexil-fenilfosfina (PCy₂Ph), tri-fenilfosfina (PPh₃). Cicloexil-difenilfosfina (PCyPh₂), *iso*-propil-difenilfosfina (PⁱPrPh₂), são preferidas.

[0130] Deve ser salientado que quando uma fosfina aromática monodentada com um alto impedimento estérico é usada, tal como, por exemplo, cicloexil-difenilfosfina

(PCyPh₂) tendo um ângulo de cone (θ) igual a 153°, *iso*-propil-difenilfosfina (PⁱPrPh₂) tendo um ângulo de cone (θ) igual a 150°, um polibutadieno de dibloco estereorregular é obtido, em que o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 tem um grau de cristalinidade mais alto, isto é, o mesmo tem um teor de tríades sindiotáticas [(rr) %] mais alto do que ou igual a 50 %, preferivelmente variando de 60 % a 80 % e tem um ponto de fusão (T_m) mais alto do que ou igual a 70 °C, preferivelmente variando de 95 °C a 140 °C, quando uma fosfina aromática monodentada com um impedimento estérico mais baixo é usada, tal como, por exemplo, metil-difenilfosfina (PMePh₂) tendo um ângulo de cone (θ) igual a 136°, etil-difenilfosfina (PEtPh₂) tendo um ângulo de cone (θ) igual a 141°, *n*-propil-difenilfosfina (PⁿPrPh₂) tendo um ângulo de cone (θ) igual a 142°, dimetil-fenilfosfina (PMe₂Ph) tendo um ângulo de cone (θ) igual a 127°, dietil-fenilfosfina (PEt₂Ph) tendo um ângulo de cone (θ) igual a 136°, um polibutadieno de dibloco estereorregular é obtido, em que o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 tem um grau de cristalinidade mais baixo, isto é, o mesmo tem um teor de tríades sindiotáticas [(rr) %] mais baixo do que ou igual a 50 %, preferivelmente variando de 30 % a 40 % e tem um ponto de fusão (T_m) variando de 50 °C a 70 °C. O ângulo de cone (θ) é aquele indicado por Tolman C. A. em "*Chemical Reviews*" (1977), Vol. 77, páginas 313-348.

[0131] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o processo pode ser realizado no processo de um solvente orgânico inerte selecionado, por exemplo, de: hidrocarbonetos alifáticos saturados tais como, butano, pentano, hexano, heptano, ou misturas dos mesmos; hidrocarbonetos cicloalifáticos saturados tais como ciclopentano, cicloexano, ou misturas dos mesmos; mono-olefinas tais como 1-buteno, 2-buteno, ou misturas dos mesmos; hidrocarbonetos aromáticos tais como benzeno, tolueno, xileno, ou misturas dos mesmos; hidrocarbonetos halogenados tais como cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno, clorotolueno, ou misturas dos mesmos. O solvente é preferivelmente selecionado de hidrocarbonetos alifáticos saturados.

[0132] Alternativamente, o processo pode ser realizado usando, como solvente, o

mesmo 1,3-butadieno a ser polimerizado, de acordo com o processo conhecido como “processo volumoso”.

[0133] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, a concentração de 1,3-butadieno a ser polimerizado no solvente orgânico inerte pode variar de 5 % em peso a 50 % em peso, preferivelmente variando de 10 % em peso a 20 % em peso, com respeito ao peso total da mistura de 1,3-butadieno e solvente orgânico inerte.

[0134] De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o processo pode ser realizado em uma temperatura variando de -70 °C a +120 °C, preferivelmente de -20 °C a +100 °C.

[0135] Com referência à pressão, é preferível operar na pressão dos componentes da mistura a ser polimerizada, a pressão diferindo de acordo com a temperatura de polimerização usada.

[0136] O processo pode ser realizado sem interrupção ou por batelada.

[0137] Alguns exemplos ilustrativos e não limitantes são fornecidos abaixo para um melhor entendimento da presente invenção e para a sua forma de realização prática com referência às figuras anexas.

[0138] A Figura 1 mostra o espectro de FT-IR do complexo $\text{CoCl}_2(\text{L2})(\text{GL923})$ (Exemplo 4) (depois da subtração das faixas de nujol).

[0139] A Figura 2 mostra o espectro de FT-IR do complexo $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ (GL924) (Exemplo 8) (depois da subtração das faixas de nujol).

[0140] A Figura 3 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno do Exemplo 9 (GL661).

[0141] A Figura 4 mostra o espectro de ^{13}C -RMN (na esquerda) e o espectro de ^1H -RMN (na direita) do polibutadieno do Exemplo 11 (GL962).

[0142] As Figuras 5A e 5B mostram os diagramas de DSC do polibutadieno do Exemplo 11 (GL962): (5A) cristalização; (5B) fusão.

[0143] A Figura 6 mostra os diagramas de DSC do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 12 (A2).

[0144] A Figura 7 mostra o espectro de ^1H -RMN do polibutadieno de dibloco

estereorregular do Exemplo 12 (A2).

[0145] A Figura 8 mostra o espectro de ^{13}C -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 12 (A2).

[0146] A Figura 9 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno do Exemplo 13 (GL639).

[0147] As Figuras 10A e 10B mostram os diagramas de DSC do polibutadieno do Exemplo 15 (G1169): (10A) cristalização; (10B) fusão.

[0148] A Figura 11 mostra o espectro de ^{13}C -RMN (na esquerda) e o espectro de ^1H -RMN (na direita) do polibutadieno do Exemplo 15 (GL1169).

[0149] As Figuras 12A e 12B mostram os módulos elásticos (G') a 130 °C (12A) e a 30 °C (12B) para o polibutadieno de referência do Exemplo 15 (G1169), para os polibutadienos de dibloco estereorregulares dos Exemplos 16 (G1131), 17 (G1132) e 18 (G1136) e para as amostras do polibutadieno de referência Europrene NEOC/S® BR 40 (BR40) e Buna CB 24 (CB24).

[0150] A Figura 13 mostra os módulos elásticos (G') a 100 rad/s em relação à temperatura para o polibutadieno de referência do Exemplo 15 (G1169), para os polibutadienos de dibloco estereorregulares dos Exemplos 16 (G1131), 17 (G1132) e 18 (G1136) e para a amostra do polibutadieno de referência Europrene NEOC/S® BR 40 (BR40).

[0151] A Figura 14A e 14B mostram os módulos elásticos (G') a 100 rad/s e a 0,1 rad/s, a 30 °C (14A) e a 130 °C (14B) para o polibutadieno de referência do Exemplo 15 (G1169), para os polibutadienos de dibloco estereorregulares dos Exemplos 16 (G1131), 17 (G1132) e 18 (G1136) e para a amostra de polibutadieno de referência Europrene NEOC/S® BR 40 (BR40).

[0152] A Figura 15 mostra os diagramas de Van Gorp-Palmen de: a) polibutadieno de referência do Exemplo 15 (G1169) e amostras de polibutadieno de referência Europrene NEOC/S® BR 40 (BR40) e Buna CB 24 (CB24); b) polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 18 (G1136), polibutadieno de referência do Exemplo 15 (G1169) e amostras do polibutadieno de referência Europrene NEOC/S® BR 40 (BR40) e Buna CB 24 (CB24); c) polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo

17 (G1132), polibutadieno de referência do Exemplo 15 (G1169) e amostras de polibutadieno de referência Europrene NEOC/S[®] BR 40 (BR40) e Buna CB 24 (CB24); d) polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 16 (1131), polibutadieno de referência do Exemplo 15 (G1169) e amostras do polibutadieno de referência Europrene NEOC/S[®] BR 40 (BR40) e Buna CB 24 (CB24).

[0153] A Figura 16 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 16 (G1131).

[0154] A Figura 17 mostra o diagrama de DSC do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 16 (G1131).

[0155] A Figura 18 mostra o espectro ¹H-RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 16 (G1131).

[0156] A Figura 19 mostra o espectro de ¹³C-RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 16 (G1131).

[0157] A Figura 20 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 17 (G1132).

[0158] A Figura 21 diz respeito à Microscopia de Força Atômica (AFM) do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 17 (G1132).

[0159] A Figura 22 mostra o espectro de ¹³C-RMN bidimensional do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 17 (G1132).

[0160] A Figura 23 mostra o espectro de ¹H-¹H COSY RMN bidimensional do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 17 (G1132).

[0161] A Figura 24 mostra o espectro de ¹H-RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 17 (G1132).

[0162] A Figura 25 mostra o espectro de ¹³C-RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 17 (G1132).

[0163] A Figura 26 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 18 (G1136).

[0164] A Figura 27 mostra os diagramas de DSC do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 18 (G1136)

[0165] A Figura 28 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno de dibloco

estereorregular do Exemplo 19 (A4).

[0166] A Figura 29 mostra os diagramas de DSC do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 19 (A4).

[0167] A Figura 30 mostra o espectro de ^1H -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 19 (A4).

[0168] A Figura 31 mostra o espectro de ^{13}C -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 19 (A4).

[0169] A Figura 32 mostra o espectro de ^1H -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 20 (A5).

[0170] A Figura 33 mostra o espectro de ^{13}C -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 20 (A5).

[0171] A Figura 34 mostra os diagramas de DSC do polibutadieno de dibloco estereorregular do Exemplo 20 (A5).

[0172] A Figura 35 mostra a conversão da porcentagem (acima) e rendimento em gramas (abaixo) em relação ao tempo de polimerização (Exemplos 21 a 25 da Tabela 1).

[0173] A Figura 36 mostra os espectros de FT-IR dos polibutadienos obtidos: GL694 (Exemplo 21); GL695 (Exemplo 22); GL696 (Exemplo 23); GL697 (Exemplo 24); GL698 (Exemplo 25).

EXEMPLOS

[0174] Reagentes e materiais

[0175] Os reagentes e materiais usados nos seguintes exemplos da invenção são indicados na seguinte lista, junto com seus pré-tratamentos opcionais e seu fornecedor:

- anilina (Aldrich): destilada em pressão reduzida e preservada em uma atmosfera inerte;
- dicloreto de cobalto (CoCl_2) (Strem Chemicals): usado como tal;
- tetraidrofurano (THF) (Carlo Erba, RPE): mantido na temperatura de refluxo em potássio/benzofenona e depois destilado sob nitrogênio;
- ácido fórmico (85 %) (Carlo Erba, RPE): usado como tal;

- 2,4-pentanodiona (Aldrich): usado como tal;
- 2,3-butanodiona (Aldrich): usado como tal;
- 2-*terc*-butilanilina (Aldrich): destilada em pressão reduzida e preservada em uma atmosfera inerte, ou usada como tal;
- 2,6-di-*iso*-propilaanilina (Aldrich): destilada na pressão reduzida e preservada em uma atmosfera inerte, ou usada como tal;
- benzeno (Aldrich): usado como tal;
- cicloexilamina (Aldrich): usado como tal;
- 2,6-diacetilpiridina (Aldrich): usado como tal;
- tolueno (Aldrich): puro, $\geq 99,5$ %, destilado em sódio (Na) em uma atmosfera inerte;
- pentano (Aldrich): puro, $\geq 99,5$ %, destilado em sódio (Na) em um atmosfera inerte;
- metilaluminoxano (MAO) (solução de tolueno a 10 % em peso) (Aldrich): usado como tal;
- éter dietílico (Carlo Erba, RPE): usado como tal;
- clorofórmio (Carlo Erba, RPE): usado como tal;
- 1,3-butadieno (Air Liquide): puro, $\geq 99,5$ %, evaporado do recipiente antes de cada produção, seco passando-o através de uma coluna empacotada com peneiras moleculares e condensados dentro do reator que foi pré-resfriado a -20 °C;
- ácido clorídrico em solução aquosa a 37 % (Aldrich): usado como tal;
- carbonato de sódio (Na_2CO_3) (Aldrich): usado como tal;
- metanol (Carlo Erba, RPE): tornado anidro pela destilação em magnésio (Mg), ou usado como tal;
- diclorometano (≥ 99 %) (Aldrich): destilado em pentóxido de difósforo (P_2O_5) em uma atmosfera inerte, ou usado como tal;
- tetracloroetano deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): usado como tal;
- clorofórmio deuterado (CDCl_3) (Acros): usado como tal.
- *iso*-propil-difenilfosfina (P^iPrPh_2) (Strem Chemicals): usada como tal;

- cicloexil-difenilfosfina (PCyPh₂) (Strem Chemicals): usada como tal.

Análise e Métodos de Caracterização

[0176] As seguintes Análises e Métodos de Caracterização foram usados.

Análise elementar

a) Determinação de Co

[0177] Para a determinação da quantidade em peso de cobalto (Co) nos complexos de cobalto usados para o objetivo da presente invenção, uma alíquota pesada exatamente, operando em uma caixa seca sob um fluxo de nitrogênio, de cerca de 30 a 50 mg de amostra, foram colocados em um cadinho de platina de cerca de 30 ml, junto com uma mistura de 1 ml de ácido fluorídrico (HF) a 40 %, 0,25 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 96 % e 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) a 70 %. O cadinho foi depois aquecido em uma placa, aumentando a temperatura até o aparecimento de fumos sulfúricos brancos (cerca de 200 °C). A mistura assim obtida foi resfriada até a temperatura ambiente (20 °C a 25 °C), 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) a 70 % foi adicionado e a mistura foi depois aquecida até o reaparecimento de fumos. Depois de repetir a sequência mais duas vezes, uma solução límpida, quase incolor foi obtida. 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) e cerca de 15 ml de água foram depois adicionados frios e a mistura foi depois aquecida a 80 °C por cerca de 30 minutos. A amostra assim preparada foi diluída com água tendo uma pureza MilliQ até um peso de cerca de 50 g, pesados exatamente, para se obter uma solução na qual determinação instrumental analítica foi realizada usando um ICP-OES (plasma de detecção óptica) espectrômetro Thermo Optek IRIS Advantage Duo, pela comparação com soluções em uma concentração conhecida. Para este propósito, uma linha de calibração foi preparada para cada ânálito, dentro da faixa de 0 ppm a 10 ppm, as soluções de medição tendo um título conhecido obtido pela diluição em peso de soluções certificadas.

[0178] A solução da amostra preparada como descrito acima foi diluída mais uma vez pesando-se de modo a se obter concentrações próximas àquelas usadas como referência, antes de realizar a análise espectrofotométrica. Todas as amostras foram

preparadas em duplicata. Os resultados foram considerados aceitáveis se os dados isolados dos testes em duplicata não difere em mais do que 2 % relativos com respeito ao seu valor médio.

b) Determinação de Cloro

[0179] Para este propósito, as amostras dos complexos de cobalto usadas para o objetivo da presente invenção, cerca de 30 mg a 50 mg, foram pesados exatamente em copos de 100 ml em uma caixa seca sob uma corrente de nitrogênio. 2 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e, fora da caixa seca, 50 ml de água MilliQ, foram adicionados. A mistura foi levada ao ponto de ebulição em uma placa sob agitação magnética agitando por cerca de 30 minutos. A mesma foi deixada agitar, ácido sulfúrico diluído (H_2SO_4) 1/5, foi adicionado até que a reação se tornasse ácida e a mistura foi titulada com nitrato de prata (AgNO_3) 0,1 N com um titulador potenciométrico.

c) Determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio

[0180] A determinação do carbono, hidrogênio e nitrogênio, nos complexos de cobalto usados para o objetivo da presente invenção, assim como nos ligantes usados para o objetivo da presente invenção, foi realizada usando um analisador automático Carlo Erba Mod. 1106.

Espectros de ^{13}C -RMN e ^1H -RMN

[0181] Os espectros ^{13}C -RMN e ^1H -RMN foram registrados por meio de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear mod. Bruker Avance 400, usando tetracloreto de carbono deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) a 103 °C e hexametildisiloxano (HDMS) como padrão interno, ou usando clorofórmio deuterado (CDCl_3), a 25 °C e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. As soluções poliméricas tendo concentrações iguais a 10 % em peso com respeito ao peso total da solução polimérica, foram usadas para o propósito.

[0182] A microestrutura dos polímeros, isto é, teor de unidades 1,4-*cis* (%), teor de unidades 1,2 (%) e teor de tríades sindiotáticas [(rr) (%)], foi determinada pela análise dos espectros acima com base no que é indicado na literatura por Mochel, V. D., em "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10,

Edição 4, páginas 1009-1018.

Espectros de ^{13}C -RMN bi-dimensionais

[0183] Os espectros de ^{13}C -RMN bi-dimensionais foram registrados por meio de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear mod. Bruker Avance 400, usando tetracloreto de carbono deuterado ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) a 103 °C e hexametildisiloxano (HDMS) como padrão interno. As soluções poliméricas tendo concentrações iguais a 10 % em peso com respeito ao peso total da solução polimérica, foram usadas para o propósito.

[0184] A atribuição dos sinais foi realizada por meio de técnicas de RMN de HSQC (“Correlação de Quantum Único Heteronuclear”) bi-dimensional e HMBC (“Correlação de Ligação Múltipla Heteronuclear”) que permitem que correlações de próton-carbono de longa duração sejam estabelecidas (“correlações ^1H - ^{13}C de longa duração”).

[0185] A Figura 22, fornecida abaixo, por exemplo, mostra os espectros obtidos para o polibutadieno de dibloco estereorregular obtido no Exemplo 17 (G1132) que teve os seguintes sinais: 30,7 ppm, 25,5 ppm, 41,6 ppm (ver a figura A).

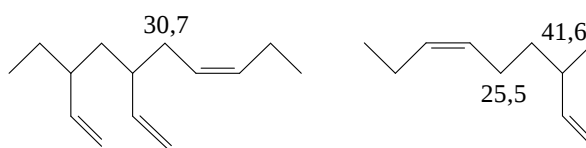


Figura A

[0186] Além disso, a técnica de RMN de ^1H - ^1H COSY (“Espectroscopia de Correlação”) bi-dimensional permitiu que as mudanças químicas dos prótons das unidades 1,4-*cis* e 1,2 adjacentes (isto é, as unidades de junção indicadas com *) “diferentes” daquelas atribuíveis às unidades 1,4-*cis* e 1,2 dentro dos respectivos blocos, fossem identificadas. Cruzando-se os dados obtidos com a técnica ^1H - ^1H COSY, com os dados obtidos com as técnicas HSQC e HMBC mencionadas acima, Foi possível identificar os sinais que dizem respeito às junções entre unidades diferentes. A Figura 23 fornecida abaixo, por exemplo, mostra o espectro obtido para o polibutadieno de dibloco estereorregular obtido no Exemplo 17 (G1132).

Espectros de I.R.

[0187] Os espectros de I.R. (FT-IR) foram registrados por meio de espectrofotômetros Thermo Nicolet Nexus 670 e Bruker IFS 48.

[0188] Os espectros I.R. (FT-IR) dos ligantes usados na presente invenção, foram obtidos dispersando-se os ligantes a serem analisados em brometo de potássio anidro (KBr) (discos de KBr), ou em uma suspensão de nujol.

[0189] Os espectros de I.R. (FT-IR) dos complexos de cobalto usados na presente invenção, foram obtidos dispersando-se o complexo de cobalto a ser analisado em brometo de potássio anidro (KBr) (discos de KBr), ou em uma suspensão de nujol.

[0190] Os espectros de I.R. (FT-IR) dos polímeros foram obtidos a partir de películas poliméricas nos tabletes de brometo de potássio (KBr), as películas sendo obtidas pela deposição de uma solução do polímero a ser analisado em o-diclorobenzeno quente. A concentração das soluções poliméricas analisadas foi igual a 10 % em peso com respeito ao peso total da solução polimérica.

Análise Térmica (DSC)

[0191] A análise térmica pela DSC (“Calorimetria de Varredura Diferencial”), para determinar o ponto de fusão (T_m), a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_c) dos polímeros obtidos, foi realizada usando um calorímetro de varredura diferencial DSC Q1000 da TA Instruments.

[0192] A análise térmica pela DSC padrão (“Calorimetria de Varredura Diferencial” - DSC STD) considera o uso de condições isotérmicas ou uma variação constante na temperatura em relação à faixa de medição inteira. Sob estas condições, a interpretação de várias transformações, ou a quantificação de alguns processos e a energia aí envolvida, são frequentemente complexas e em tempos impossíveis. De modo a resolver estas dificuldades, a técnica de “Calorimetria de Varredura Diferencial Modulada na Temperatura” (TMDSC) foi introduzida, em que uma variação em relação ao tempo, chamada de modulação, é aplicada ao perfil de temperatura clássica. A diferença básica entre DSC STD e TMDSC portanto reside na aplicação de um perfil de temperatura modulado sobreposto com respeito à variação linear simples da temperatura, com uma variação contínua consequente da taxa de aquecimento instantânea. Isto permite que a contribuição para o fluxo de calor dado pelos fenômenos que dizem respeito à variação na taxa de aquecimento (isto é, o fluxo de calor reverso) tal como a capacidade térmica (C_p), a ser identificada e desconvoluído.

Pelas diferenças entre o fluxo térmico total (medido a uma taxa constante) e o fluxo térmico reverso, a contribuição dada pelos fenômenos que não dizem respeito à capacidade térmica (isto é, o fluxo térmico não reverso), podem ser separados.

[0193] Na prática, esta separação consiste de ser capaz de distinguir processos do tipo transição vítrea/fusão/cristalização que ocorrem dentro da mesma faixa de temperatura de acordo com a seguinte equação:

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

em que:

- dH/dt é o fluxo térmico total;
- C_p é a capacidade térmica;
- (dT/dt) é a taxa de aquecimento;
- $C_p(dT/dt)$ é o fluxo térmico reverso;
- $f(T,t)$ é o fluxo térmico não reverso.

[0194] Por estas razões, os seguintes ciclos térmicos foram aplicados, em que a Calorimetria de Varredura Diferencial em Temperatura Modulada (TMDSC) foi aplicada durante os ciclos de resfriamento se modo a ser capaz de distinguir o fenômeno de cristalização da(s) temperatura(s) de transição vítrea (T_g).

[0195] Os ciclos foram repetidos de modo a garantir que o produto não degradasse devido à temperatura ($T_{max} = 155\text{ °C}$).

[0196] Para este propósito, o ciclo térmico aplicado às amostras foi o seguinte (T = temperatura; v = taxa de varredura):

- condicionamento da amostra: aquecimento a partir de $T = 25\text{ °C}$ até $T = 155\text{ °C}$ em $v = 10\text{ °C/min}$ na varredura padrão seguido por um perfil de resfriamento de $T = 155\text{ °C}$ a $T = -130\text{ °C}$ em $v = 3\text{ °C/min}$ em uma modulação de $\pm 0,47\text{ °C}$ a cada 60 segundos com TMDSC (isto é, DSC Modulado) (1º ciclo);
- aquecimento subsequente de $T = -130\text{ °C}$ a $T = 155\text{ °C}$ em $v = 10\text{ °C/min}$ (varredura padrão) (2º ciclo);
- manter a amostra em $T = 155\text{ °C}$ por 2 minutos e resfriamento subsequente com o mesmo procedimento como o 1º ciclo (TMDSC) (3º ciclo);

- aquecimento de cauda $T = -130\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ com o mesmo procedimento como o 2º ciclo (varredura padrão) (4º ciclo).

Determinação do peso molecular

[0197] A determinação do peso molecular (MW) dos polímeros obtidos foi realizada por meio da GPC (“Cromatografia de permeação em gel”) operando sob as seguintes condições:

- bomba 1100 da Agilent;
- detector de I.R. 1100 da Agilent;
- colunas PL Mistas-A;
- solvente/eluente: tetraidrofurano (THF);
- taxa de fluxo: 1 ml/min;
- temperatura: 25 °C;
- cálculo da massa molecular: método da Calibração Universal.

[0198] O peso molecular médio ponderado (M_w) e o índice de polidispersão (PDI) correspondendo à razão M_w/M_n (M_n = peso molecular médio numérico), são relatados.

Microscopia de Força Atômica (AFM)

[0199] Para este propósito, uma película fina do polibutadieno de dibloco estereorregular a ser analisado foi preparada, depositando-se uma solução em clorofórmio ou em tolueno, do polibutadieno de dibloco estereorregular, por meio de revestimento giratório sobre um substrato de silício.

[0200] A análise foi realizada sem contato dinâmico (modo de não contato ou modo de adensamento), usando um microscópio de força atômica (AFM) NTEGRA Espectra de N-MDT. Durante a varredura da superfície da película fina, as variações na amplitude das oscilações da ponta fornecem informação topográfica que diz respeito à superfície do mesmo (imagem HEIGHT). Além disso, as variações de fase das oscilações da ponta podem ser usadas para distinguir entre tipos diferentes de materiais presentes na superfície da película (diferentes fases do material). A Figura 21 fornecida abaixo, por exemplo, mostra os dados obtidos para o polibutadieno de dibloco estereorregular obtido no Exemplo 17 (G1132).

Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

[0201] A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) foi realizada usando um reômetro RMS 800 da Rheometrics Scientific, equipado com geometria de placas paralelas de 8 mm.

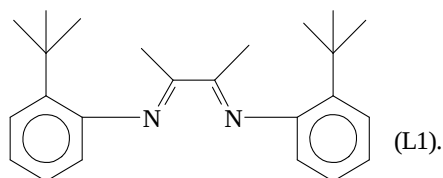
[0202] As amostras a serem analisadas foram carregadas no reômetro e reguladas por termostato a 130 °C antes de serem analisadas. Quatro varreduras de frequência consecutivas foram realizadas para cada amostra, a 130 °C, a 100 rad/s e a 0,01 rad/s, de modo a atingir o relaxamento completo do estresse conectado com a carga e o aperto da amostra entre as placas. Uma outra série de varreduras de frequência foi realizada, na mesma amostra, a jusante desta série de varreduras de frequência, de 100 rad/s a 0,1 rad/s, a 110 °C, 90 °C, 70 °C, 50 °C e 30 °C, de modo a estudar a resposta da amostra em relação tanto à frequência quanto à temperatura.

[0203] Como uma comparação, além da amostra de polibutadieno obtida no Exemplo 15 (G1169) [polibutadieno 1,4-*cis* (homopolímero de referência)], amostras obtidas a partir de polibutadienos comerciais com um alto teor de 1,4-*cis*, isto é, Europrene NEOC/S® BR 40 (BR40) e Buna CB 24 (CB24), foram submetidos à mesma análise.

[0204] As Figuras 12 a 14 fornecidas abaixo, por exemplo, mostram o valor dos módulos elásticos (G') para os polibutadienos de dibloco estereorregulares dos Exemplos 16 (G1131), 17 (G1132) e 18 (G1136) e para as amostras de referência de polibutadieno do Exemplo 15 (G1169), Europrene NEOC/S® BR 40 (BR40) e Buna CB 24 (CB24).

EXEMPLO 1

Síntese do ligante tendo a fórmula (L1)



[0205] Um poucas gotas do ácido fórmico foram adicionadas à uma solução de 13,49 g (90 mmoles) de 2-*terc*-butilanilina em 50 ml de metanol, obtendo uma solução amarela. Uma solução de 2,3-butandiona (3,875 g – 45 mmoles) em 30 ml de metanol

foi adicionada às gotas a solução, sob agitação.

[0206] A mistura inteira foi deixada sob agitação, na temperatura ambiente, por cerca de 2 horas, até que um precipitado amarelo fosse observado. A mistura foi deixada repousar por 14 horas e foi subsequentemente filtrada e seca sob vácuo, na temperatura ambiente, obtendo 14,1 g de um produto sólido amarelo (rendimento = 90 %) tendo a fórmula (L1).

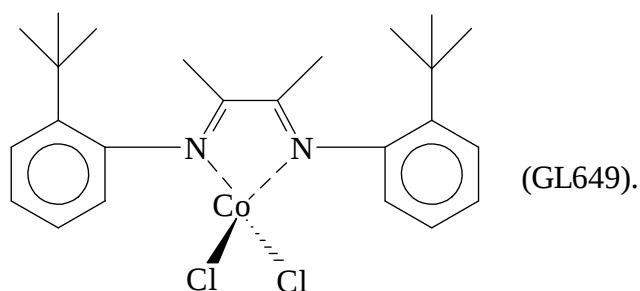
[0207] FT-IR (nujol): 1636 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$.

[0208] Peso molecular (MW): 348,53.

[0209] Análise elementar [encontrado (calculado)]: C: 81,95 % (82,71 %); H: 9,26 % (9,25 %); N: 8,02 % (8,01 %).

EXEMPLO 2

Síntese de $\text{CoCl}_2(\text{L1})$ (GL649)



[0210] O dicloreto de cobalto (CoCl_2) (0,369 g; 2,84 mmoles) foi introduzido em um frasco de reação de 100 ml junto com 70 ml de tetraidrofurano (THF). A mistura inteira foi mantida sob agitação por uns poucos minutos, na temperatura ambiente e o ligante tendo a fórmula (L1) (1,14 g; 3,27 mmoles; razão molar L1/Co = 1,15), obtido como descrito no Exemplo 1, foi depois adicionado. A suspensão verde/azul clara obtida foi mantida sob agitação, na temperatura ambiente, por 48 horas. O solvente foi depois removido sob vácuo e o resíduo sólido obtido foi secado sob vácuo na temperatura ambiente e subsequentemente carregado no septo poroso de um extrator aquecido por sólidos e extraído, sem interrupção, com pentano no ponto de ebulição, por 24 horas, de modo a remover o ligante não reagido. O resíduo remanescente no septo poroso foi subsequentemente extraído mais uma vez, sem interrupção, com diclorometano no ponto de ebulição, por 24 horas, obtendo uma solução verde. O

diclorometano foi removido sob vácuo e o resíduo sólido remanescente no septo poroso foi recuperado e secado sob vácuo, na temperatura ambiente, obtendo 1,107 g de um produto sólido verde correspondendo ao complexo $\text{CoCl}_2(\text{L1})$, igual a uma conversão de 81,5 % com respeito ao dicloreto de cobalto carregado.

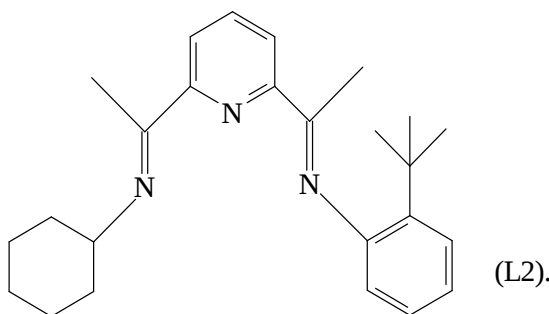
[0211] Análise elementar [encontrado (calculado)]: C: 59,80 % (60,26 %); H: 6,60 % (6,74 %); N: 5,70 % (5,86 %); Cl: 14,20 % (14,82 %); Co: 11,90 % (12,32 %).

[0212] Peso molecular (MW): 478,36

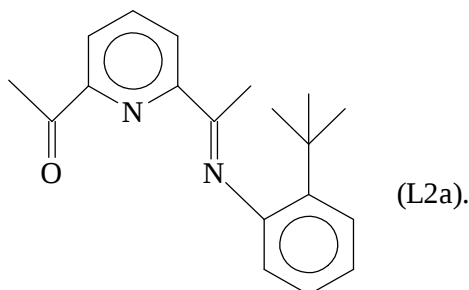
[0213] FT-IR (nujol): 1633 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

EXEMPLO 3

Síntese do ligante tendo a fórmula (L2)



[0214] 5 gotas de ácido fórmico foram adicionadas, sob agitação, a uma solução de 5,87 g (36 mmoles) de 2,6-di-acetilpiridina e 4,84 g (32,4 mmoles) de 2-*tert*-butilanilina em metanol anidro (85 ml). A solução assim obtida foi deixada em um refrigerador a 0 °C, por 24 horas. Depois deste período, a precipitação de um produto sólido amarelo microcristalino foi obtido, que foi recuperado pela filtração, lavado com metanol frio, secado sob vácuo na temperatura ambiente, obtendo 7 g de um produto sólido amarelo claro (rendimento = 66 %) tendo a fórmula (L2a):



[0215] Análise elementar [encontrado (calculado)]: C: 78,0 % (77,5 %); H: 7,60 % (7,53 %); N: 9,65 % (9,52 %); O: 5,10 % (5,45 %).

[0216] Peso molecular (MW): 294,4

[0217] FT-IR (nujol): 1694 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=O)}}$, 1644 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

[0218] $^1\text{HRMN}$ (CDCl_3): 1,39 (s, 9H), 2,41(s, 3H), 2,80 (s, 3H), 2,54 (dd, 1H), 7,24 (m, 2H), 7,43 (dd, 1H), 7,95 (t, 1H), 8,13 (dd, 1H), 8,50 (dd, 1H).

[0219] 6,90 g (23,44 mmoles) do produto tendo a fórmula (L2a) obtidos como descrito acima, 3,50 g (35,29 mmoles) de cicloexilamina e uma quantidade pequena de clorofórmio foram aquecidos até $100\text{ }^\circ\text{C}$, sem agitação, até a dissolução completa do sólido. Depois de 20 horas, o excesso de cicloexilamina foi removido e o resíduo obtido foi dissolvido em 100 ml de metanol anidro e esfriado a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Depois de 6 horas, os cristais amarelos foram isolados pela filtração e subsequentemente lavados com metanol frio e secados sob vácuo, obtendo 5,72 g de um produto sólido amarelo (rendimento = 65 %) tendo a fórmula (L2).

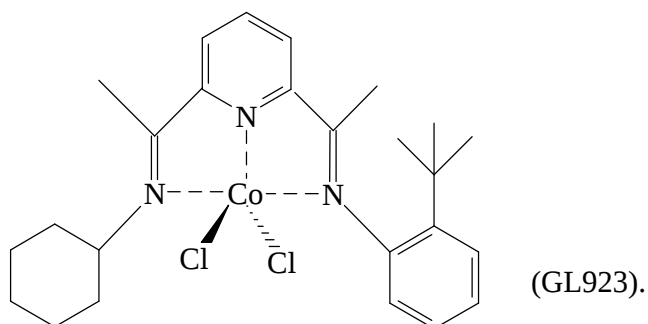
[0220] Análise elementar [encontrado (calculado)]: C: 80,05 % (79,95 %); H: 8,90 % (8,86 %); N: 11,20 % (11,19 %).

[0221] Peso molecular (MW): 375,55.

[0222] FT-IR (nujol): 1637 cm^{-1} $\nu_{\text{(C=N)}}$.

EXEMPLO 4

Síntese de $\text{CoCl}_2(\text{L2})$ (GL923)



[0223] O dicloreto de cobalto anidro (CoCl_2) (0,335 g; 2,58 mmoles) foi introduzido em um frasco de reação de 100 ml junto com 70 ml de tetraidrofurano (THF). A mistura inteira foi mantida sob agitação, na temperatura ambiente, por uns poucos minutos e

o ligante tendo a fórmula (L2) (1,067 g; 2,84 mmoles; razão molar L2/Co = 1,1), obtido como descrito no Exemplo 3, foi depois adicionado. Na adição do ligante, uma suspensão verde foi imediatamente formada, que foi mantida sob agitação, na temperatura ambiente, por 1 dia. O solvente foi depois removido sob vácuo e o resíduo obtido foi secado sob vácuo na temperatura ambiente, obtendo um produto sólido verde que foi carregado no septo poroso de um extrator aquecido por sólidos e extraído, sem interrupção, com pentano no ponto de ebulição, por 24 horas, de modo a remover o ligante não reagido. O resíduo verde remanescente no septo poroso foi recuperado e secado sob vácuo na temperatura ambiente, obtendo 1,21 g de um produto sólido verde escuro correspondendo ao complexo $\text{CoCl}_2(\text{L2})$ igual a uma conversão de 93 % com respeito ao dicloreto de cobalto carregado.

[0224] Análise elementar [encontrado (calculado)]: C: 59,0 % (59,41 %); H: 6,30 % (6,58 %); Cl: 13,70 % (14,03 %); Co: 11,30 % (11,66 %); N: 8,10 % (8,31 %).

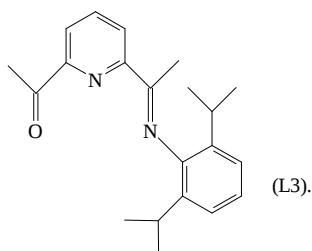
[0225] Peso molecular (MW): 505,39.

[0226] FT-IR (nujol): 1590 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

[0227] A Figura 1 mostra o espectro de FT-IR do complexo $\text{CoCl}_2(\text{L2})$ obtido (depois da subtração das faixas de nujol).

EXEMPLO 5

Síntese do ligante tendo a fórmula (L3)



[0228] 2,48 mg (14 mmoles) de 2,6-di-*iso*-propilanilina foram introduzidos em um frasco de reação junto com 5 ml de metanol, obtendo uma solução clara. 0,25 ml do ácido fórmico e 20 ml de metanol contendo 1,96 g (12 mmoles) de 2,6-diacetilpiridina, foram subsequentemente adicionados, às gotas, a solução, na temperatura ambiente.

Depois de cerca de 1 hora, a precipitação de um produto sólido amarelo microcristalino foi obtido: o sólido amarelo foi recuperado pela filtração, lavado com metanol frio e secado, sob vácuo, na temperatura ambiente, obtendo 2,4 g de um produto sólido amarelo claro (rendimento = 62 %) tendo a fórmula (L3).

[0229] Análise elementar [encontrado (calculado)]: C: 77,80 % (78,22 %); H: 8,24 % (8,13 %); N: 8,51 % (8,69 %); O: 4,91 % (4,96 %).

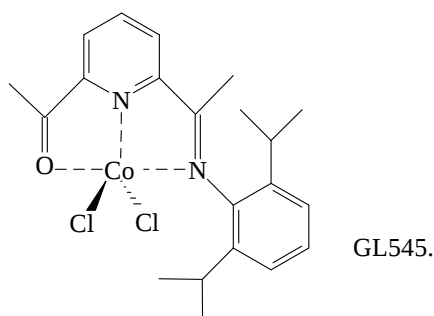
[0230] Peso molecular (MW): 322,45.

[0231] FT-IR (nujol): 1700 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$; 1648 cm^{-1} $\nu(\text{C=N})$.

[0232] ^1H -RMN (mudança δ da TMS): 1,16 (d, 12H), 2,27 (s, 3H), 2,73 (m, 2H), 2,80 (s, 3H), 7,17 (m, 3H), 7,95 (t, 1H), 8,15 (d, 1H), 8,57 (d, 1H).

EXEMPLO 6

Síntese de $\text{CoCl}_2(\text{L3})$ (GL545)



[0233] O dicloreto de cobalto anidro (CoCl_2) (0,401 g; 3,09 mmoles) foi introduzido em um frasco de reação de 100 ml junto com tetraidrofurano (THF) (40 ml). A mistura inteira foi mantida sob agitação, na temperatura ambiente, por uns poucos minutos e o ligante tendo a fórmula (L3) (1,20 g; 3,7 mmoles; razão molar L3/Co = 1,2), obtido como descrito no Exemplo 5, foi depois adicionado. Na adição do ligante, uma suspensão de cor azul profundo foi formada, que foi mantida, sob agitação, na temperatura ambiente, por 1 dia. O solvente foi removido sob vácuo e o resíduo obtido foi secado sob vácuo, na temperatura ambiente e subsequentemente carregado no septo poroso de um extrator aquecido por sólidos e extraído, sem interrupção, com pentano no ponto de ebulição, por 24 horas, de modo a remover o ligante não reagido. O resíduo remanescente no septo poroso foi depois extraído mais uma vez, sem interrupção, com diclorometano no ponto de ebulição, por 24 horas, obtendo uma

solução verde. O diclorometano foi removido sob vácuo e o resíduo sólido remanescente no septo poroso foi recuperado e secado sob vácuo na temperatura ambiente, obtendo 1,25 g de um produto sólido verde escuro correspondendo ao complexo $\text{CoCl}_2(\text{L3})$, com uma conversão de 89,4 % com respeito ao dicloreto de cobalto carregado.

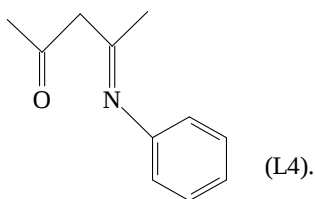
[0234] Análise elementar [encontrado (calculado)]: C: 55,20 % (55,77 %); H: 5,50 % (5,79 %); Cl: 15,30 % (15,68 %); Co: 12,80 % (13,03 %); N: 5,90 % (6,19 %); O: 3,20 % (3,54 %).

[0235] Peso molecular (MW): 452,28.

[0236] FT-IR (nujol): 1648 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$; 1590 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$; 334 cm^{-1} $\nu_{(\text{Co}-\text{Cl})}$.

EXEMPLO 7

Síntese do ligante tendo a fórmula (L4)

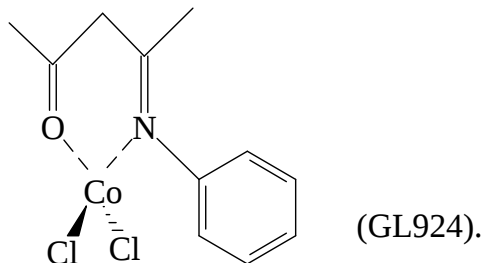


[0237] 5 g (50 mmoles) de 2,4-pentandiona foram vertidos em um frasco de reação equipado com um Sifão de Dean-Stark para a remoção azeotrópica de água, junto com 75 ml de benzeno, umas poucas gotas de ácido clorídrico e 4,66 g (50 mmoles) de anilina: a mistura obtida foi aquecida até a temperatura de refluxo, sob nitrogênio, por 24 horas. A mistura foi subsequentemente esfriada até a temperatura ambiente, filtrada em um septo poroso, obtendo um produto filtrado que foi evaporado sob vácuo obtendo um óleo original. O óleo assim obtido foi dissolvido em éter (10 ml) e colocado em um congelador por 24 horas, obtendo um produto sólido que foi filtrado e secado sob vácuo, na temperatura ambiente, obtendo 4,3 g de um produto sólido amarelo claro (rendimento = 62 %) tendo a fórmula (L4).

[0238] Análise elementar [encontrado (calculado)]: C: 75,20 % (75,40 %); H: 7,50 % (7,48 %); N: 8,0 % (7,99 %); O: 9,12 % (9,13 %).

[0239] Peso molecular (MW): 175,23.

[0240] FT-IR (nujol): 1620 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$; 1577 cm^{-1} $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$.

EXEMPLO 8**Síntese de CoCl_2 (L4) (GL924)**

[0241] O dicloreto de cobalto anidro (CoCl_2) (0,415 g; 3,2 mmoles) foi introduzido em um frasco de reação de 100 ml junto com tetraidrofurano (THF) (70 ml). A mistura inteira foi mantida sob agitação, na temperatura ambiente, por uns poucos minutos e o ligante tendo a fórmula (L4) (0,615 g; 3,51 mmoles; um razão molar L4/Co = 1,1), obtido como descrito no Exemplo 7, foi depois adicionado. Uma suspensão de cor índigo foi imediatamente formada depois da adição de ligante, que foi mantida sob agitação, na temperatura ambiente, por 1 dia. O solvente foi depois removido sob vácuo e o resíduo obtido foi secado sob vácuo, na temperatura ambiente e subsequentemente carregado no septo poroso de um extrator aquecido por sólidos e foi extraído sem interrupção com pentano no ponto de ebulição, por 24 horas, de modo a remover o ligante não reagido. O resíduo remanescente no septo poroso foi subsequentemente recuperado e secado sob vácuo, na temperatura ambiente, obtendo 0,87 g de um produto sólido de cor índigo correspondendo ao complexo CoCl_2 (L4), com uma conversão de 89,1 % com respeito ao dicloreto de cobalto carregado.

[0242] Análise elementar [encontrado (calculado)]: C: 42,90 % (43,31 %); H: 4,20 % (4,30 %); Cl: 22,90 % (23,24 %); Co: 18,90 % (19,32 %); N: 4,20 % (4,59 %); O: 5,0 % (5,24 %).

[0243] Peso molecular (MW): 305,07.

[0244] FT-IR (nujol): 1603 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$; 1551 cm^{-1} $\nu_{\text{C=N}}$.

[0245] A Figura 2 mostra o espectro de FT-IR do complexo CoCl_2 (L4) obtido (depois da subtração das faixas de nujol).

EXEMPLO 9 (GL661)**Síntese de polibutadieno 1,4-cis (homopolímero de referência)**

[0246] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 7,3 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20°C . O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo $\text{CoCl}_2(\text{L1})$ (GL649) (2,4 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 4,8 mg), obtido como descrito no Exemplo 2. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 20°C , por 30 minutos. A polimerização foi depois extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obtendo 1,4 g de polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-*cis* de 98,1 %: outras características do processo e do polibutadieno obtido são indicadas na Tabela 1.

[0247] A Figura 3 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno obtido.

EXEMPLO 10 (A1)

Síntese de polibutadieno de dibloco estereorregular com uma estrutura 1,4-*cis*/sindiotática 1,2 (invenção)

[0248] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 7,3 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20°C . O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g), foi depois adicionado e subsequentemente o complexo $\text{CoCl}_2(\text{L1})$ (GL649) (2,4 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 4,8 mg), obtido como descrito no Exemplo 2. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 20°C , por 15 minutos e cicloexil-difenilfosfina (PCyPh_2) em uma solução de tolueno (1,35 ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 2,7 mg; razão molar P/Co = 1,0), foi finalmente adicionado. A polimerização foi deixada prosseguir por um adicional de 15 minutos e foi subsequentemente extinta pela adição

de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obtendo 1,4 g de polibutadieno de dibloco estereorregular tendo um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-cis e um bloco de polibutadieno com uma estrutura sindiotática 1,2 (razão molar 59/41): outras características do processo e do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido, são indicadas na Tabela 1.

EXEMPLO 11 (GL962)

Síntese de polibutadieno 1,4-cis (homopolímero de referência)

[0249] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 7,2 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo CoCl_2 (L2) (GL923) (2,5 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 5 mg), obtido como descrito no Exemplo 4. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 20 °C, por 140 minutos. A polimerização foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba), obtendo 1,4 g de polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-cis de 98,6 %: outras características do processo e do polibutadieno obtido são indicadas na Tabela 1.

[0250] A Figura 4 mostra os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN do polibutadieno obtido.

[0251] A Figura 5 mostra o diagrama de DSCs do polibutadieno obtido.

EXEMPLO 12 (A2)

Síntese de polibutadieno de dibloco estereorregular com uma estrutura 1,4-cis/sindiotática 1,2 (invenção)

[0252] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 7,2 ml de tolueno foram

subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo CoCl_2 (L2) (GL923) (2,5 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 5 mg), obtido como descrito no Exemplo 4. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 20 °C, por 60 minutos e *iso-propil*-difenilfosfina (P^iPrPh_2) em uma solução de tolueno (1,15 ml; 1×10^{-5} moles igual a cerca de 2,3 mg; razão molar P/Co = 1,0), foi finalmente adicionado. A polimerização foi deixada prosseguir por um adicional de 80 minutos e foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 1,4 g de polibutadieno de dibloco estereorregular tendo um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-cis e um bloco de polibutadieno com uma estrutura sindiotática 1,2 (razão molar 41/59).

[0253] A Figura 6 mostra o diagrama de DSCs do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0254] A Figura 7 e a Figura 8 mostram os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

EXEMPLO 13 (GL639)

Síntese de polibutadieno 1,4-cis (homopolímero de referência)

[0255] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 7,45 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo CoCl_2 (L3) (GL545) (2,25 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 4,5 mg), obtido como descrito no Exemplo 6. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 20 °C, por 30 minutos. A polimerização foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40

ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 1,19 g de polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-cis de 97,6 %: outras características do processo e do polibutadieno obtido são indicadas na Tabela 1.

[0256] A Figura 9 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno obtido.

EXEMPLO 14 (A3)

Síntese de polibutadieno de dibloco estereorregular com uma estrutura 1,4-cis/sindiotática 1,2 (invenção)

[0257] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 7,45 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo CoCl_2 (L3) (GL545) (2,25 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 4,5 mg), obtido como descrito no Exemplo 6. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 20 °C, por 5 minutos e cicloexil-difenilfosfina (PCyPh_2) em uma solução de tolueno (1,35 ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 2,7 mg; razão molar P/Co = 1,0), foi finalmente adicionado. A polimerização foi deixada prosseguir por um adicional de 25 minutos e foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 1,4 g de polibutadieno de dibloco estereorregular tendo um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-cis e um bloco de polibutadieno com um sindiotática 1,2 estrutura (razão molar 49/51).

EXEMPLO 15 (G1169)

Síntese de polibutadieno 1,4-cis (homopolímero de referência)

[0258] 5 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 3,5 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 100 ml. 42,1 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo CoCl_2

(L4) (GL924) (1,56 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 3,12 mg), obtido como descrito no Exemplo 8. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 20 °C, por 95 minutos. A polimerização foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 3,4 g de polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-cis de 97,2 %: outras características do processo e polibutadieno obtido são indicadas na Tabela 1.

[0259] A Figura 10 mostra o diagrama de DSCs do polibutadieno obtido.

[0260] A Figura 11 mostra os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN do polibutadieno obtido.

[0261] A Figura 12, a Figura 13 e a Figura 14, mostram os módulos elásticos (G') do polibutadieno obtido.

[0262] A Figura 15 mostra o diagrama de Van Gorp-Palmen do polibutadieno obtido.

EXEMPLO 16 (G1131)

Síntese de polibutadieno de dibloco estereorregular com uma estrutura 1,4-cis/sindiotática 1,2 (invenção)

[0263] 5 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 3,5 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 100 ml. 42,1 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo CoCl_2 (L4) (GL924) (1,56 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 3,12 mg), obtido como descrito no Exemplo 8. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 20 °C, por 10 minutos e *iso-propil*-difenílfosfina (P^iPrPh_2) em uma solução de tolueno (1,15 ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 2,3 mg; razão molar P/Co = 1,0), foi finalmente adicionado. A polimerização foi deixada prosseguir por um adicional de 300 minutos e foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido

clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 3,5 g de polibutadieno de dibloco estereorregular tendo um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-cis e um bloco de polibutadieno com uma estrutura sindiotática 1,2 (razão molar 34/66).

[0264] A Figura 16 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno obtido.

[0265] A Figura 17 mostra o diagrama de DSCs do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0266] A Figura 18 e a Figura 19 mostram os espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0267] Figures 12, a Figura 13 e a Figura 14, mostram os módulos elásticos (G') do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0268] A Figura 15 mostra o diagrama de Van Gorp-Palmen do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

EXEMPLO 17 (G1132)

Síntese de polibutadieno de dibloco estereorregular com uma estrutura 1,4-cis/sindiotática 1,2 (invenção)

[0269] 5 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 3,5 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 100 ml. 42,1 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20°C . O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo CoCl_2 (L4) (GL924) (1,56 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 3,12 mg), obtido como descrito no Exemplo 8. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 20°C , por 30 minutos e *iso-propil*-difenilfosfina (P^iPrPh_2) em uma solução de tolueno (1,15 ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 2,3 mg; razão molar $\text{P}/\text{Co} = 1,0$) foi finalmente adicionado, junto com uma outra quantidade de 1,3-butadieno (1 ml; cerca de 0,7 g). A polimerização foi deixada prosseguir por um adicional de 130 minutos e foi subsequentemente extinta pela

adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 3,5 g de polibutadieno de dibloco estereorregular tendo um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-cis e um bloco de polibutadieno com uma estrutura sindiotática 1,2 (razão molar 60/40).

[0270] A Figura 20 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0271] A Figura 21 mostra a imagem de fase e o perfil obtido por meio da Microscopia de Força Atômica (AFM) do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0272] A Figura 22 mostra os espectros ^{13}C -RMN bidimensionais do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0273] A Figura 23 mostra os espectros ^1H - ^1H COSY RMN bidimensionais do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0274] A Figura 24 mostra a ^1H -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0275] A Figura 25 mostra a ^{13}C -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0276] A Figura 12, a Figura 13 e a Figura 14, mostram os módulos elásticos (G') do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0277] A Figura 15 mostra o diagrama de Van Gorp-Palmen do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

EXEMPLO 18 (G1136)

Síntese de polibutadieno de dibloco estereorregular com uma estrutura 1,4-cis/sindiotática 1,2 (invenção)

[0278] 5 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 3,5 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 100 ml. 42,1 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20°C . O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo CoCl_2

(L4) (GL924) (1,56 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 3,12 mg), obtido como descrito no Exemplo 8. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética a 20 °C, por 60 minutos e *iso-propil*-difenílfosfina (P^iPrPh_2) em uma solução de tolueno (1,15 ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 2,3 mg; razão molar P/Co = 1,0) foi finalmente adicionado, junto com a 1,3-butadieno adicional (2 ml; 1,4 g). A polimerização foi deixada prosseguir por um adicional de 100 minutos e foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba) obtendo 3,5 g de polibutadieno de dibloco estereorregular tendo um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-cis e um bloco de polibutadieno com uma estrutura sindiotática 1,2 (razão molar 69/31).

[0279] A Figura 26 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0280] A Figura 27 mostra o diagrama de DSCs do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0281] A Figura 12, a Figura 13 e a Figura 14, mostram os módulos elásticos (G') do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0282] A Figura 15 mostra o diagrama de Van Gurp-Palmen do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

EXEMPLO 19 (A4)

Síntese de polibutadieno de dibloco estereorregular com uma estrutura 1,4-cis/sindiotática 1,2 (invenção)

[0283] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 7,3 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1×10^{-2} moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo $CoCl_2$ (L1) (GL649) (2,4 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1×10^{-5} moles, igual a cerca de 4,8 mg), obtido como descrito no Exemplo 2. A mistura inteira

foi mantida sob agitação magnética, a 20 °C, por 15 minutos e cicloexil-difenilfosfina (PCyPh₂) em uma solução de tolueno (1,35 ml; 1 x 10⁻⁵ moles igual a cerca de 2,7 mg; razão molar P/Co = 1,0) foi finalmente adicionado, junto com 1,3-butadieno adicional (1 ml; 0,7 g). A polimerização foi deixada prosseguir por um adicional de 30 minutos e foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox[®] 1076 (Ciba) obtendo 2,1 g de polibutadieno de dibloco estereorregular tendo um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-cis e um bloco de polibutadieno com uma estrutura sindiotática 1,2 (razão molar 45/55).

[0284] A Figura 28 mostra o espectro de FT-IR do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0285] A Figura 29 mostra o diagrama de DSCs do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0286] A Figura 30 mostra os espectros de ¹H-RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0287] A Figura 31 mostra os espectros de ¹³C-RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

EXEMPLO 20 (A5)

Síntese de polibutadieno de dibloco estereorregular com uma estrutura 1,4-cis/sindiotática 1,2 (invenção)

[0288] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 8,1 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 20 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (6,3 ml; 1 x 10⁻² moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo CoCl₂ (L4) (GL924) (1,56 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; 1 x 10⁻⁵ moles, igual a cerca de 3,12 mg), obtido como descrito no Exemplo 8. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética a 20 °C por 15 minutos e *iso-propil*-difenilfosfina (PⁱPrPh₂) em uma solução de tolueno (1,15 ml; 1 x 10⁻⁵ moles igual a cerca de 2,3 mg; razão molar P/Co = 1,0) foi finalmente

adicionado, junto com 1,3-butadieno adicional (2 ml; 1,4 g). A polimerização foi deixada prosseguir por um adicional de 45 minutos e foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 2,8 g de polibutadieno de dibloco estereorregular tendo um bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,4-cis e um bloco de polibutadieno com uma estrutura sindiotática 1,2 (razão molar 26/74).

[0289] A Figura 32 mostra os espectros de ^1H -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0290] A Figura 33 mostra os espectros de ^{13}C -RMN do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

[0291] A Figura 34 mostra Diagramas de DSC do polibutadieno de dibloco estereorregular obtido.

EXEMPLO 21 (GL694)

Síntese de polibutadieno 1,4-cis vivo

[0292] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 10,44 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 0°C . O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (4,1 ml; $6,5 \times 10^{-3}$ moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo $\text{CoCl}_2(\text{L3})$ (GL545) (1,46 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; $6,5 \times 10^{-6}$ moles, igual a cerca de 2,93 mg), obtido como descrito no Exemplo 6. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 0°C , por 60 minutos. A polimerização foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 0,133 g de polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-cis igual a 98 %: outras características do processo e do polibutadieno obtido são indicadas na Tabela 1.

EXEMPLO 22 (GL695)

Síntese de polibutadieno 1,4-cis vivo

[0293] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 10,44 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 0 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (4,1 ml; $6,5 \times 10^{-3}$ moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo $\text{CoCl}_2(\text{L3})$ (GL545) (1,46 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; $6,5 \times 10^{-6}$ moles, igual a cerca de 2,93 mg), obtido como descrito no Exemplo 6. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 0 °C, por 105 minutos. A polimerização foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 0,242 g de polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-cis igual a 98 %: outras características do processo e do polibutadieno obtido são indicadas na Tabela 1.

EXEMPLO 23 (GL696)

Síntese de polibutadieno 1,4-cis vivo

[0294] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 10,44 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 0 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (4,1 ml; $6,5 \times 10^{-3}$ moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo $\text{CoCl}_2(\text{L3})$ (GL545) (1,46 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; $6,5 \times 10^{-6}$ moles, igual a cerca de 2,93 mg), obtido como descrito no Exemplo 6. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 0 °C, por 145 minutos. A polimerização foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 0,377 g de polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-cis igual a 98 %: outras características do processo e do polibutadieno obtido são indicadas na Tabela 1.

EXEMPLO 24 (GL697)

Síntese de polibutadieno 1,4-cis vivo

[0295] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 10,44 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 0 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (4,1 ml; $6,5 \times 10^{-3}$ moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545) (1,46 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; $6,5 \times 10^{-6}$ moles, igual a cerca de 2,93 mg), obtido como descrito no Exemplo 6. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 0 °C, por 195 minutos. A polimerização foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 0,558 g de polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-cis igual a 98 %: outras características do processo e do polibutadieno obtido são indicadas na Tabela 1.

EXEMPLO 25 (GL698)

Síntese de polibutadieno 1,4-cis vivo

[0296] 2 ml de 1,3-butadieno, igual a cerca de 1,4 g, foram condensados em uma temperatura baixa (-20°) em um tubo de teste de 25 ml. 10,44 ml de tolueno foram subsequentemente adicionados e a temperatura da solução obtida foi levada para 0 °C. O metilaluminoxano (MAO) em uma solução de tolueno (4,1 ml; $6,5 \times 10^{-3}$ moles, igual a cerca de 0,58 g) foi depois adicionado e subsequentemente o complexo $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545) (1,46 ml da solução de tolueno em uma concentração de 2 mg/ml; $6,5 \times 10^{-6}$ moles, igual a cerca de 2,93 mg), obtido como descrito no Exemplo 6. A mistura inteira foi mantida sob agitação magnética, a 0 °C, por 240 minutos. A polimerização foi subsequentemente extinta pela adição de 2 ml de metanol contendo umas poucas gotas de ácido clorídrico. O polímero obtido foi depois coagulado pela adição de 40 ml de uma solução de metanol contendo 4 % de antioxidante Irganox® 1076 (Ciba), obtendo 0,759 g de polibutadieno tendo um teor de unidades 1,4-cis igual a 98 %: outras características do processo e polibutadieno obtido são indicadas na Tabela 1.

[0297] A Figura 35 mostra:

- (acima) a conversão percentual do monômero (isto é, 1,3-butadieno) (na

ordenada “conversão de butadieno”), em relação ao tempo de polimerização (minutos) (na abscissa “tempo de polimerização”) dos Exemplos de 21 a 25 (na abscissa) fornecidos acima;

- (abaixo) o rendimento do polímero (isto é, polibutadieno 1,4-cis) (na ordenada “rendimento do polímero”), em relação ao tempo de polimerização (minutos) (na abscissa “tempo de polimerização”) dos Exemplos de 21 a 25 (na abscissa) indicado acima;

[0298] A Figura 36 mostra os espectros de FT-IR do polibutadieno 1,4-cis obtido nos Exemplos de 21 a 25 indicados acima.

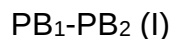
Tabela 1 – Polimerização de 1,3-butadienobutadieno com os sistemas catalíticos compreendendo complexos de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina com fosfinas aromáticas

Exemplo	T (°C)	Tempo (min)	Rendimento (g)	Conv. (%)	Razão molar 1,4cis/1,2	(rr) ^(b) (%)	T _m ^(c) (°C)	T _c ^(d) (°C)	T _g ^(e) (°C)	M _w g/mol	M _w /M _n
9 (GL661)	20	30	1,4	100	98,1 ^(a)	-	-7,9	-26,3	-112	287000	2,1
10 (A1)	20	30	1,4	100	59/41	68,2	-9,1 ^(cs) 100,7 ^(ch)	-30,1 ^(ds) 65,0 ^(dh)	-110 ^(es) -21,3 ^(eh)	283000	1,9
11 (GL962)	20	140	1,4	100	98,6 ^(a)	-	-11,9	-46,0	-109	193000	2,0
12 (A2)	20	140	1,4	100	41/59	73,1	-12,3 ^(cs) 112,2 ^(ch)	-43,5 ^(ds) 81,0 ^(dh)	-107 ^(es) -19,8 ^(eh)	192500	2,1
13 (GL639)	20	30	1,19	85	97,6 ^(a)	-	-11,9	-43,2	-111	333300	2,2
14 (A3)	20	30	1,4	100	49/51	71,9	-13,5 ^(cs) 107,9 ^(ch)	-48,9 ^(ds) 76,5 ^(dh)	-108 ^(es) -18,6 ^(eh)	335000	2,1
15 (G1169)	20	95	3,4	97,2	97,2 ^(a)	-	-13	-48,0	-108	185000	2,1
16 (G1131)	20	310	3,5	100	34/66	70,5	-16,5 ^(cs) 104 ^(ch)	-31,4 ^(ds) 93,0 ^(dh)	-112 ^(es) -21,6 ^(eh)	176000	2,0
17 (G1132)	20	160	4,2	100	60/40	70,8	-19 ^(cs) 106 ^(ch)	-33,0 ^(ds) 95,2 ^(dh)	-107 ^(es) -23,0 ^(eh)	220000	2,0
18 (G1136)	20	160	4,9	100	69/31	66,8	-19 ^(cs) 106,6 ^(ch)	-38 ^(ds) 98 ^(dh)	-108 ^(es) -24,2 ^(eh)	193000	2,1
19 (A4)	20	45	2,1	100	45/55	71,8	-11,2 ^(cs) 109,3 ^(ch)	-53,6 ^(ds) 76,3 ^(dh)	-106 ^(es) -23,4 ^(eh)	220000	2,2
20 (A5)	20	60	2,8	100	26/74	74	-9,6 ^(cs) 123,7 ^(ch)	-34,4 ^(ds) 106,8 ^(dh)	-111 ^(es) -15,6 ^(eh)	165000	2,0
21 (GL694)	0	60	0,133	9	98 ^(a)	-	-11,7	-46,2	n.d.	490000	1,9
22 (GL695)	0	105	0,242	17	98 ^(a)	-	-11,6	-46,1	n.d.	n.d.	n.d.
23 (GL696)	0	145	0,377	27	98 ^(a)	-	-11,7	-46,3	n.d.	n.d.	n.d.
24 (GL697)	0	195	0,558	40	98 ^(a)	-	-11,4	-46,5	n.d.	n.d.	n.d.
25 (GL698)	0	240	0,759	54	98 ^(a)	-	-10,9	-45,8	n.d.	n.d.	n.d.

- (a): % de 1,4-*cis*;
 (b): teor de ditriádes sindiotáticas [(rr) %] no bloco de polibutadieno com uma estrutura 1,2 sindiotática determinada pela análise ¹³C-RMN;
 (c): ponto de fusão;
 (d): temperatura de cristalização;
 (e): temperatura de transição vítrea;
 (cs): ponto de fusão do bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis*;
 (ch): ponto de fusão do bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática;
 (ds): temperatura de cristalização do bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis*;
 (dh): temperatura de cristalização do bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática;
 (es): temperatura de transição vítrea do bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis*;
 (eh): temperatura de transição vítrea do bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática;
 n.d.: não determinado

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática tendo a seguinte fórmula (I):



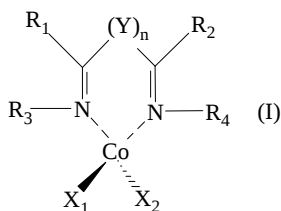
em que:

- PB₁ corresponde ao bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis*;
- PB₂ corresponde ao bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática;

tendo um teor de unidades 1,4-*trans* menor que 3% molar, caracterizado pelo fato de compreender:

- submeter 1,3-butadieno à polimerização estereoespecífica total ou parcial na presença de um sistema catalítico compreendendo pelo menos um complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina, de modo a se obter polibutadieno com uma estrutura 1,4-*cis* ativa;
- adicionar pelo menos uma fosfina aromática monodentada e opcionalmente 1,3-butadieno e continuar a polimerização estereoespecífica, de modo a se obter o polibutadieno de dibloco estereorregular composto de um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e um bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina é selecionado de complexos de bis-imina cobalto tendo a fórmula geral (I):



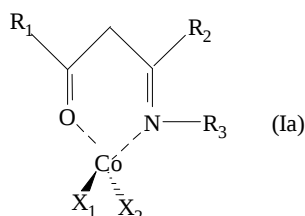
em que:

- n é 0 ou 1;

- Y representa um grupo -CR'R'' em que R' e R'', os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio; ou um grupo alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀ ou um grupo aromático bivalente opcionalmente substituído;
- R₁ e R₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio; ou são selecionados de um grupo alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos; ou R₁ e R₂ podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, juntos com os outros átomos aos quais estão ligados, um ciclo contendo de 4 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, o ciclo opcionalmente contendo heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;
- R₃ e R₄, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio; ou são selecionados de um grupo alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀ opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos; grupos arila opcionalmente substituídos;
- ou R₂ e R₄ podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, juntos com os outros átomos aos quais estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀ o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;
- ou R₁ e R₃ podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, juntos com os outros átomos aos quais estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;
- X₁ e X₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halógeno tal como cloro, bromo, iodo; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, grupos -OCOR₅ ou grupos -OR₅ em que R₅ é selecionado de grupos alquila

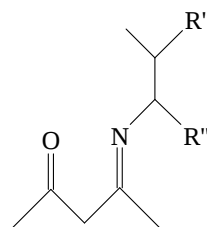
linear ou ramificado C₁-C₂₀.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina é selecionado de complexos oxo-nitrogenados de cobalto tendo a fórmula geral (Ia):



em que:

- R₁ e R₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;
- R₃ representa um átomo de hidrogênio, ou é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos; grupos arila opcionalmente substituídos; ou R₃ representa um grupo cetoimina tendo a fórmula:

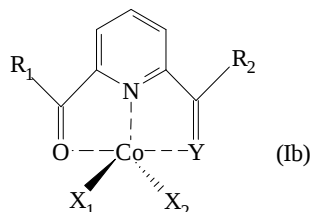


em que R' e R'', os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;

- X₁ e X₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halógeno; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, preferivelmente C₁-C₁₅, grupos alquila, grupos -OCOR₄ ou grupos -OR₄ em que R₄ é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de

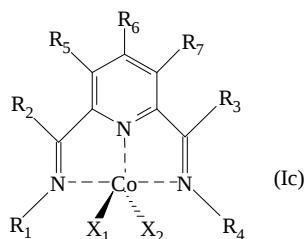
que o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina é selecionado de complexos de cobalto oxo-nitrogenados tendo a fórmula geral (Ib):



em que

- R_1 e R_2 , os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;
- Y representa um átomo de oxigênio; ou um grupo $-N-R_3$ em que R_3 representa um átomo de hidrogênio, ou é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;
- ou, quando Y representa um grupo $-N-R_3$, R_2 e R_3 podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais eles estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , o ciclo opcionalmente contendo heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;
- X_1 e X_2 , os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halógeno tal como cloro, bromo, iodo; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} , grupos $-OCOR_4$ ou grupos $-OR_4$ em que R_4 é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C_1 - C_{20} .

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o complexo de cobalto incluindo pelo menos um nitrogênio de imina é selecionado de complexos de bis-imino-piridina cobalto tendo a fórmula geral (Ic):



em que:

- R₂ e R₃, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀ opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos;
- R₁ e R₄, diferentes um do outro, representam um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos, grupos arilalquila;
- ou R₁ e R₂ podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais eles são ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀ o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;
- ou R₃ e R₄, podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais eles estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;
- R₅, R₆ e R₇, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀ opcionalmente halogenados, grupos cicloalquila opcionalmente substituídos, grupos arila opcionalmente substituídos, grupos arilalquila;

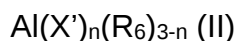
- ou R₅ e R₆, podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais eles estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;

- ou R₆ e R₇, podem ser opcionalmente ligados um com o outro para formar, junto com os outros átomos aos quais eles estão ligados, um ciclo contendo de 3 a 6 átomos de carbono, saturados, insaturados, ou aromáticos, opcionalmente substituídos com grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, o ciclo opcionalmente contendo outros heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, fósforo, selênio;

- X₁ e X₂, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de halógeno ; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, grupos -OCOR₈ ou grupos -OR₈ em que R₈ é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o sistema catalítico compreende pelo menos um co-catalisador selecionado de compostos orgânicos de um elemento M' diferente de carbono, o elemento M' sendo selecionado de elementos pertencentes aos grupos 2, 12, 13 ou 14 da Tabela Periódica dos Elementos.

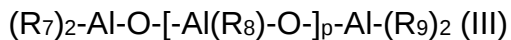
7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o co-catalisador é selecionado de alumínio alquilas tendo a fórmula geral (II):



em que X' representa um átomo de halógeno; R₆ é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, grupos cicloalquila, grupos arila, os grupos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais átomos de silício ou germânio; e n é um número inteiro variando de 0 a 2.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o co-catalisador é selecionado de compostos organo-oxigenados de um elemento

M' diferente de carbono pertencente aos grupos 13 ou 14 da Tabela Periódica dos Elementos, preferivelmente de aluminoxanos tendo a fórmula geral (III):



em que R₇, R₈ e R₉, os mesmos ou diferentes, representam um átomo de hidrogênio, um átomo de halógeno; ou são selecionados de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₂₀, grupos cicloalquila, grupos arila, os grupos sendo opcionalmente substituídos com um ou mais átomos de silício ou germânio; e p é um número inteiro variando de 0 a 1.000.

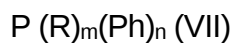
9. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o co-catalisador é selecionado de compostos organometálicos ou misturas de compostos organometálicos de um elemento M' diferente de carbono, capazes de reagir com o complexo de cobalto compreendendo pelo menos um nitrogênio de imina selecionado de complexos de cobalto tendo as fórmulas gerais (I), (Ia), (Ib) ou (Ic), de acordo com qualquer uma das reivindicações de 2 a 5, extrair daí um substituinte X₁ ou X₂ ligado em σ, para formar por um lado pelo menos um composto neutro e por outro, um composto iônico consistindo de um cátion contendo o metal (Co) coordenado pelo ligante e um ânion orgânico não coordenante contendo o metal M', em que a carga negativa é deslocalizada em uma estrutura multicêntrica, selecionada de compostos orgânicos de alumínio e boro, e representados pelas seguintes fórmulas gerais (IV), (V) ou (VI):



em que w é um número inteiro variando de 0 a 3, cada grupo R_C independentemente representa um grupo alquila ou um grupo arila tendo de 1 a 10 átomos de carbono e cada grupo R_D independentemente representa um grupo arila parcial ou totalmente fluorado, tendo de 6 a 20 átomos de carbono, P representa um radical de pirrol opcionalmente substituído.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a fosfina aromática monodentada é selecionada de fosfinas

aromáticas tendo a fórmula geral (VII):



em que:

- R é selecionado de grupos alquila linear ou ramificado C₁-C₁₆, grupos cicloalquila C₃-C₁₆, opcionalmente substituídos grupos alila, fenila opcionalmente substituído;

- Ph é fenila opcionalmente substituído;

- m e n, diferentes um do outro, são 1 ou 2, m+n sendo = 3.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de ser realizado na presença de um solvente orgânico inerte selecionado de: hidrocarbonetos alifáticos saturados selecionado de butano, pentano, hexano, heptano, ou misturas dos mesmos; hidrocarbonetos cicloalifáticos saturados selecionado de ciclopentano, ciclohexano, ou misturas dos mesmos; mono-olefinas selecionadas de 1-buteno, 2-buteno, ou misturas dos mesmos; hidrocarbonetos aromáticos selecionado de benzeno, tolueno, xileno, ou misturas dos mesmos; hidrocarbonetos halogenados selecionado de cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno, clorotolueno, ou misturas dos mesmos.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a concentração de 1,3-butadieno a ser polimerizado no solvente orgânico inerte varia de 5 % em peso a 50 %, com respeito ao peso total da mistura de 1,3-butadieno e solvente orgânico inerte.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de ser realizado em uma temperatura variando de -70 °C a +120 °C.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o dito polibutadieno de dibloco estereorregular tem as seguintes características:

- na análise infravermelha (FT-IR), as faixas típicas das sequências 1,4-*cis* e 1,2 centralizaram em 737 cm⁻¹ e em 911 cm⁻¹, respectivamente;

- na análise de ^{13}C -RMN, os sinais característicos das junções entre o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* e o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 a 30,7 ppm, a 25,5 ppm e a 41,6 ppm.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que no dito polibutadieno de dibloco estereorregular:

- o bloco tendo uma estrutura 1,4-*cis* tem uma temperatura de transição vítrea (T_g) mais baixa do que ou igual a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, um ponto de fusão (T_m) mais baixo do que ou igual a $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma temperatura de cristalização (T_c) mais baixa do que ou igual a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- o bloco tendo uma estrutura 1,2 sindiotática tem uma temperatura de transição vítrea (T_g) mais baixa do que ou igual a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, um ponto de fusão (T_m) mais alto do que ou igual a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma temperatura de cristalização (T_c) mais alta do que ou igual a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que o dito polibutadieno de dibloco estereorregular tem um índice de polidispersão (PDI) correspondendo a uma razão M_w/M_n (M_w = peso molecular médio ponderado; M_n = peso molecular médio numérico) variando de 1,9 a 2,2.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que no dito polibutadieno de dibloco estereorregular, o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis* é amorfo, na temperatura ambiente sob condições quiescentes não submetidas ao estresse e tem um teor de 1,4-*cis* mais alto do que ou igual a 96 % molar, com respeito à quantidade molar total de unidades de butadieno presentes no bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,4-*cis*.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que no dito polibutadieno de dibloco estereorregular, o bloco de polibutadieno tendo uma estrutura 1,2 sindiotática tem um teor de tríades sindiotáticas [(*rr*) %] mais alto do que ou igual a 15 %.

19. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que no polibutadieno de dibloco estereorregular, a razão

molar 1,4-*cis*/1,2 varia de 15:85 a 80:20.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que o polibutadieno de dibloco estereorregular tem um peso molecular médio ponderado (M_w) variando de 100.000 g/mol a 800.000 g/mol.

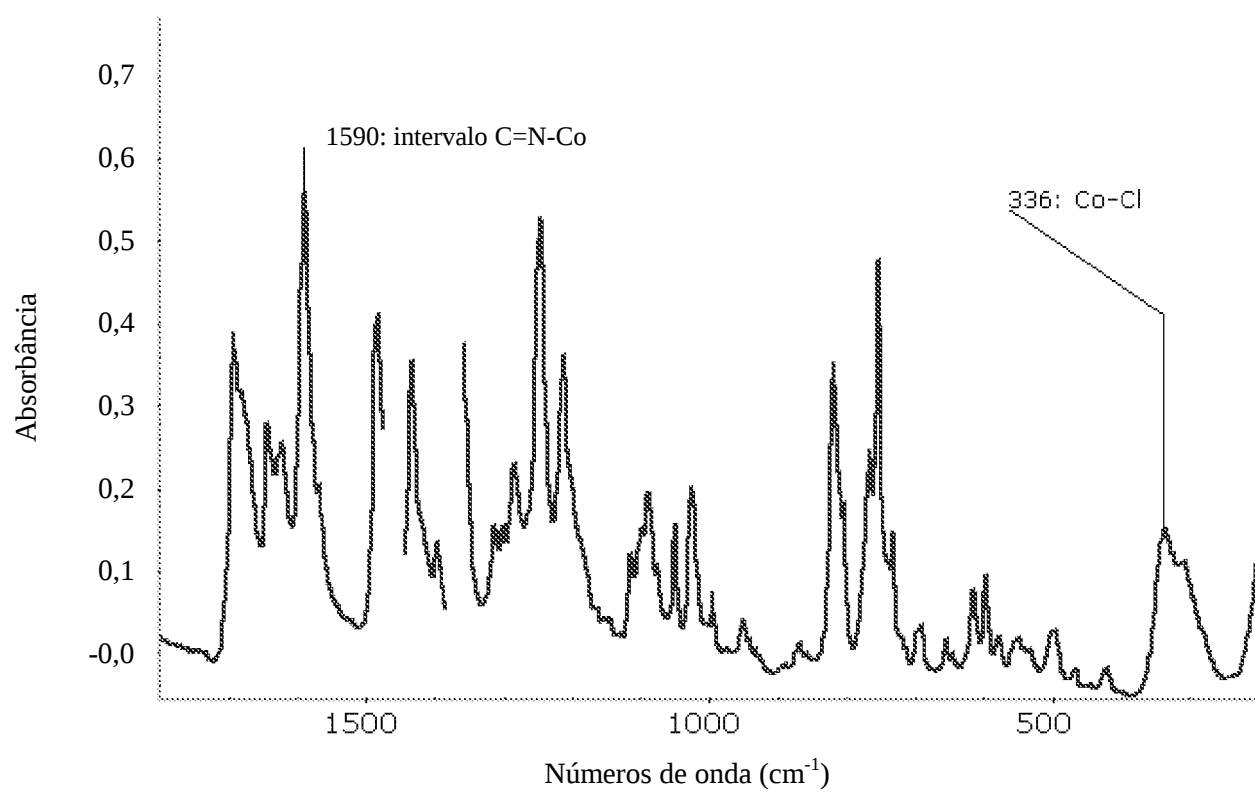


Fig. 1

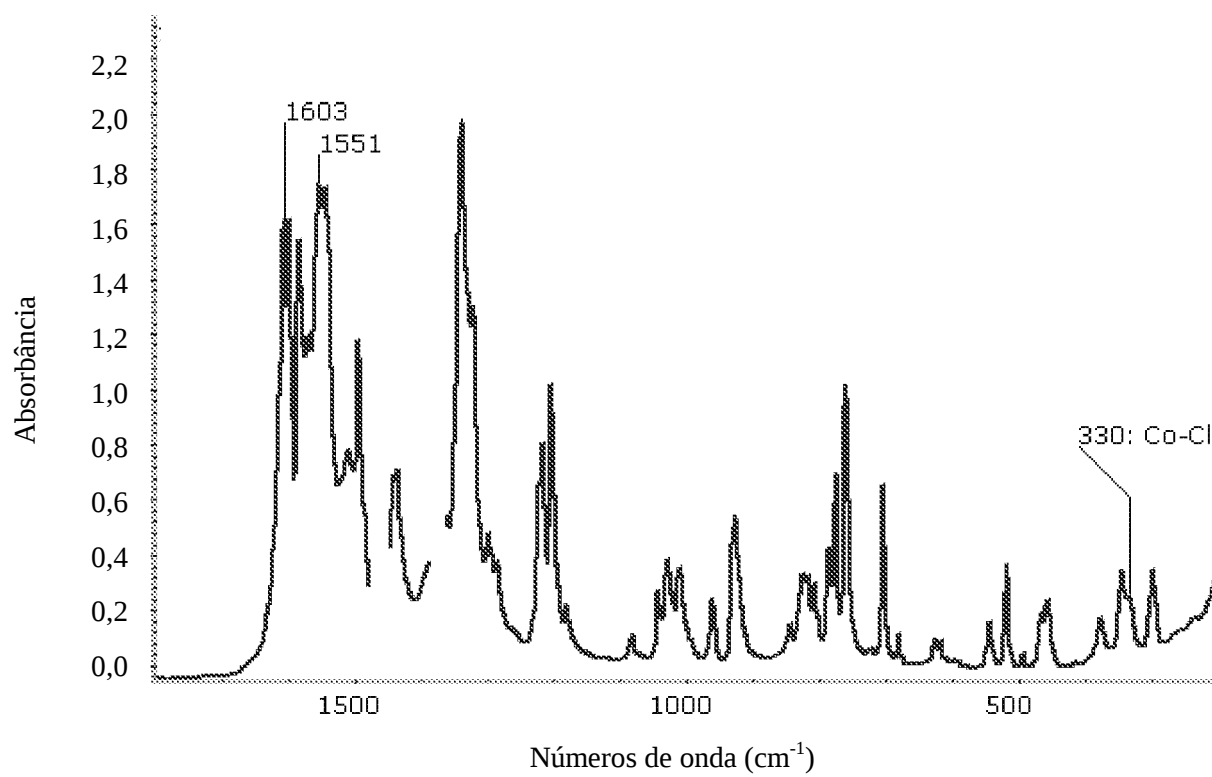


Fig. 2

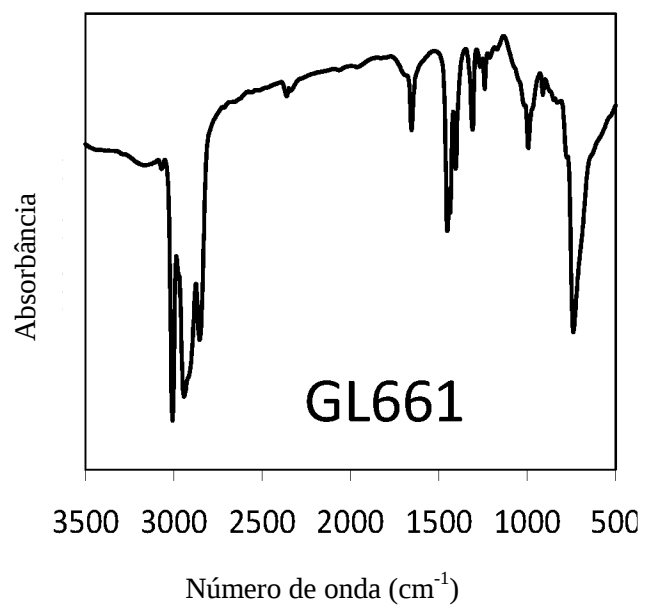


Fig. 3

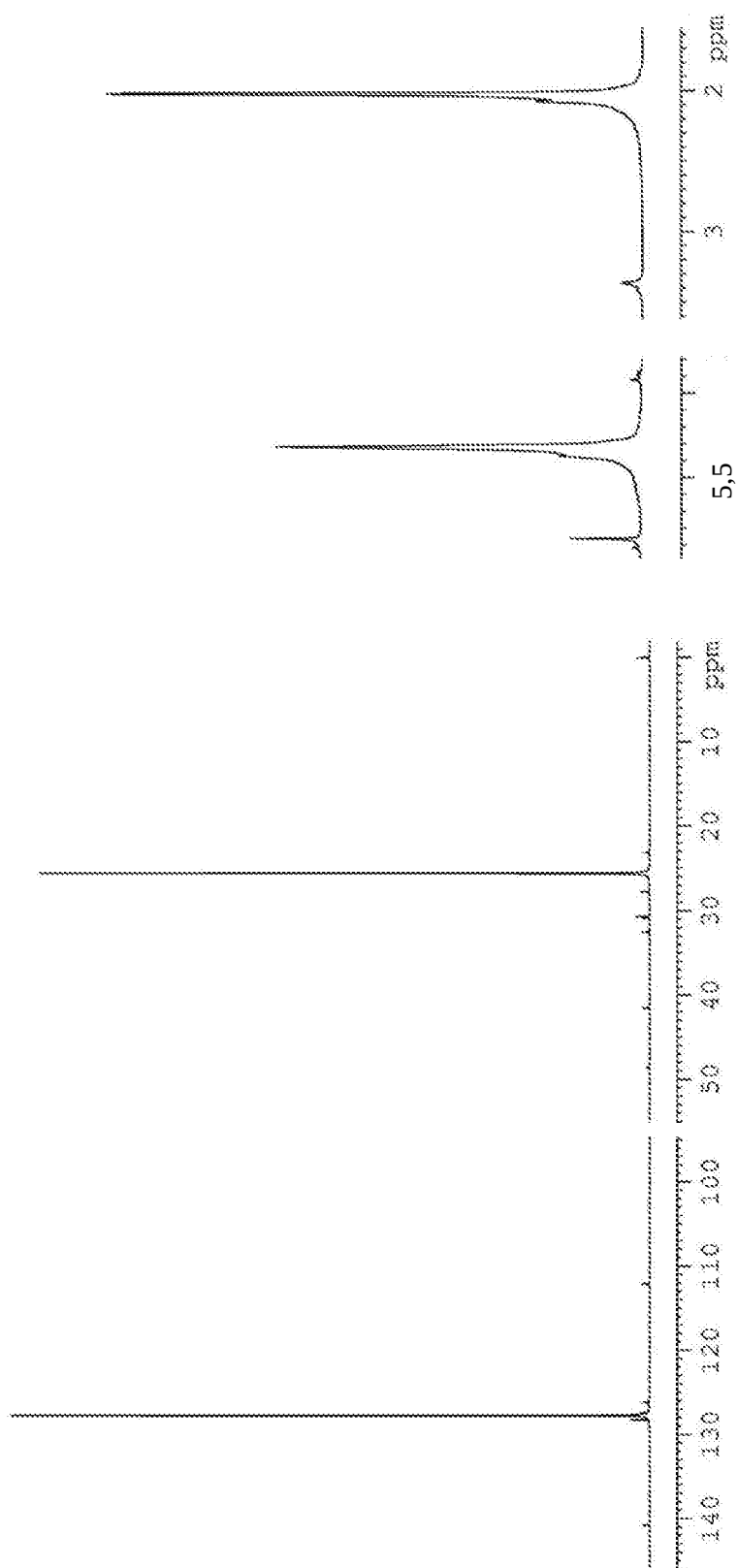


Fig.4

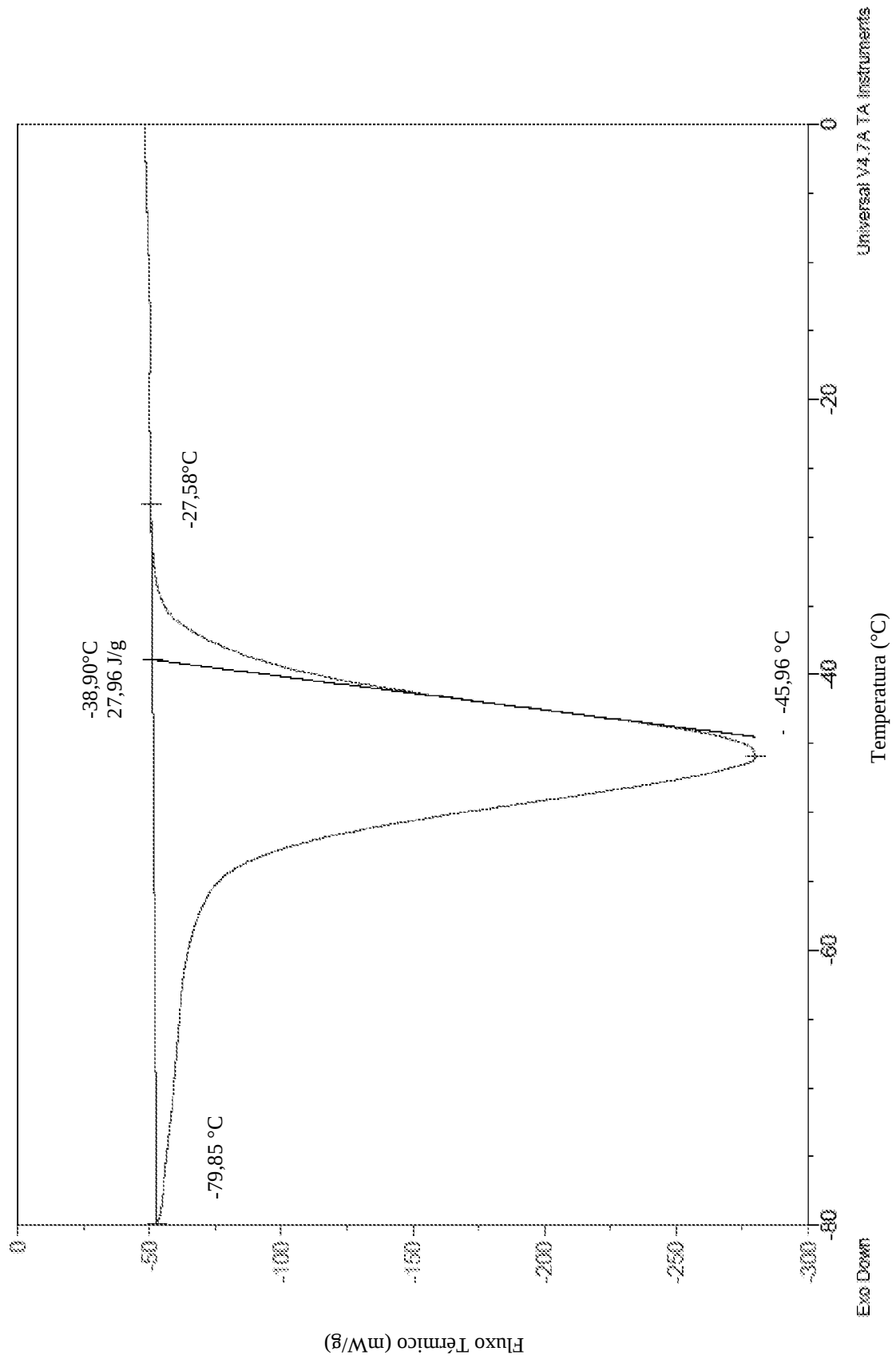


Fig. 5A

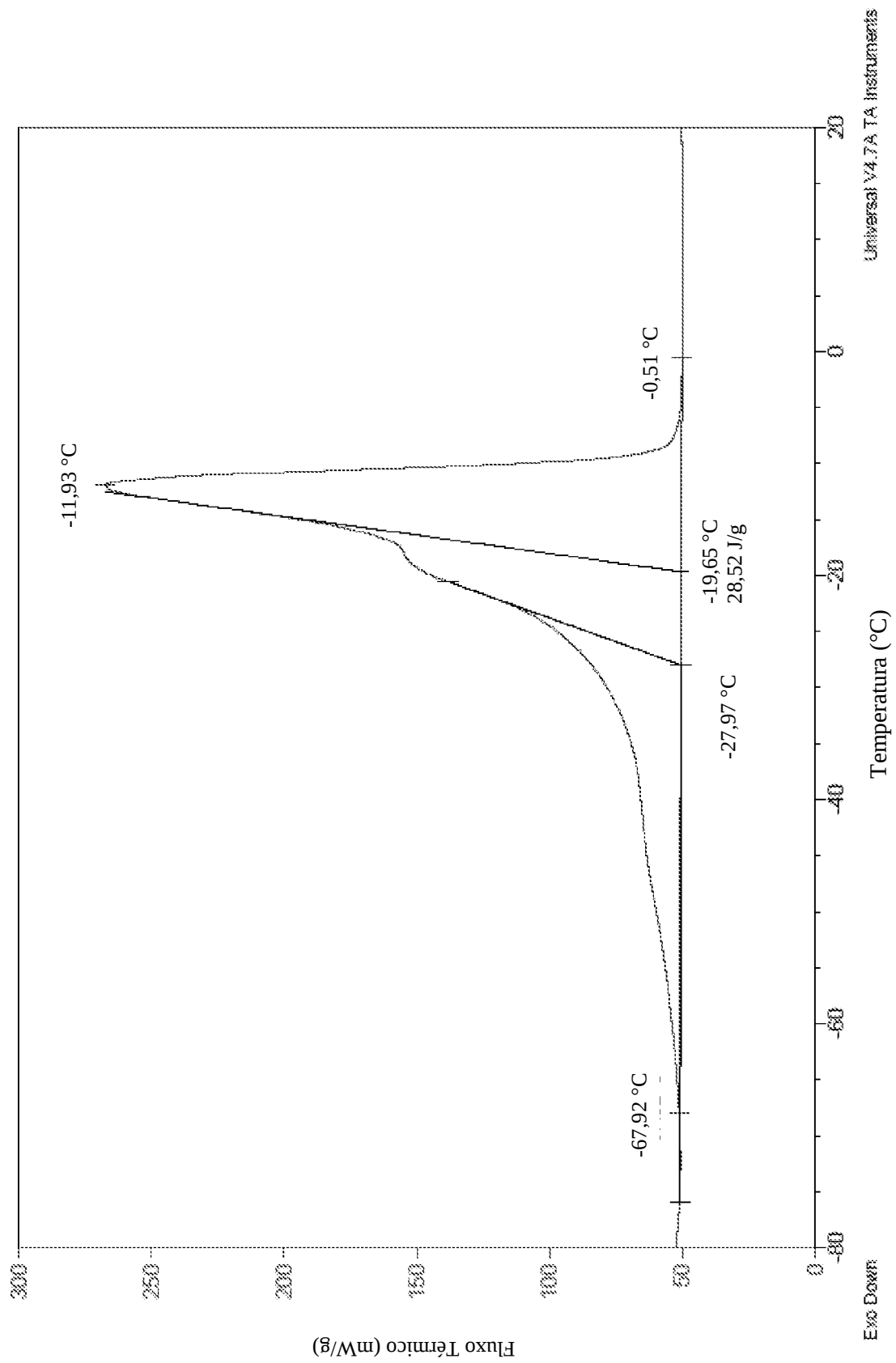


Fig. 5B

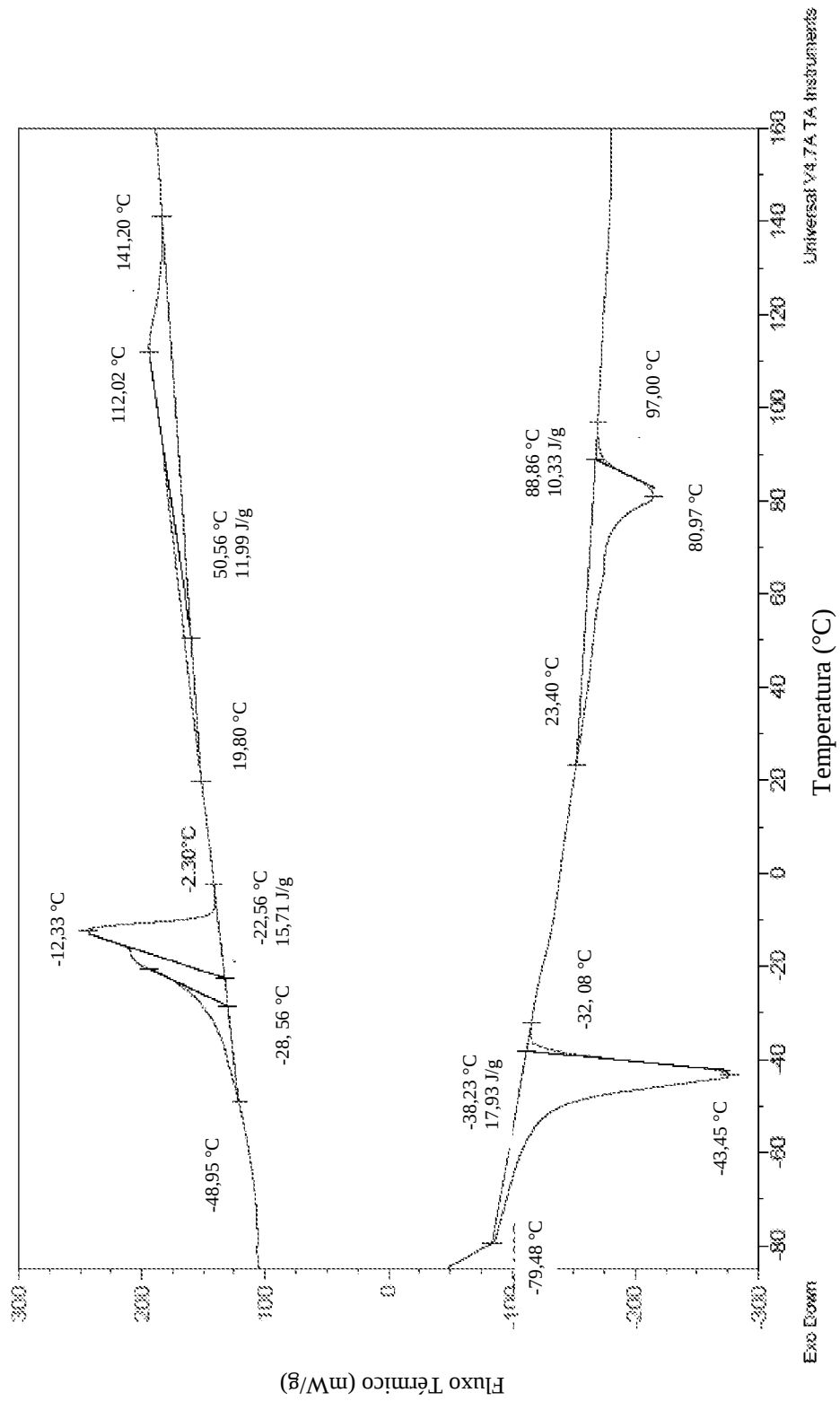


Fig. 6

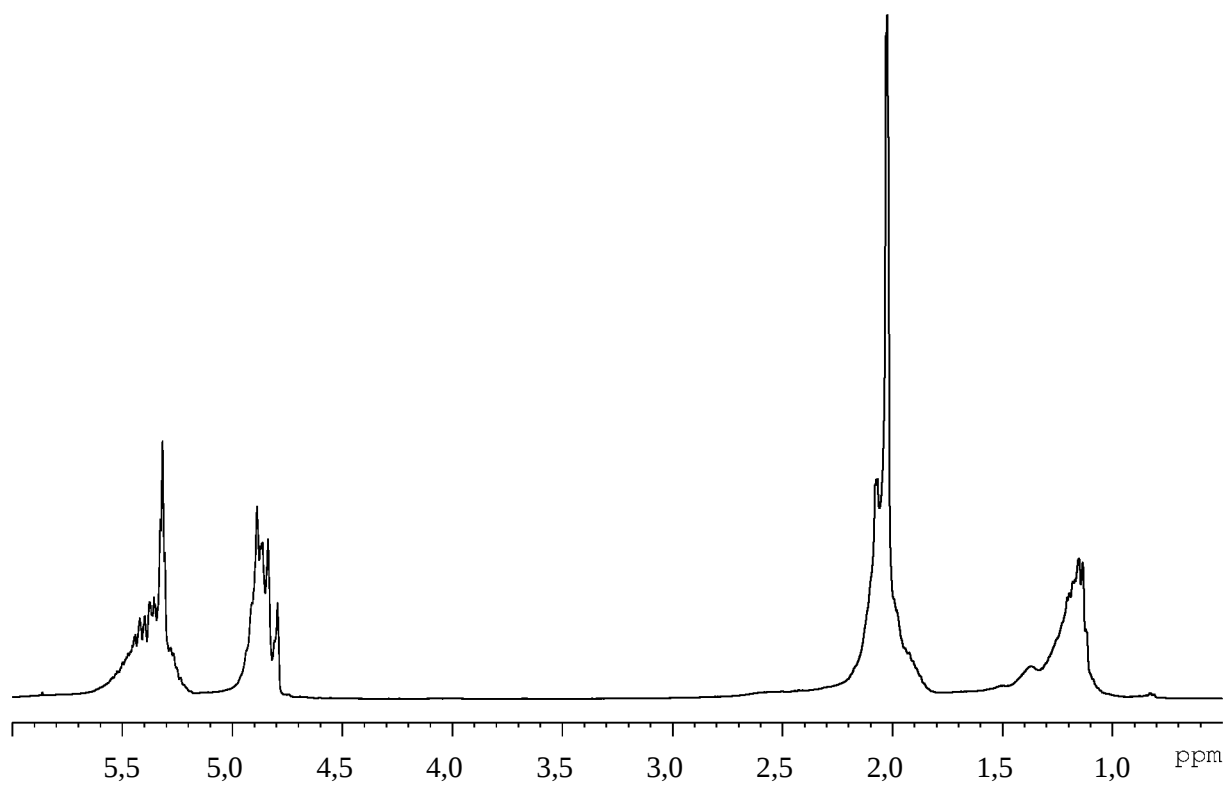


Fig. 7

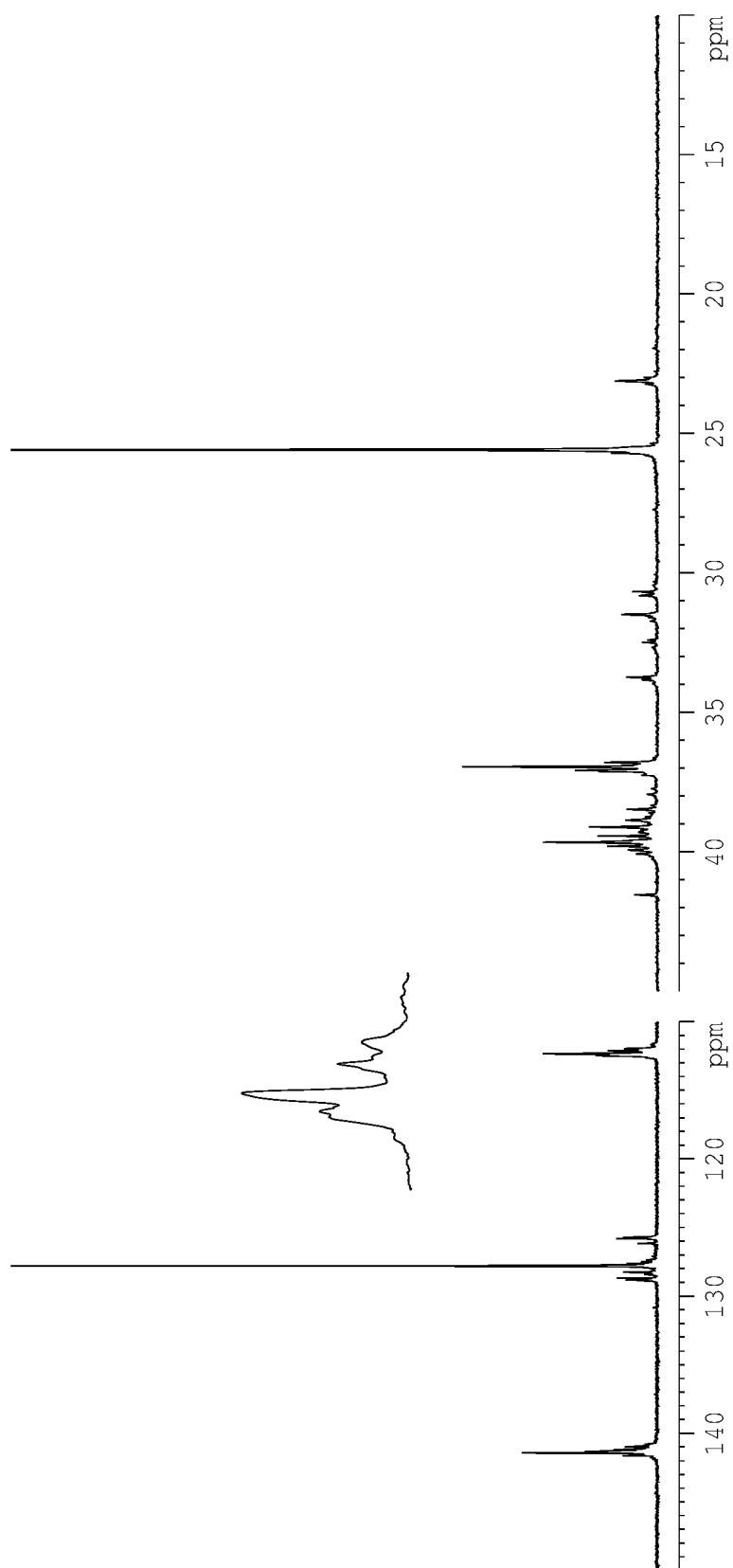


Fig. 8

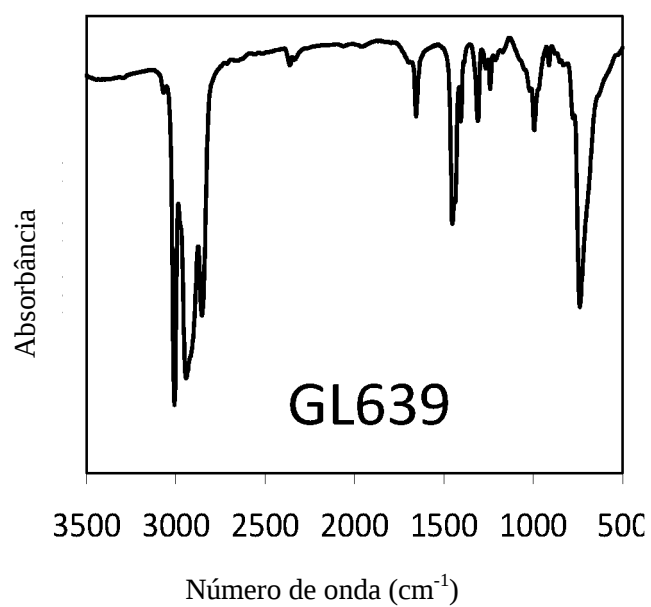


Fig. 9

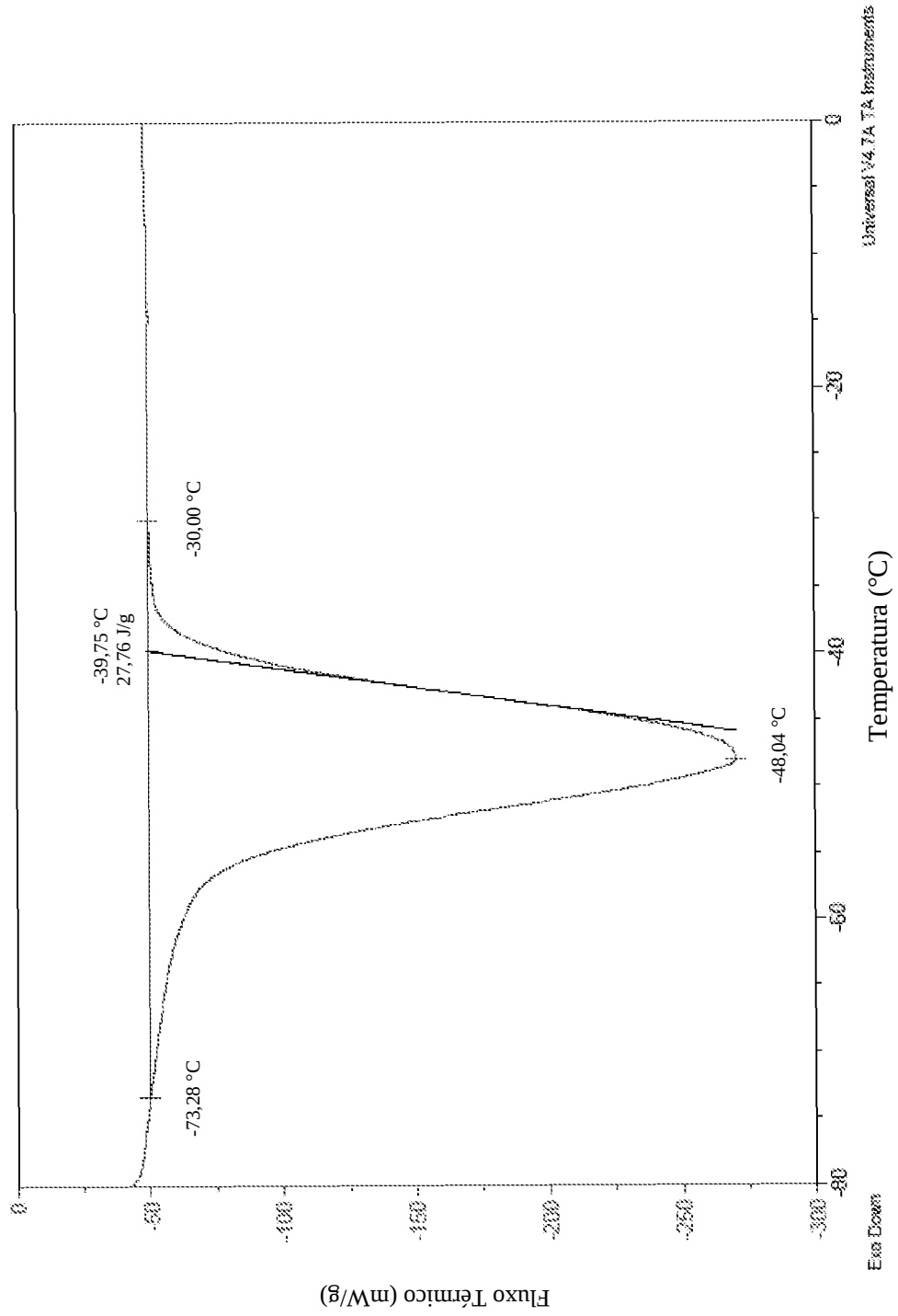


Fig. 10A

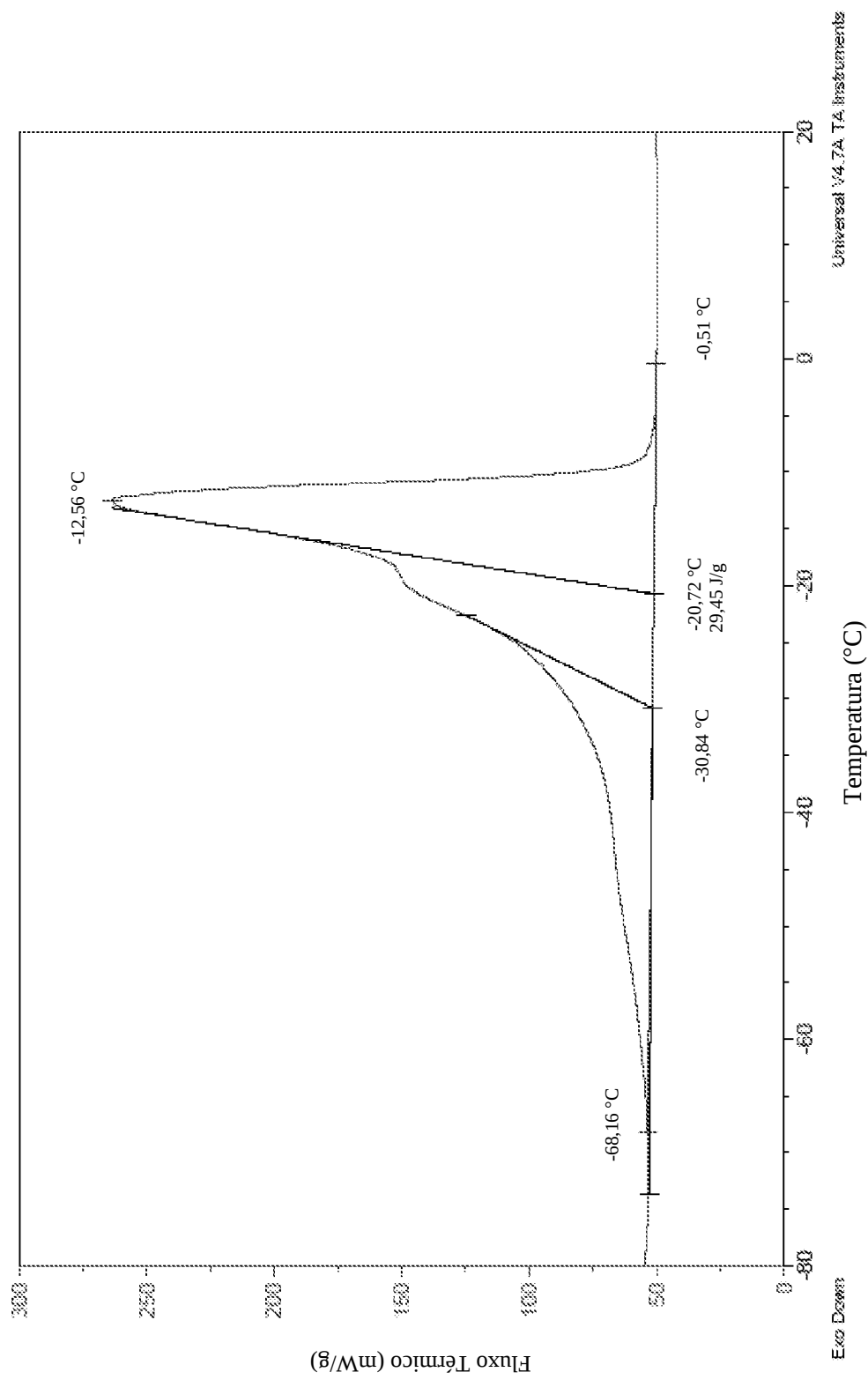


Fig. 10B

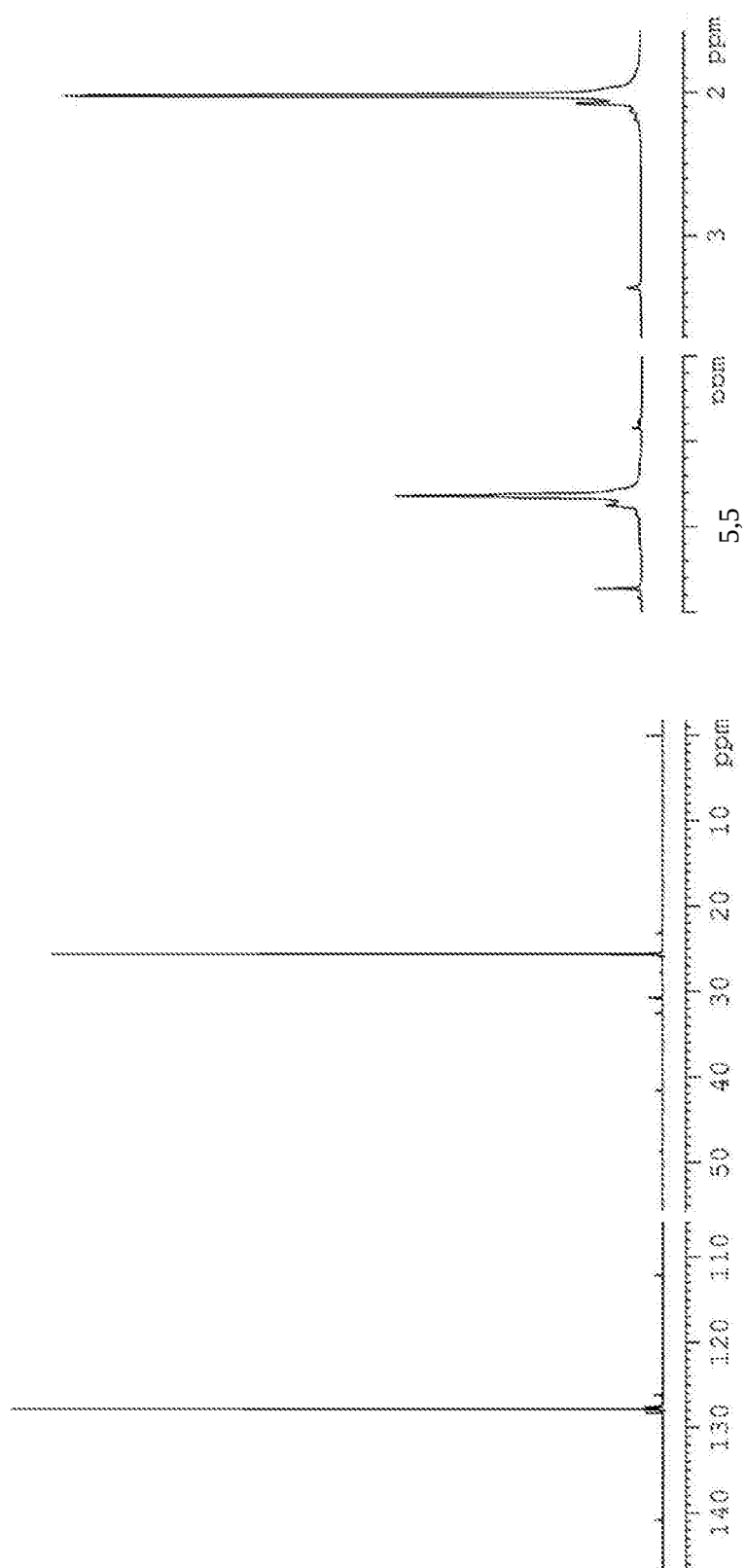


Fig. 11

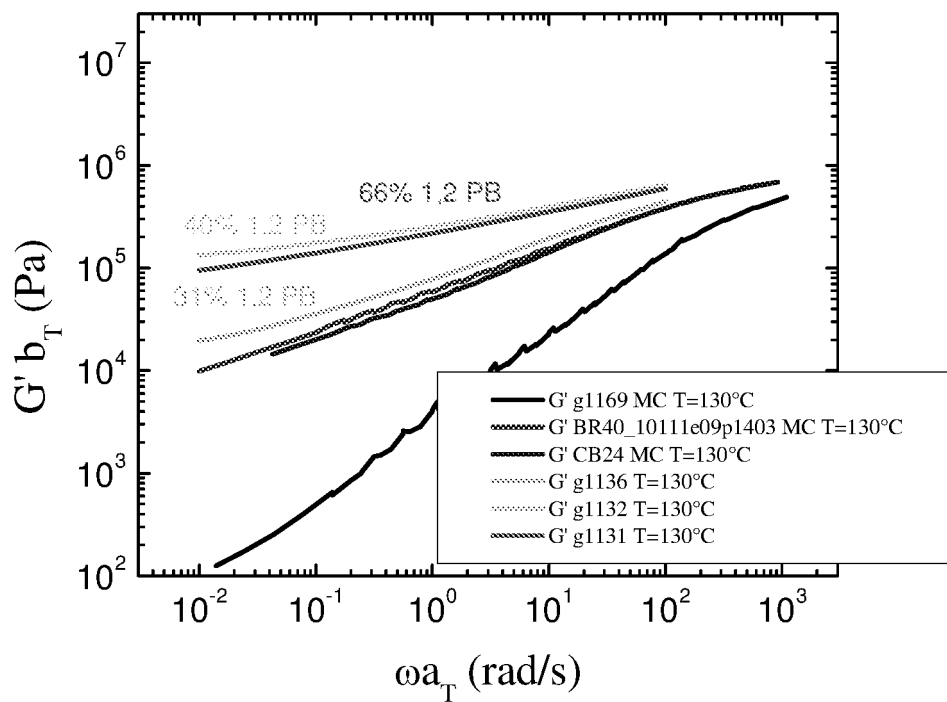


Fig. 12A

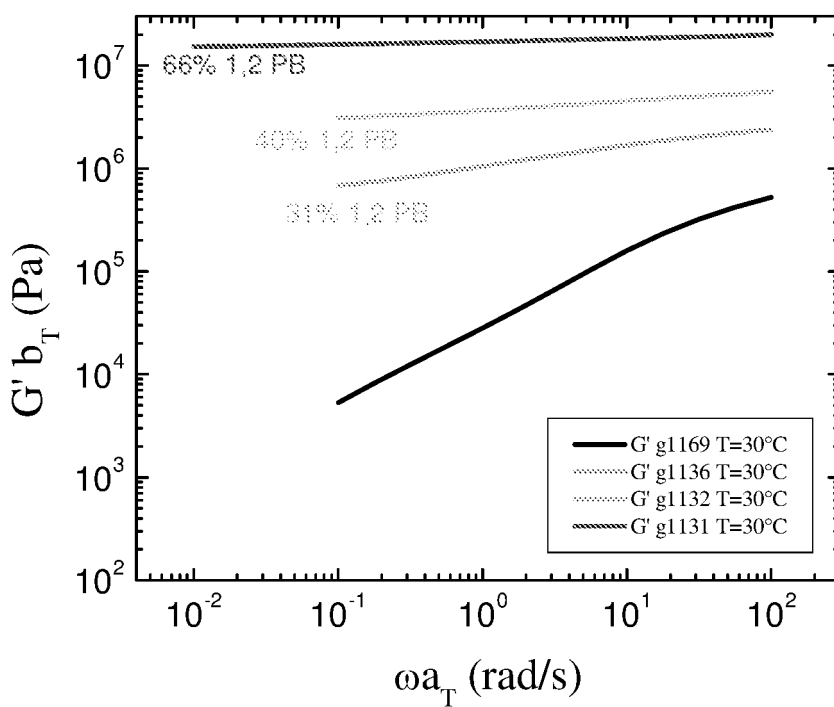


Fig. 12B

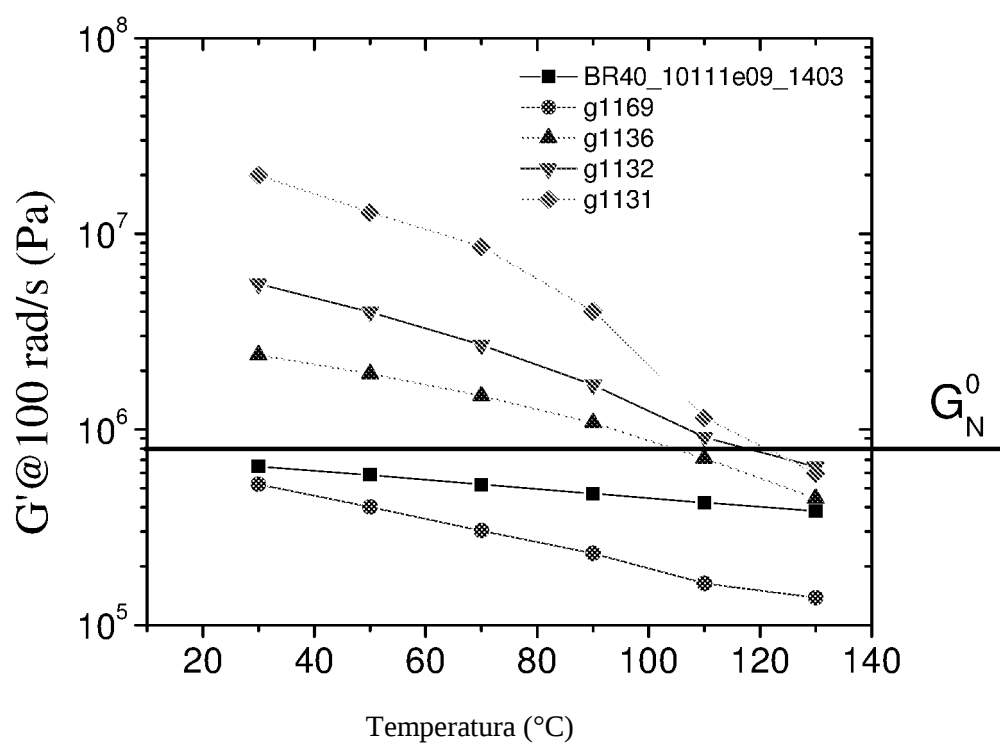


Fig. 13

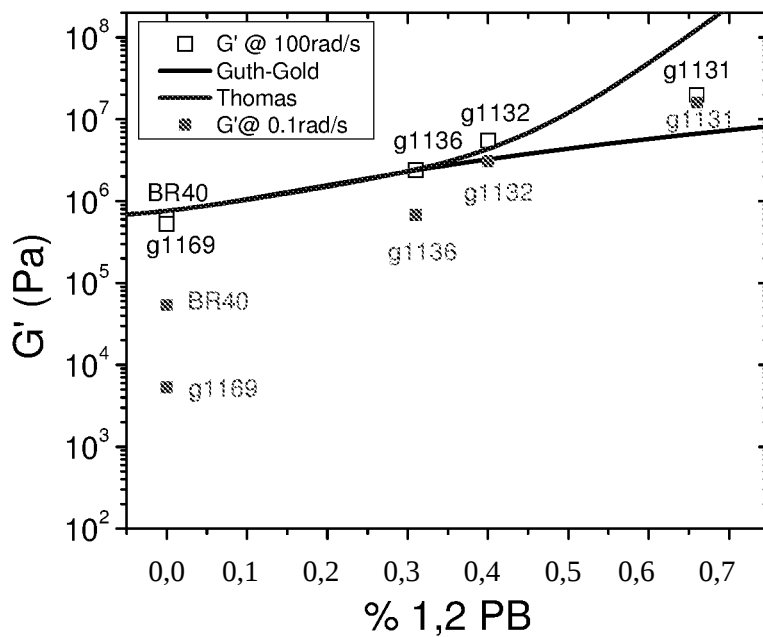


Fig. 14A

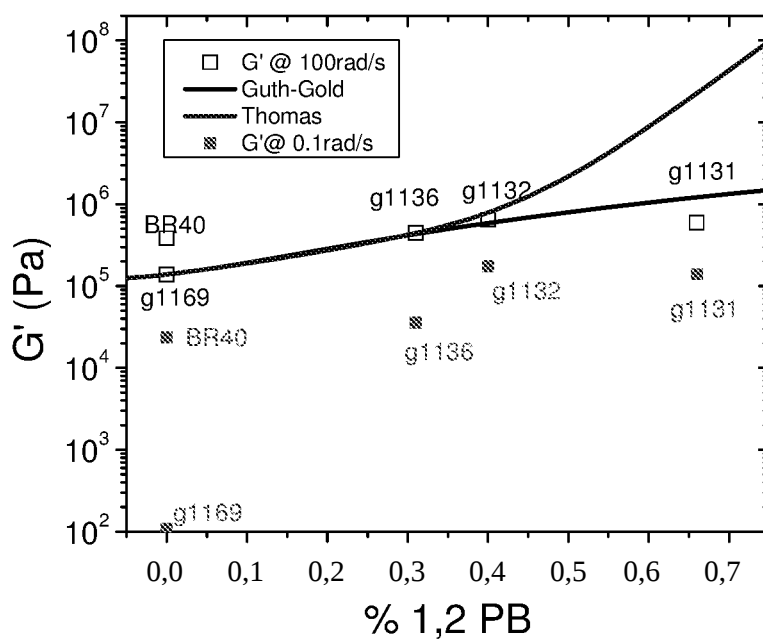


Fig. 14B

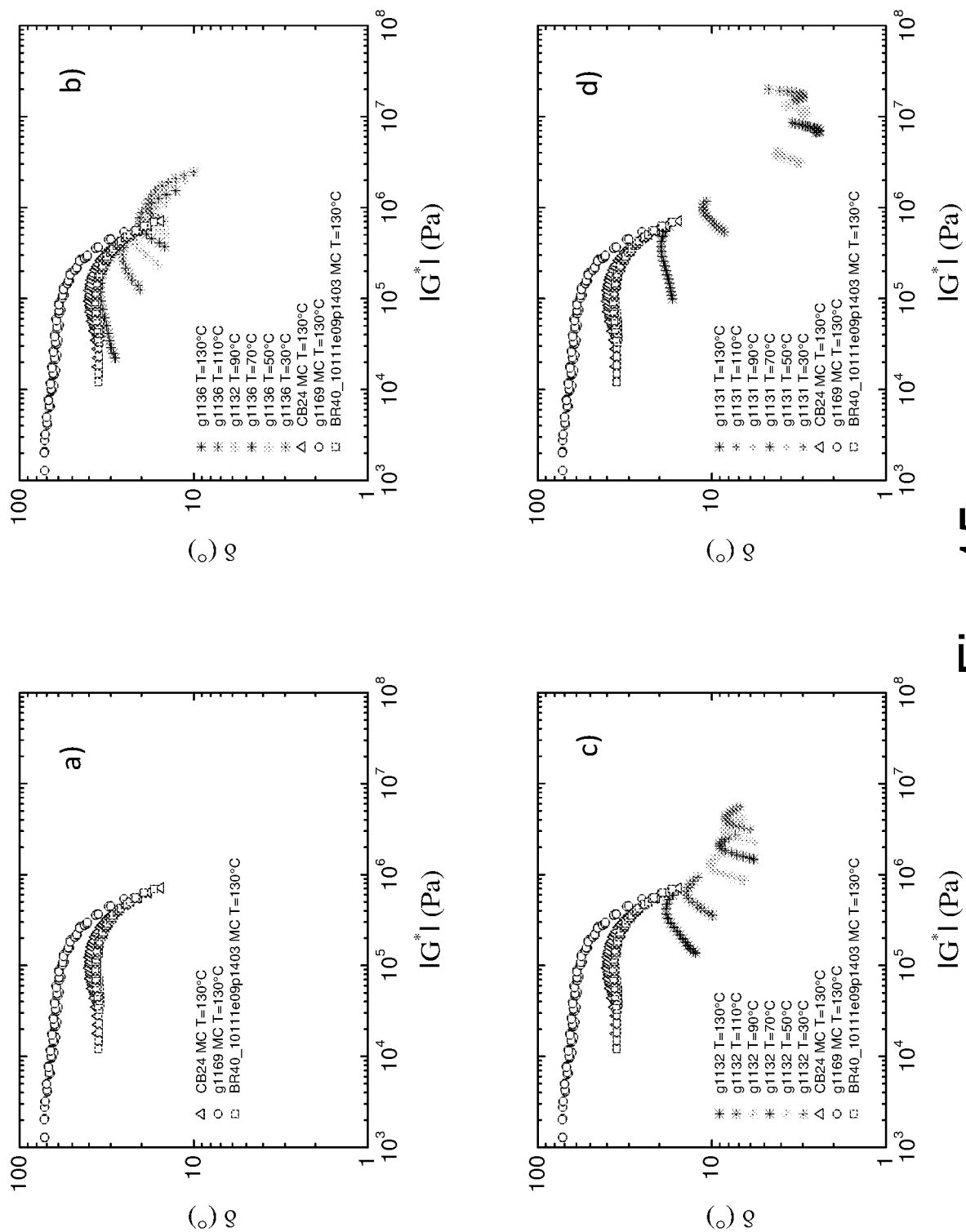


Fig. 15

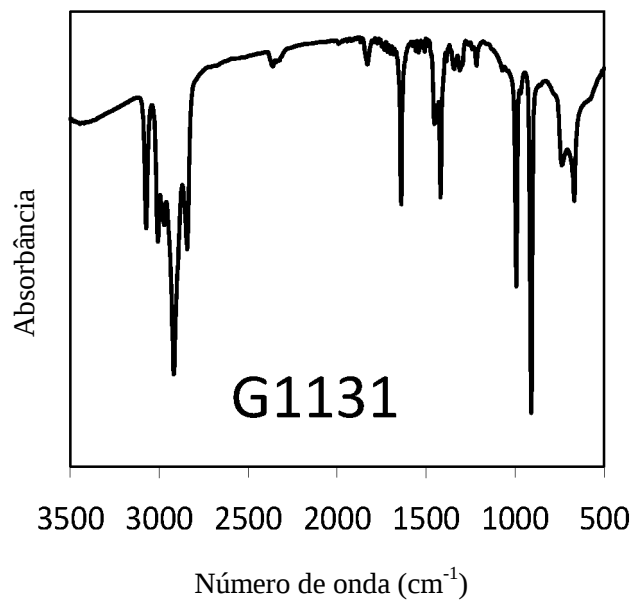


Fig. 16

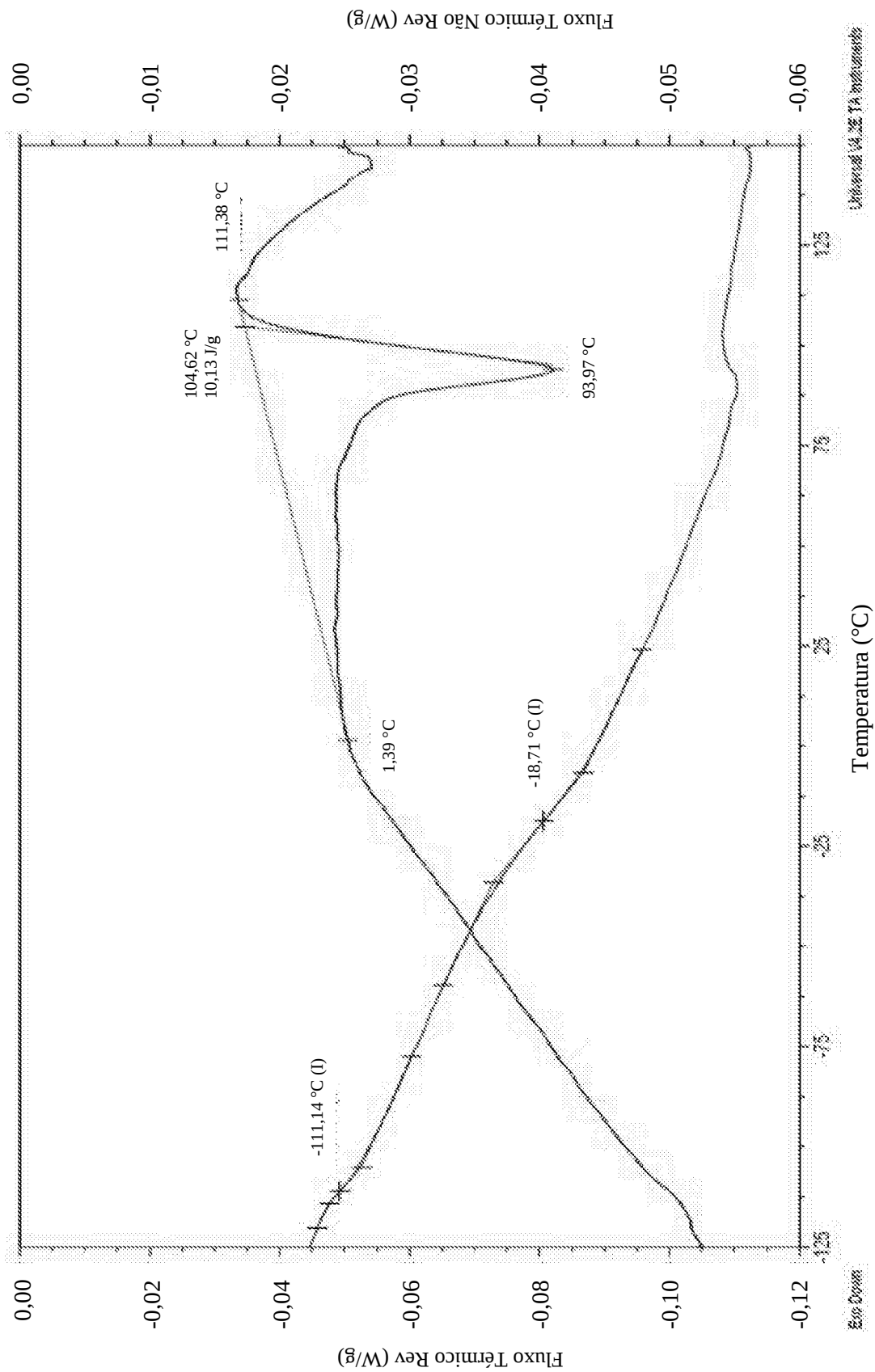


Fig. 17

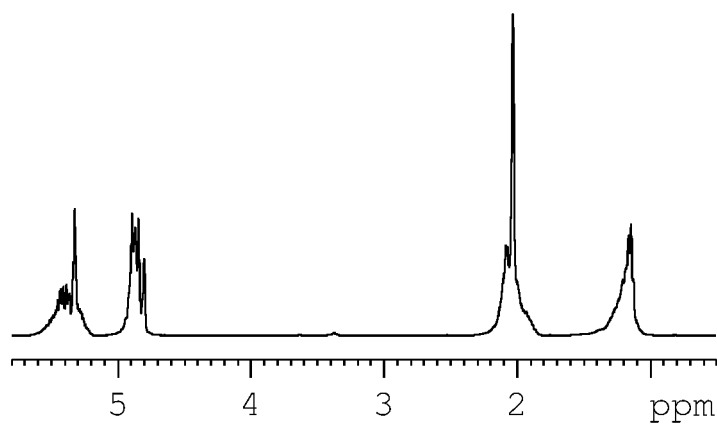


Fig. 18

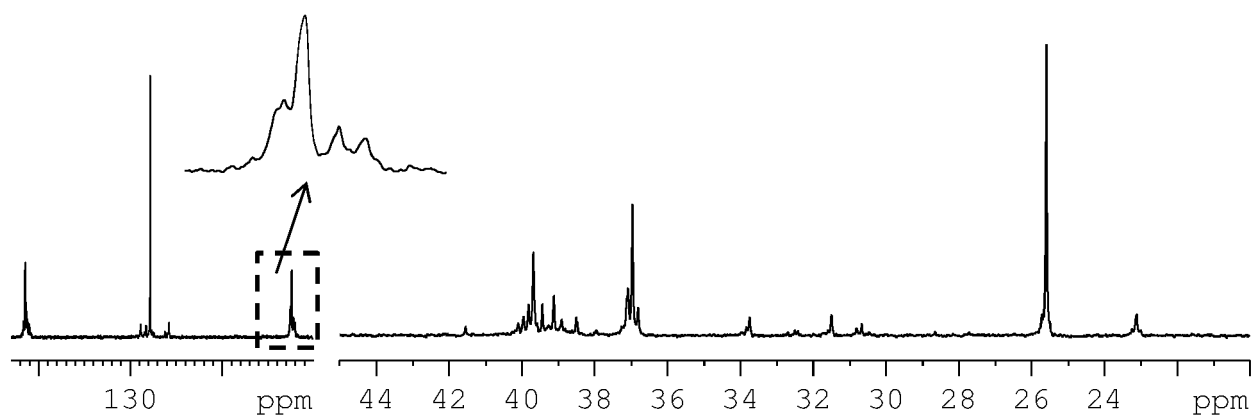


Fig. 19

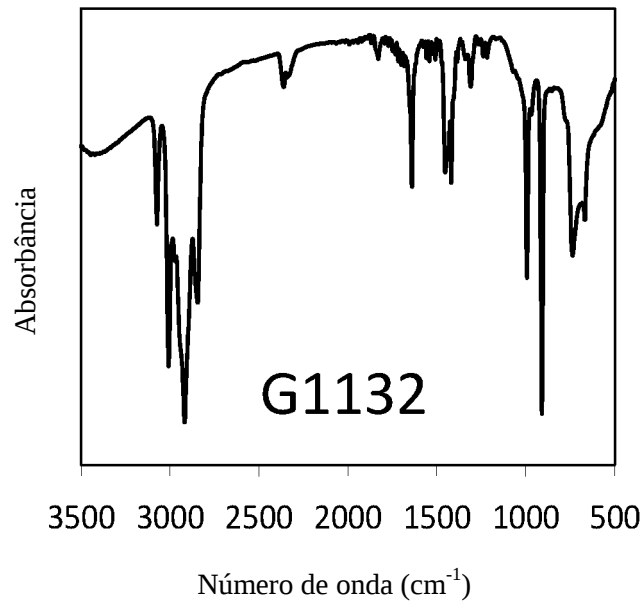


Fig. 20

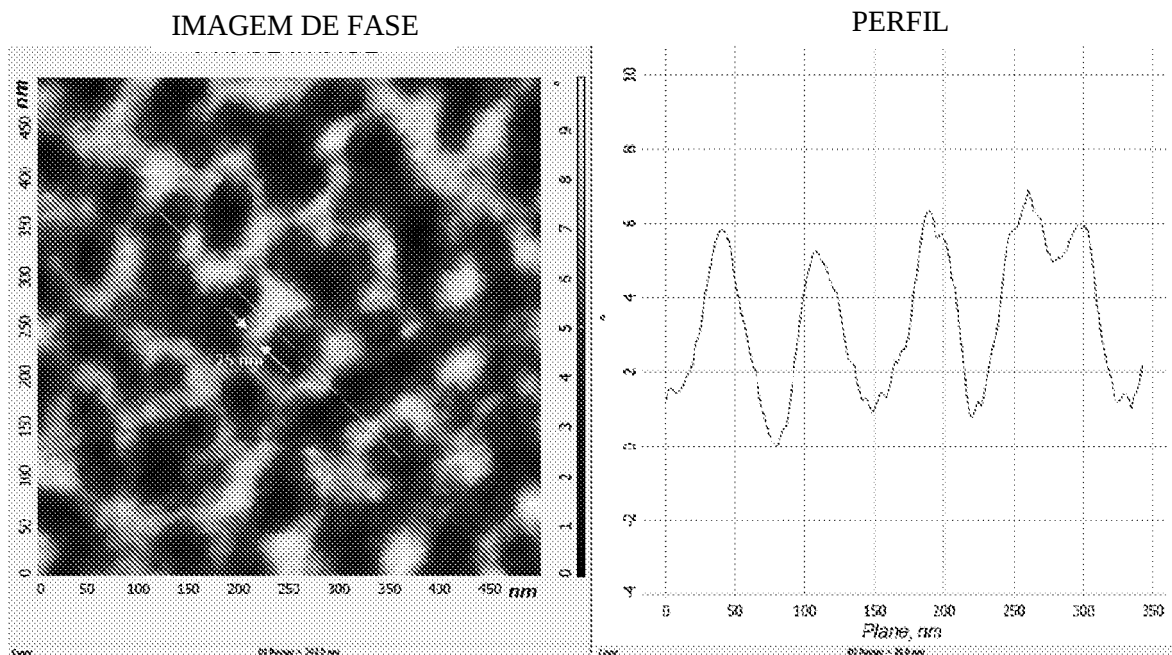
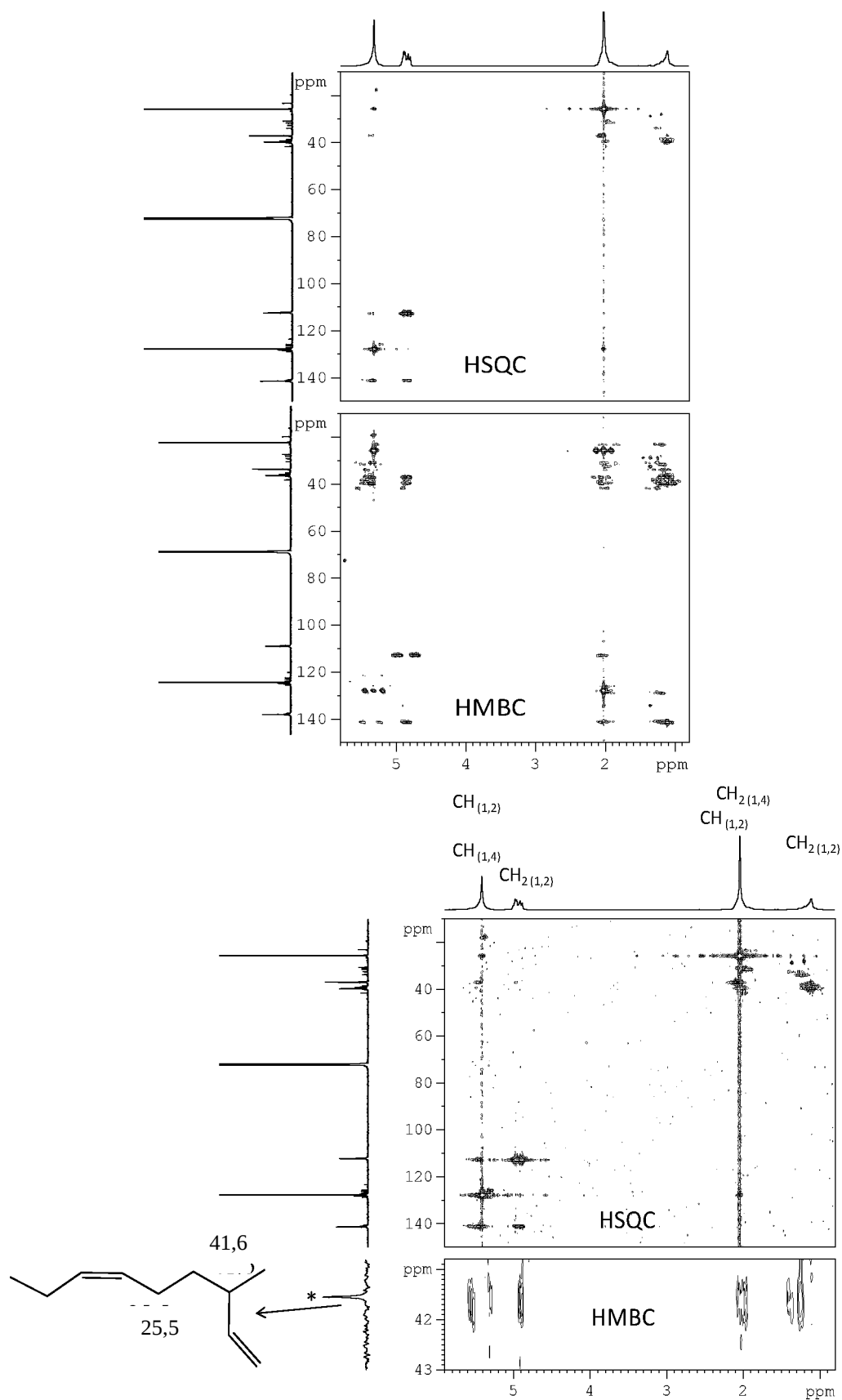


Fig. 21



Correlações ^1H - ^{13}C de longa duração

Fig. 22

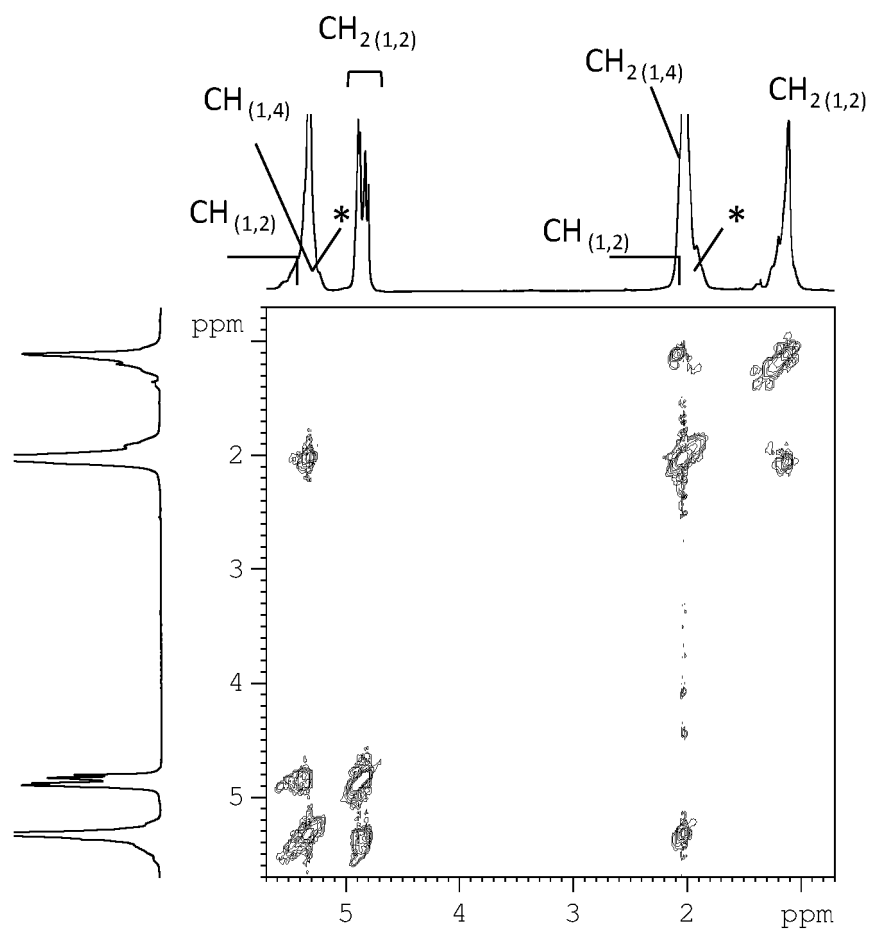


Fig. 23

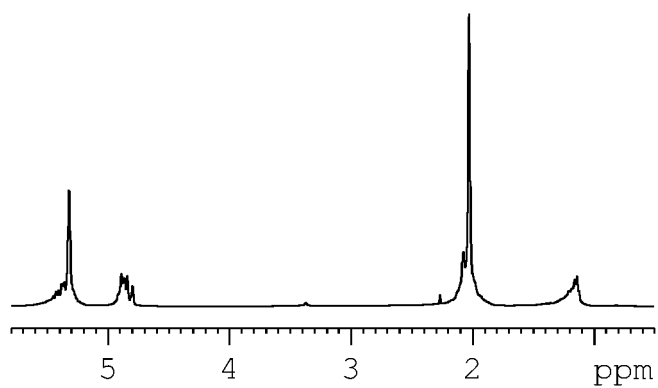


Fig. 24

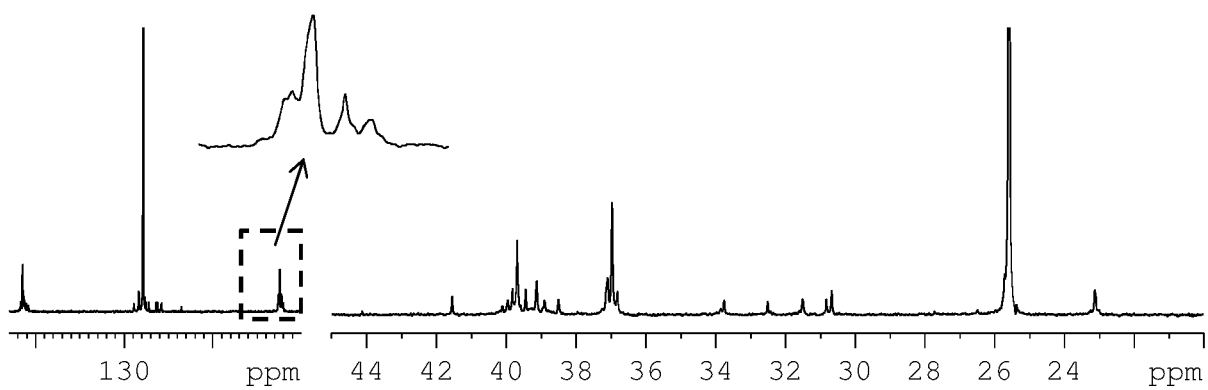


Fig. 25

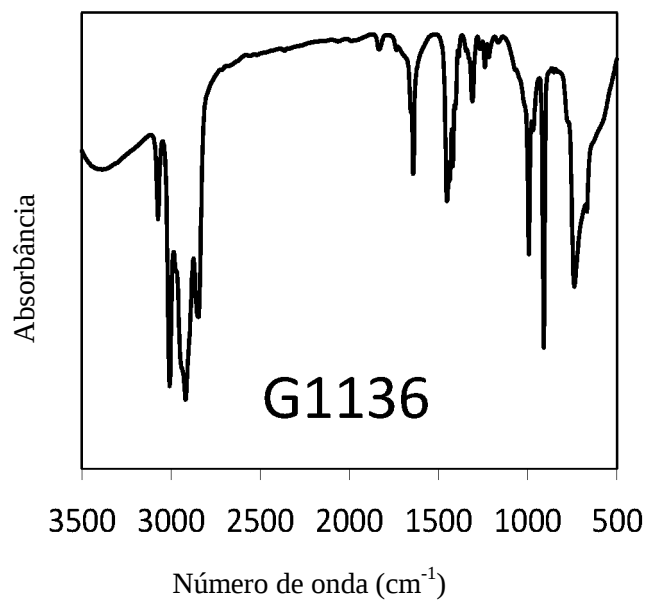


Fig. 26

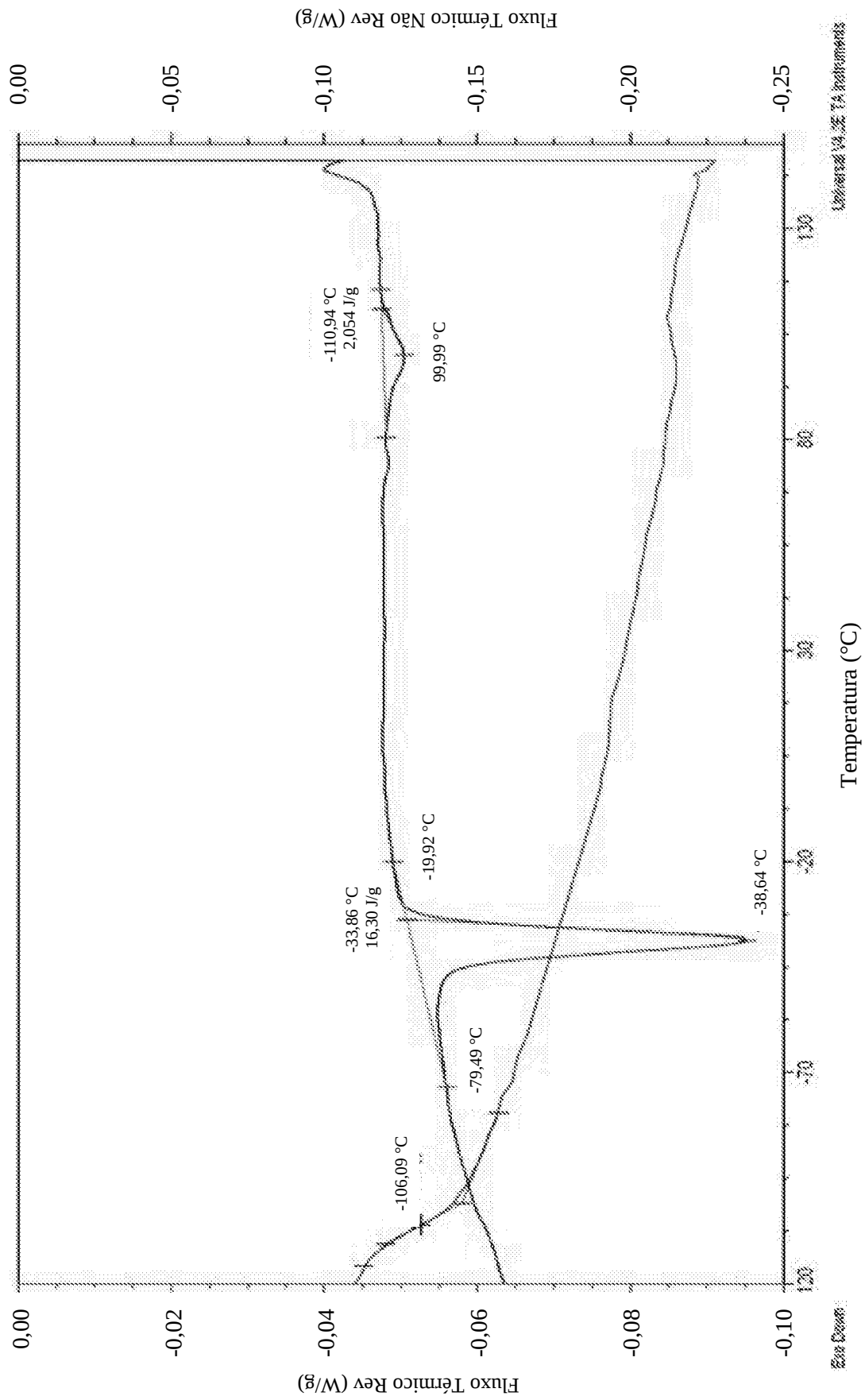


Fig. 27

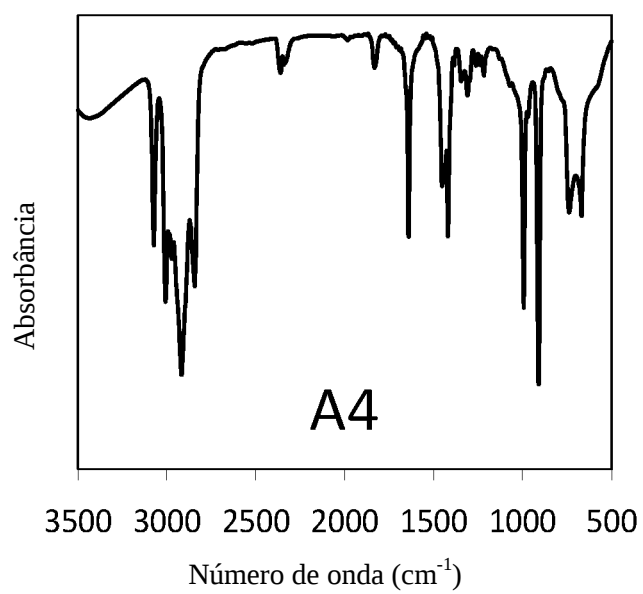


Fig. 28

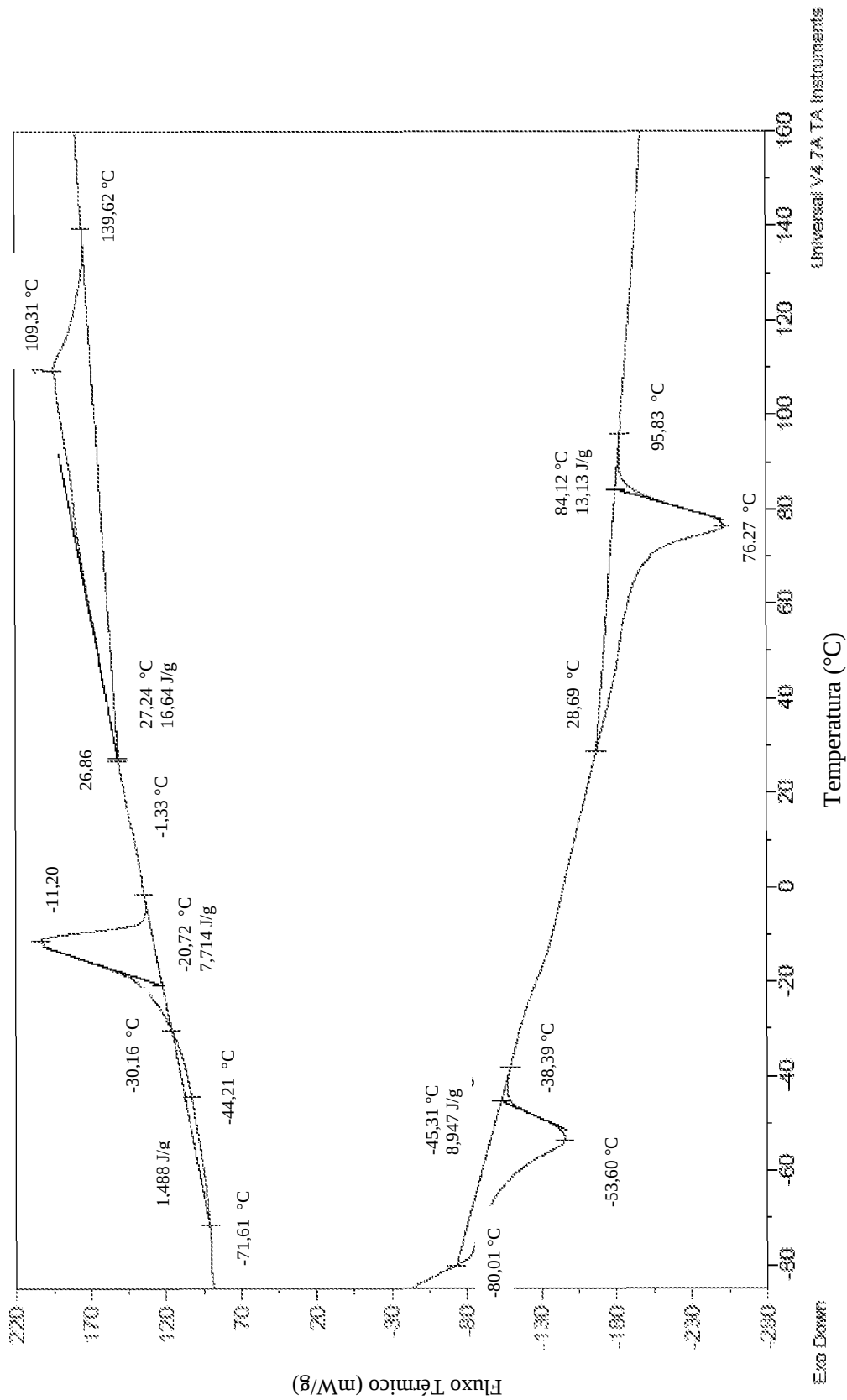


Fig. 29

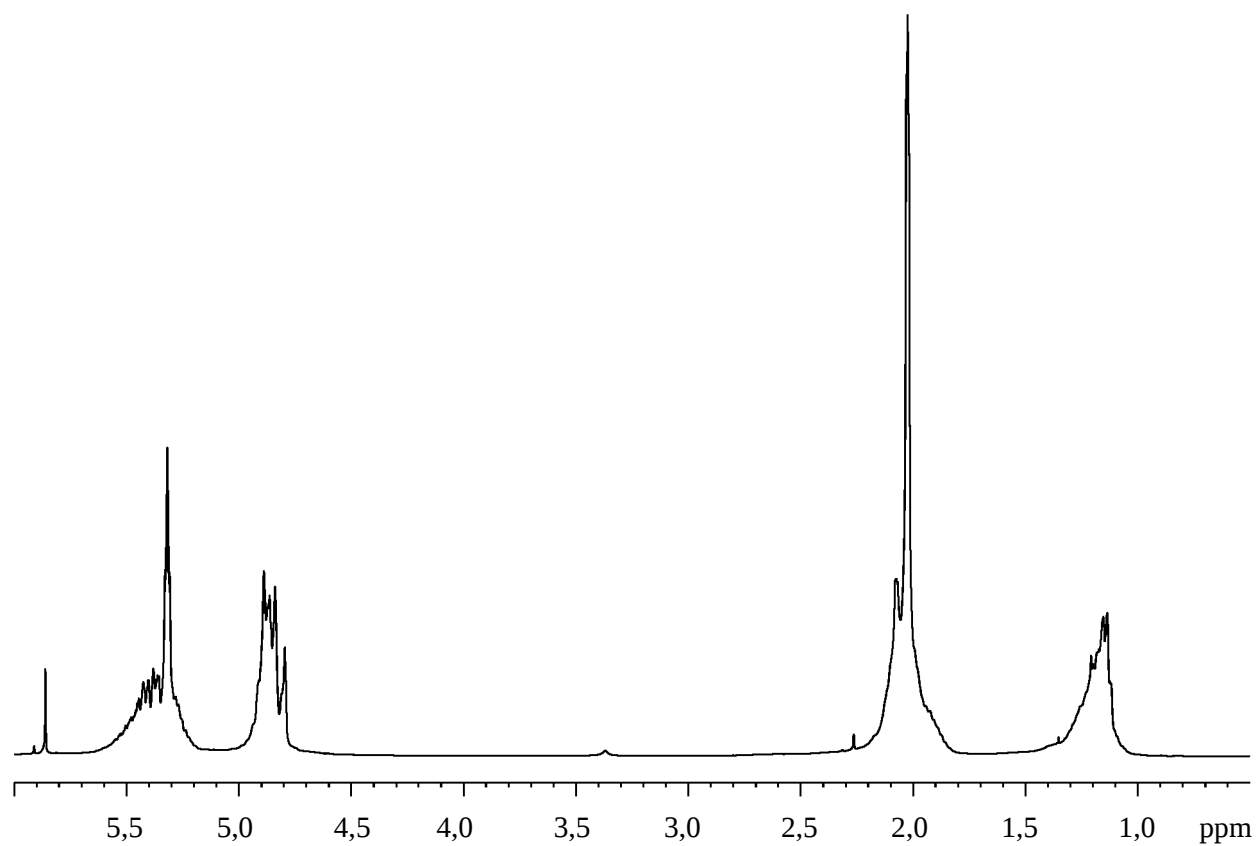


Fig. 30

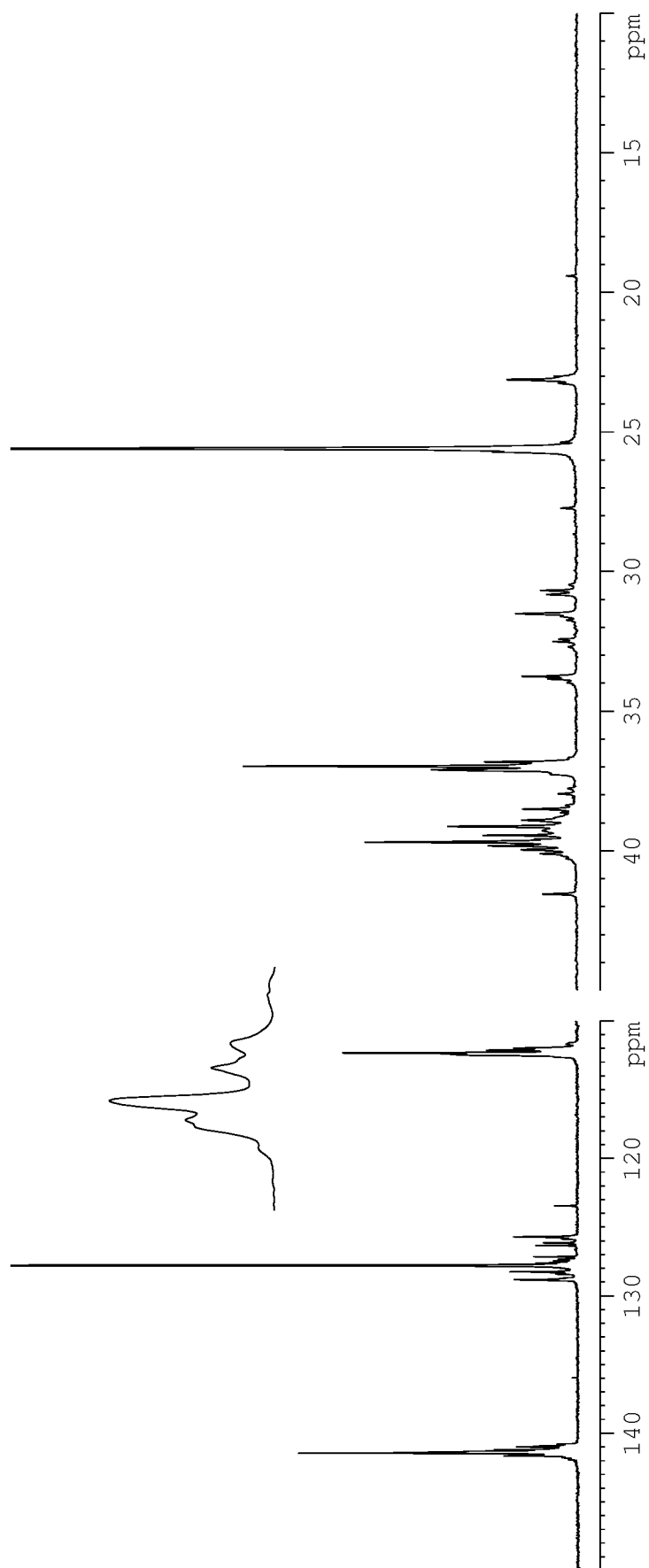


Fig. 31

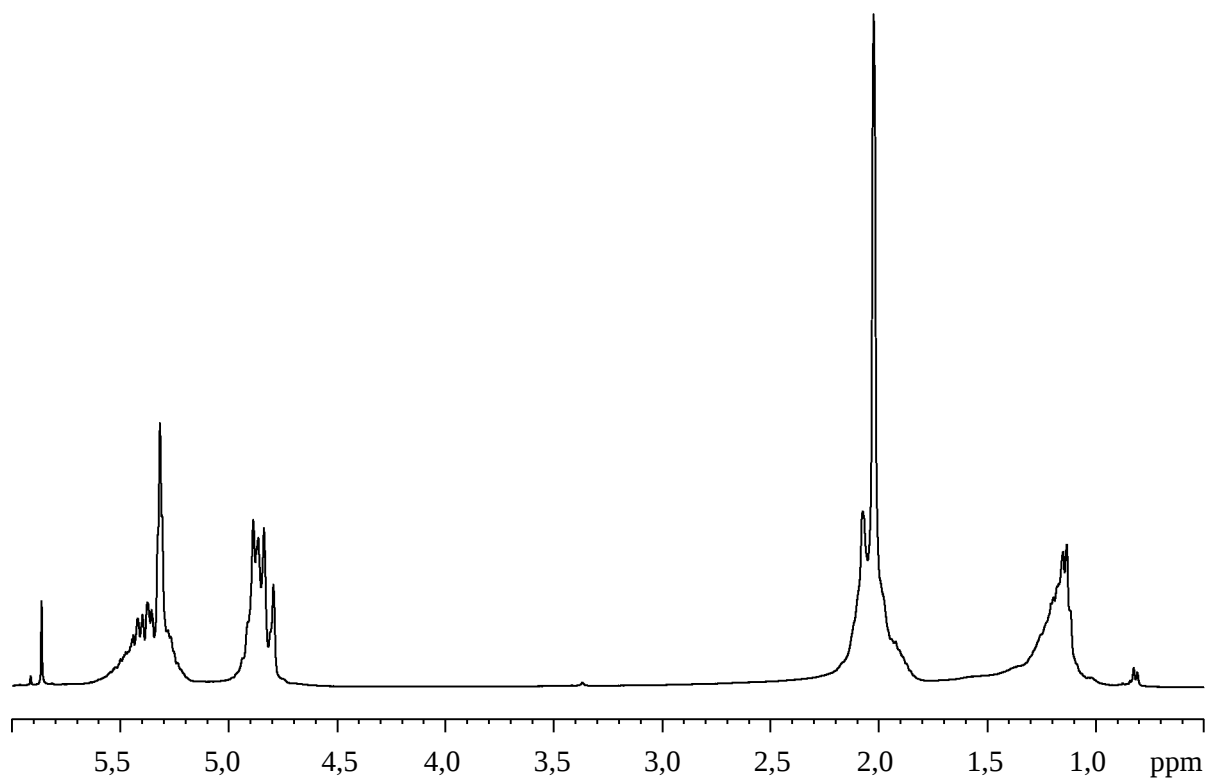


Fig. 32

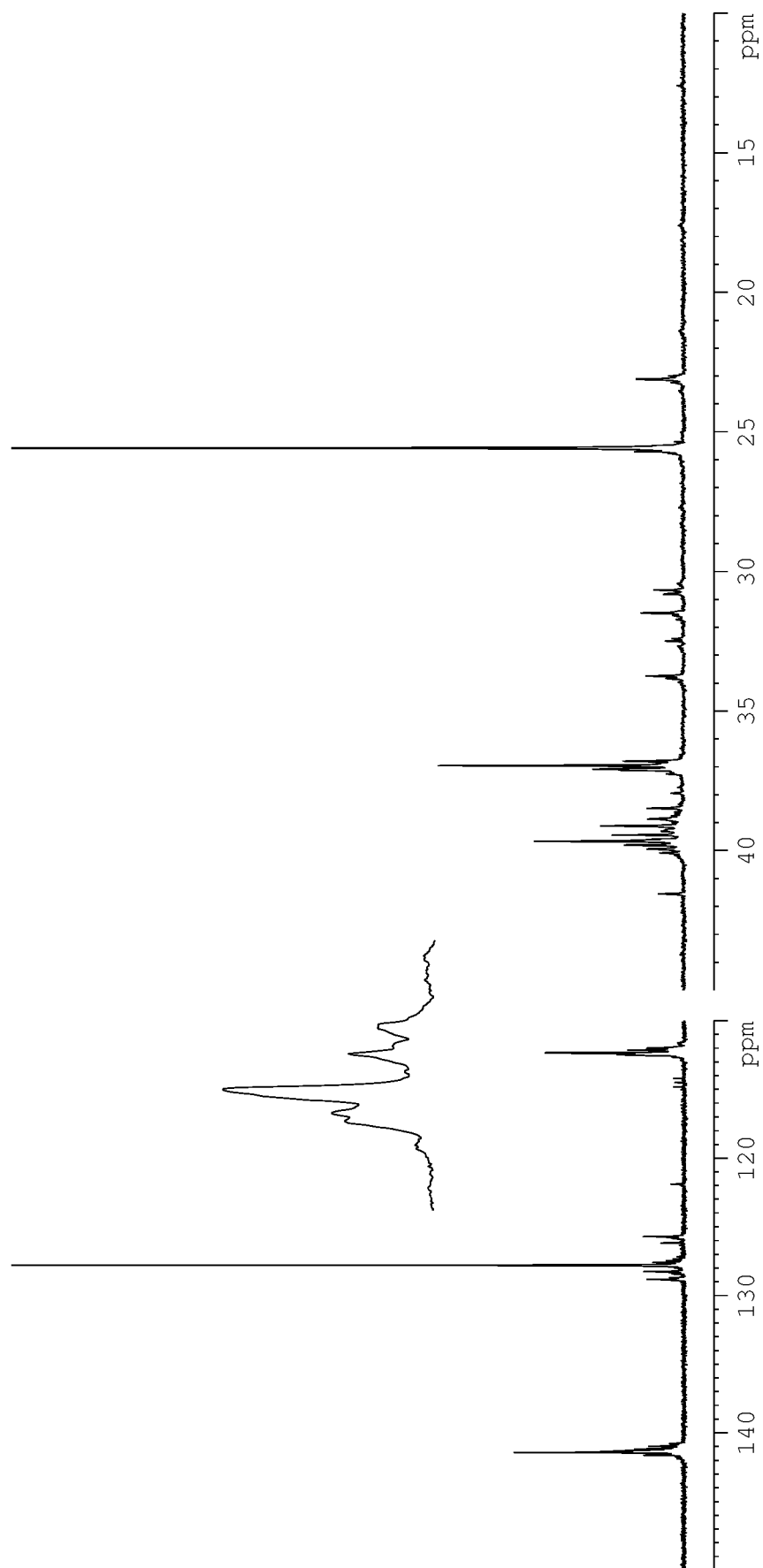


Fig. 33

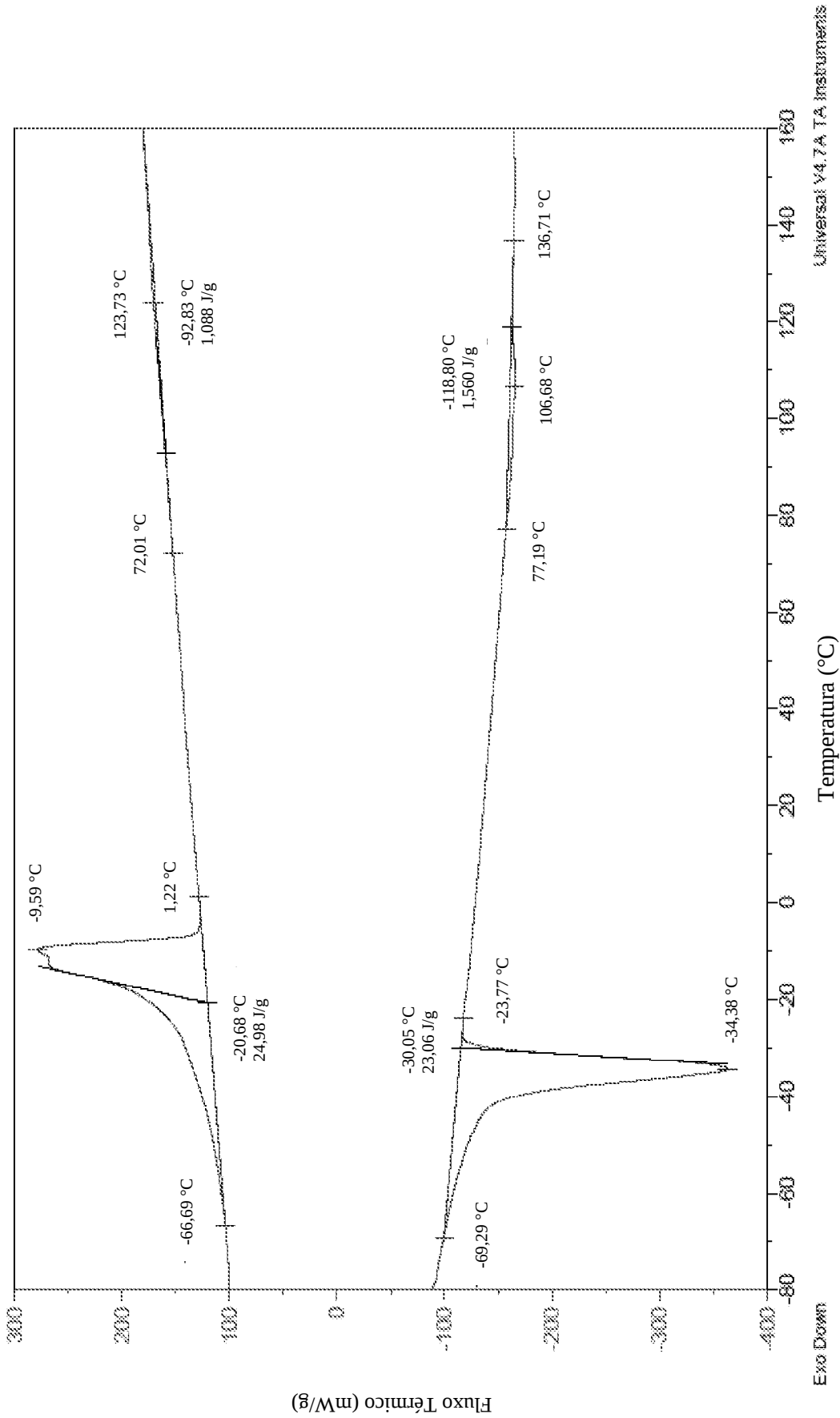
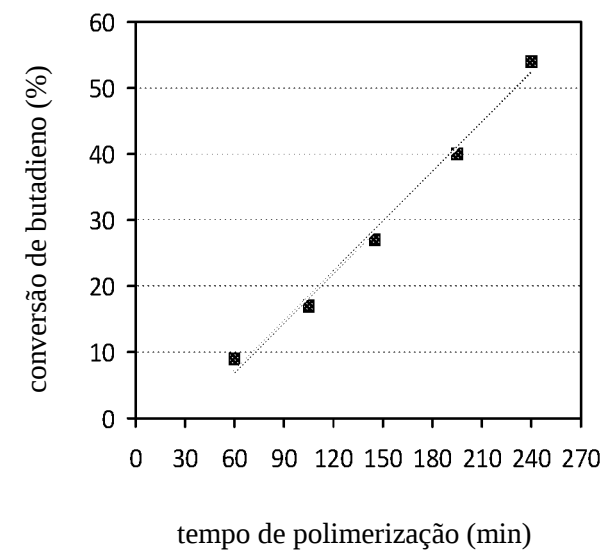
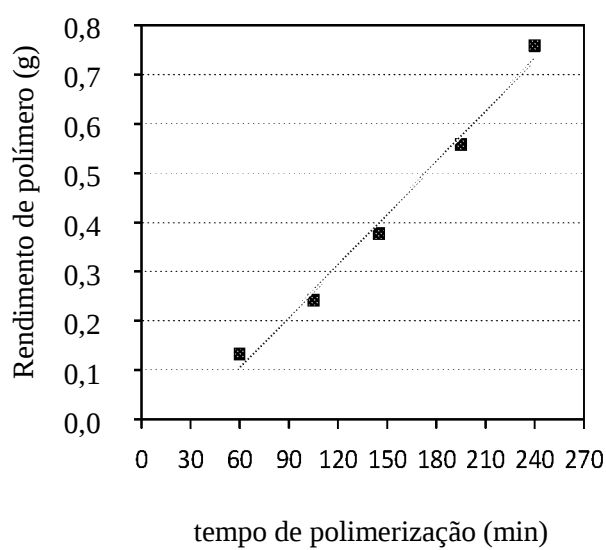


Fig. 34



amostra	tempo (min)	conv (%)
GL694	60	9
GL695	105	17
GL696	145	27
GL697	195	40
GL698	240	54



amostra	tempo (min)	rendimento (g)
GL694	60	0,133
GL695	105	0,242
GL696	145	0,377
GL697	195	0,558
GL698	240	0,759

Fig. 35

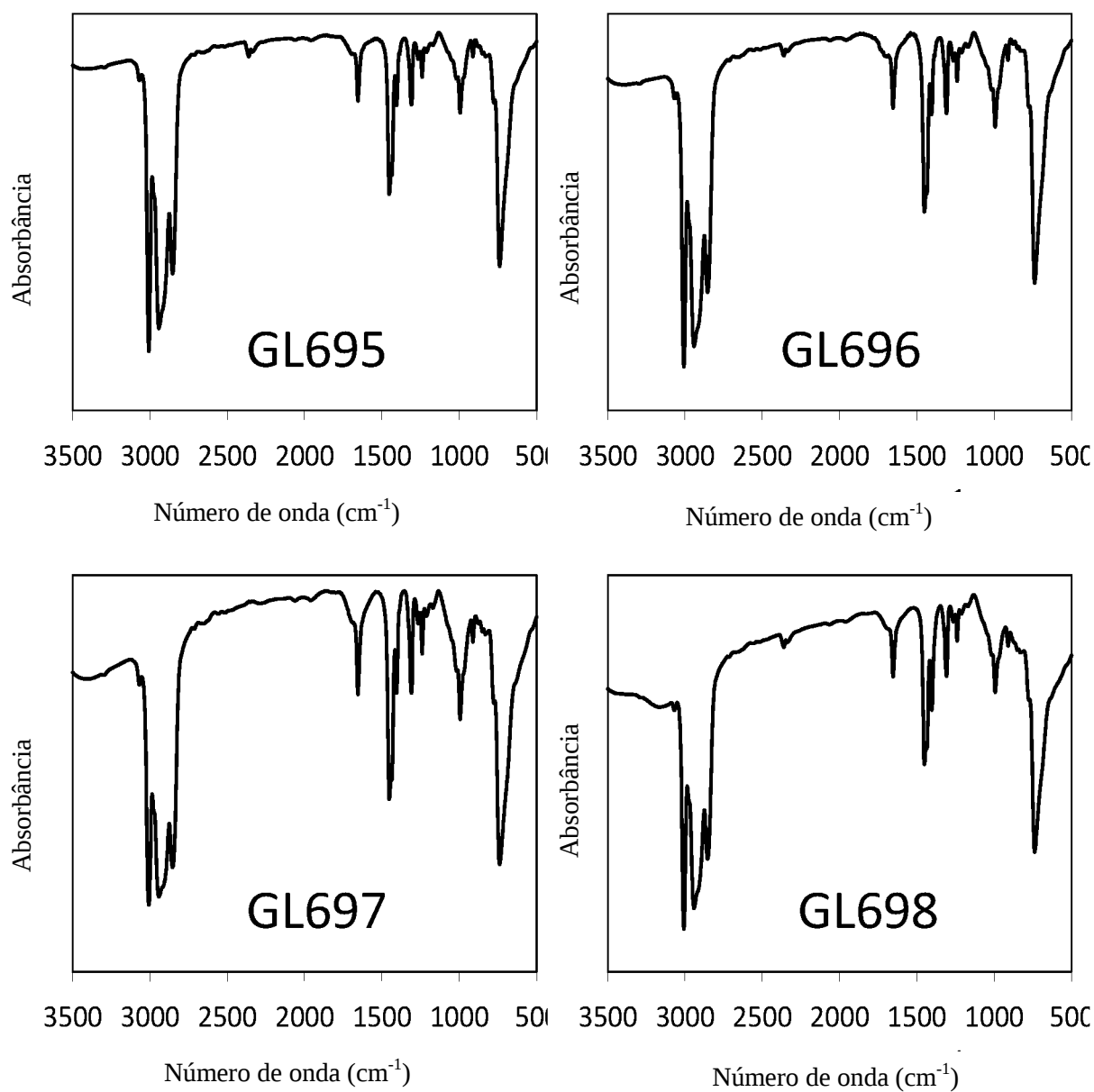


Fig. 36