

(11) *Número de Publicação:* **PT 828764 E**

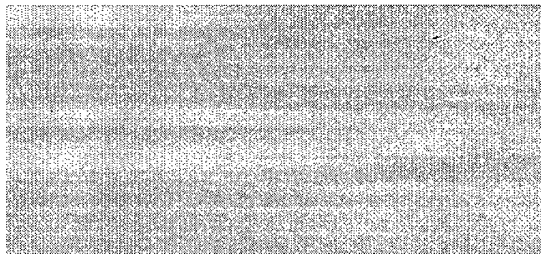
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08F032/00 A C08G061/00 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1996.05.21	(73) Titular(es): THE B.F. GOODRICH COMPANY 3925 EMBASSY PARKWAY, AKRON OHIO 44333-1799 US
(30) Prioridade: 1995.05.25 US 449876	
(43) Data de publicação do pedido: 1998.03.18	(72) Inventor(es): BRIAN LESLIE GOODALL US WILHELM RISSE IE JOICE P. MATHEW AU
(45) Data e BPI da concessão: 2000.09.06	(74) Mandatário(s): JOSÉ LUÍS FAZENDA ARNAUT DUARTE RUA DO PATROCÍNIO, 94 1350 LISBOA PT

(54) Epígrafe: POLÍMEROS DE ADIÇÃO DE POLICICLOOLEFINAS QUE CONTÊM SUBSTITUINTES FUNCIONAIS

(57) Resumo:



f L A

DESCRIÇÃO

"POLÍMEROS DE ADIÇÃO DE POLICICLOOLEFINAS QUE CONTÊM SUBSTITUINTES FUNCIONAIS"

Campo Técnico da Invenção

A presente invenção descreve genericamente polímeros de adição policíclicos derivados de monómeros de tipo norborneno funcionalmente substituídos e descreve também métodos para a sua preparação. Mais concretamente, a presente invenção refere-se a polímeros de adição funcionalmente substituídos, preparados na presença de um sistema catalisador de um só componente ou de multicomponentes que contém uma fonte de iões metálicos de paládio. Os monómeros de tipo norborneno funcionais ou funcionalmente substituídos da presente invenção são polimerizados de forma óptima na presença de um agente de transferência de cadeia.

Antecedentes da Invenção

Os polímeros de adição policíclicos de elevado peso molecular que possuam unidades repetitivas policíclicas directamente ligadas, sem nenhuma insaturação estrutural interna, são desejáveis do ponto de vista dos seus perfis de estabilidade termoxidativa inerente e elevada temperatura de transição para o estado vítreo. O polí-(biciclo[2.2.1]hepta-2-eno), vulgarmente designado por polinorborneno, é o mais simples destes polímeros. O polímero foi obtido por polimerização de adição realizada com biciclo[2.2.1]hepta-2-eno, isto é, o norborneno, na presença de um catalisador de um metal de transição.

A publicação do pedido de patente de invenção europeia nº 0 445 755 A2 ('755) tem por objecto proporcionar um sistema catalítico de metais de transição capaz de catalisar a polimerização de adição efectuada com monómeros de norborneno substituídos e insubstituídos e também com monómeros policíclicos substituídos e insubstituídos de estrutura cíclica superior à do norborneno, tais como 1,4,5,8-dimetano-1,4,4a,5,8,8a-octa-hidronaftaleno (vulgarmente designado

f l A

por tetraciclododeceno). O substituinte pode ser um grupo hidrocarbilo ou um grupo funcional que contenha um átomo de halogénio, oxigénio ou azoto. Os grupos indicados, contendo o oxigénio e azoto, são seleccionados entre os substituintes alcoxi, fenoxi, alcoxicarbonilo, alquilamino e ciano. Embora no documento '755 estejam explicitados diversos monómeros de tipo norborneno funcionalmente substituídos, faz-se observar que os correspondentes polímeros policíclicos funcionalizados não estão exemplificados em nenhum local daquele documento. O único caso de um polímero exemplificado é o do polinorborneno obtido por polimerização de norborneno na presença de um sistema catalítico de dois componentes, em que um deles é um metal de transição e o outro é um aluminoxano.

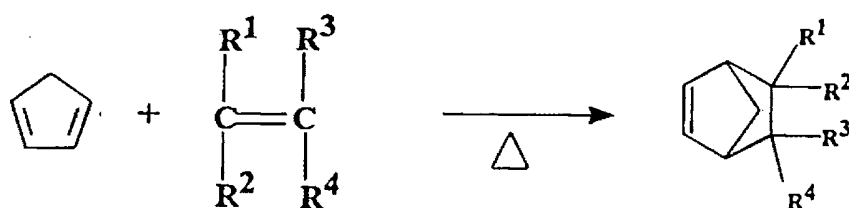
Experiências anteriores para polimerizar por adição monómeros funcionais de tipo norborneno por meio de catalisadores de metais de transição deram origem a polímeros com pesos moleculares baixos. Na patente de invenção norte-americana nº 3 330 815 ('815), por exemplo, estão descritas experiências para polimerizar monómeros funcionais de tipo norborneno por meio de catalisadores metálicos à base de paládio, tendo sido produzidos polímeros com pesos moleculares baixos, conforme se conclui pelos exemplos descritos. Os produtos com pesos moleculares acima de 10 000 M_n não foram preparados por meio dos sistemas catalíticos indicados na patente de invenção '815.

Os objectivos da síntese de polímeros continuam a ser a polimerização de monómeros com grupos funcionais polares. A incorporação de substituintes funcionais nas estruturas poliméricas dos hidrocarbonetos é um método útil para modificar as propriedades químicas e físicas do polímero. No entanto, sabe-se que é difícil preparar polímeros que tenham substituintes funcionais, devido à propensão do grupo funcional para envenenar o catalisador. Os pares de electrões livres do substituinte funcional (v.g., em particular os átomos de azoto e de oxigénio) activam o catalisador ao formarem complexos com os locais catalíticos activos. Em consequência, a actividade do catalisador diminui e é inibida a polimerização dos monómeros.

f. L. A.

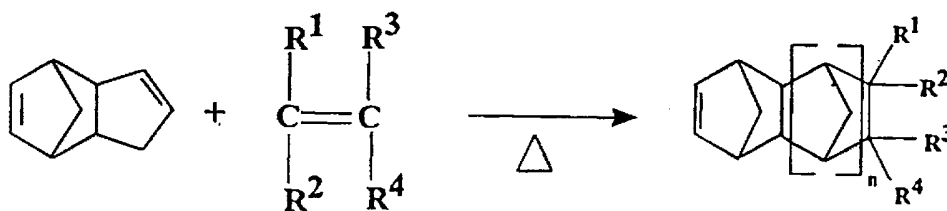
Para além das dificuldades inerentes à polimerização de monómeros funcionais de tipo norborneno, conforme descrito *supra*, a configuração espacial do substituinte no monómero desempenha uma função importante na conversão de monómero em polímero. Breunig e Risse afirmaram que a velocidade de polimerização do exoisómero de um norborneno funcionalizado a éster proporcionou rendimentos bastante mais elevados de polímero do que o correspondente endoisómero quando polimerizado na presença de um catalisador de um metal de transição, *Makromol. Chem.* 193, 2915-2927 (1992). Embora tenha sido comprovado que o catalisador de um metal de transição para um norborneno funcional é selectivo para o exoisómero, é no entanto o endoisómero aquele que é geralmente mais útil sob o ponto de vista económico.

Uma via económica e portanto melhor para a preparação de monómeros funcionais de norborneno assenta na reacção de Diels-Alder, segundo a qual o ciclopentadieno (CPD) ou o CPD substituído vai reagir com um dienófilo adequado a uma temperatura elevada para formar o aducto de norborneno funcionalmente substituído, em conformidade com o seguinte esquema geral de reacção:



em que cada um dos símbolos R¹ e R⁴ representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo ou um grupo polar funcional, e em que há pelo menos um dos substituintes R¹ a R⁴ que é um grupo funcional polar.

É possível preparar outros aductos de tipo norborneno por pirólise térmica do dicitclopentadieno (DCPD) na presença de um dienófilo adequado. A reacção decorre a partir da pirólise inicial do DCPD para dar origem ao CPD, seguindo-se a adição de CPD e do dienófilo, à maneira de Diels-Alder, para proporcionar os aductos, conforme a seguir ilustrado:



em que os símbolos R^1 a R^4 possuem as significações definidas antes e o símbolo n representa o número de unidades bicíclicas repetitivas.

As reacções de adição de Diels-Alder referidas antes são estereosseletivas, na medida em que os aductos de endoisómeros são formados geralmente em proporção maior. Tendo em conta que os catalisadores de adição de metais de transição favorecem a inserção do exoisómero de monómeros de tipo norborneno substituído e que os substituintes funcionais têm propensão para envenenar os locais catalíticos activos, não é surpreendente o facto de os sistemas catalíticos da técnica anterior não terem sido eficientes para a polimerização destes monómeros em produtos de conversão poliméricos superiores e pesos moleculares mais elevados.

É pois necessário que haja sistemas catalíticos à base de metais de transição que sejam capazes de catalisar a polimerização de adição realizada com monómeros funcionais de tipo norborneno, de modo a produzir produtos poliméricos de conversão superiores e de pesos moleculares mais elevados, sem que haja inibições impostas pela funcionalidade e/ou pelo estereoisomerismo.

Descrição Abreviada da Invenção

Constitui pois um objecto geral da invenção proporcionar polímeros de adição de tipo norborneno (tipo NB) funcionalmente substituídos que possuam unidades repetitivas policíclicas resultantes de monómeros de tipo norborneno, funcionalmente substituídos (monómeros funcionais de tipo NB).

Constitui outro objecto da presente invenção proporcionar um polímero de adição de tipo NB funcionalmente substituído que tenha um peso molecular superior a 10 000 (M_n).

Constitui um outro objecto da presente invenção proporcionar um método para aumentar o peso molecular de um polímero de tipo NB

funcionalmente substituído, formado na presença de um sistema catalítico singular ou de multicomponentes.

Constitui ainda um outro objecto da presente invenção proporcionar um sistema catalítico que seja resistente à desactivação dos grupos funcionais.

Constitui ainda mais um outro objecto da presente invenção polimerizar os aductos endoisoméricos de monómeros de tipo NB funcionalmente substituídos, para proporcionar produtos poliméricos de conversão superiores e de pesos moleculares mais elevados.

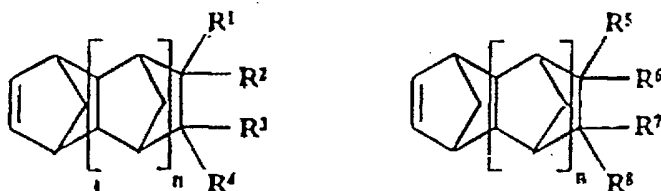
Constitui ainda mais um outro objecto da presente invenção proporcionar polímeros de adição de tipo NB funcionalmente substituídos que possuam um grupo de remate terminal proveniente de um agente de transferência de cadeia que contenha uma ligação dupla terminal de tipo éter não vinílico, não estirénica e olefínica, sem que o agente de transferência de cadeia seja introduzido na cadeia polimérica, excepto na sua extremidade, e em que a ligação dupla é conservada.

Estes e outros objectos da presente invenção são conseguidos polimerizando uma mistura de reacção para se obter um polímero de tipo NB funcionalmente substituído, a qual compreende pelo menos um monómero funcional de tipo NB, um solvente, um sistema catalítico singular ou de multicomponentes, em que cada um deles compreende uma fonte de ião paládio, e facultativamente um agente de transferência de cadeia (ATC) seleccionado entre os compostos que possuam uma ligação dupla olefínica a unir átomos de carbono adjacentes, com a exclusão dos estirenos, dos éteres vinílicos e dos dienos conjugados, e em que há pelo menos um dos referidos átomos de carbono adjacentes que possui dois átomos de hidrogénio que lhe estão acoplados.

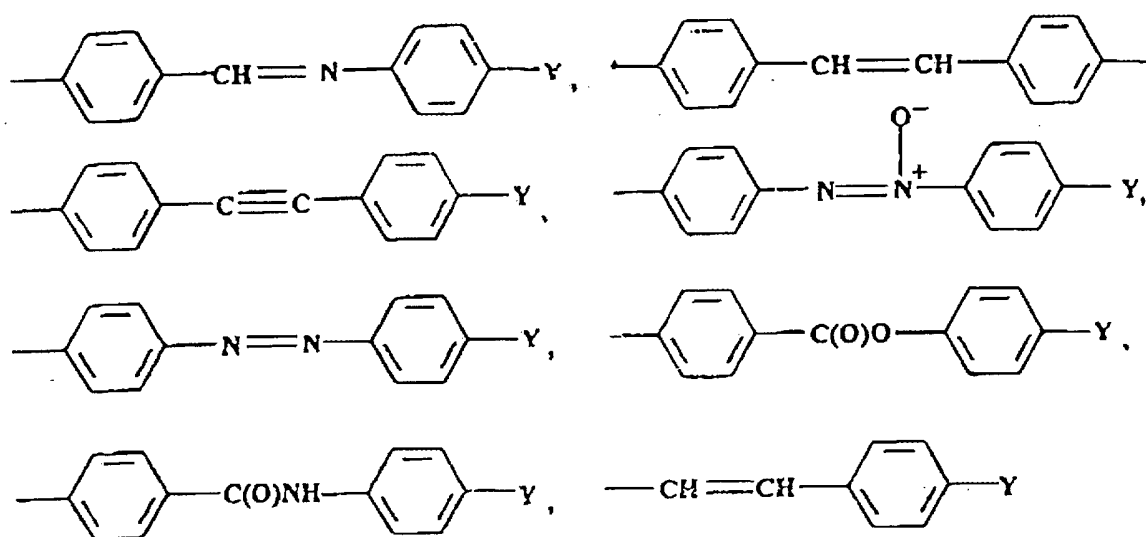
Assim sendo, a presente invenção descreve os casos e variantes seguintes:

(1) um polímero de adição policíclico com um peso molecular superior a 10 000 (M_n), constituído essencialmente por unidades repetitivas polimerizadas de uma ou várias policicloolefinas funcionalmente substituídas, por si sós ou em combinação com uma ou várias policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo, em que as

referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas e as referidas policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo são representadas por uma das fórmulas estruturais:



em que uma proporção maior (% mol/peso) das referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas, incorporadas no referido polímero, é polimerizada a partir do endoisómero em vez do exoisómero, e em que cada um dos símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por radicais de cadeia linear ou ramificada alquilo (C_1-C_{20}) ou arilo (C_6-C_{12}); ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído pelos radicais $-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)OR''$, $-(CH_2)_m-OR''$, $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$, $-(CH_2)_m-C(O)R''$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_mOR''$, em que o símbolo m representa independentemente um número compreendido entre 0 e 10 e o símbolo R'' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo de uma das fórmulas estruturais

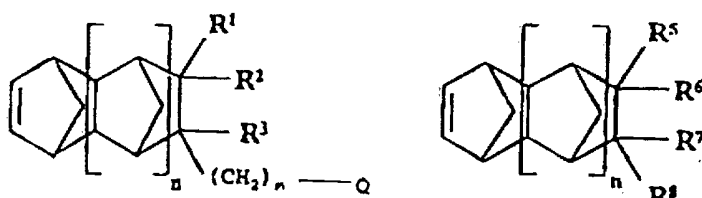


em que o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio ou um grupo C_zH_{2z+1} , $C_zH_{2z+1}O$ ou $C_zH_{2z+1}OC(O)$, ou $-CN$, em que o símbolo z repre-

f. L. A.

senta um número inteiro compreendido entre 1 e 12; os substituintes R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 podem ser considerados em conjunto para representarem um grupo alquilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^1 e R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel ao qual estão ligados para formarem um grupo anidrido ou dicarboximida; em que há pelo menos um dos substituintes R^1 a R^4 que tem de ser um substituinte funcional; cada um dos símbolos R^5 a R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo, insubstituído ou substituído por hidrocarbilo, do conjunto cicloalquilo (C_5-C_{12}), arilo (C_6-C_{40}), aralquilo (C_7-C_{15}), alquinilo (C_3-C_{20}), alcenilo (C_3-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada ou vinilo; quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^5 e R^8 , considerados em conjunto com os dois átomos de carbono do anel ao qual estão ligados, podem representar grupos cíclicos, saturados ou insaturados, que possuam entre 4 e 12 átomos de carbono, ou um anel aromático que possua entre 6 e 17 átomos de carbono; e o símbolo n representa 0, 1, 2, 3 ou 4;

(2) um polímero de adição policíclico com um peso molecular superior a 10 000 (M_n) constituído essencialmente por unidades repetitivas polimerizadas de uma ou várias policicloolefinas funcionalmente substituídas, por si sós ou em combinação com uma ou várias policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo, em que as referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas e as referidas policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo são representadas por uma das fórmulas estruturais:



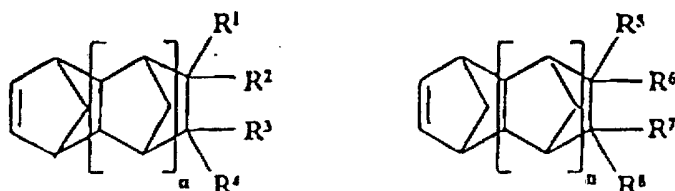
em que uma proporção maior (% mol/peso) das referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas, incorporadas no referido polímero, é polimerizada a partir do endoisómero em vez do exoisómero,

f L A

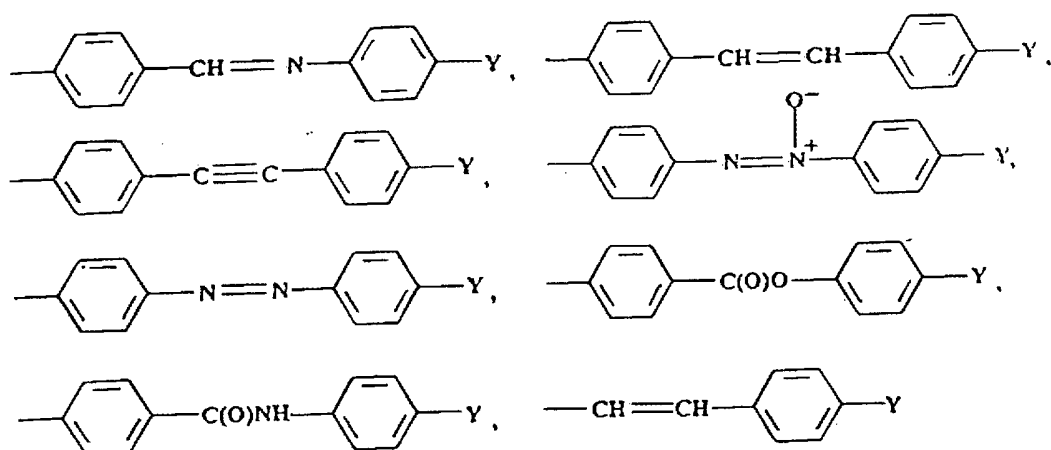
e em que o símbolo n representa 0 ou 1; o símbolo m representa um número entre 0 e 10, cada um dos símbolos R^1 a R^3 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por grupos alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada; arilo (C_6-C_{12}); os substituintes R^1 e R^2 considerados em conjunto representam um grupo alquilideno (C_1-C_{10}) e o símbolo Q representa um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído pelos radicais $-OH$, $-C(O)-OH$, $-C(O)OR''$, $-OR''$, $-OC(O)OR''$, $-C(O)R''$, $-O-(CH_2)_m-OH$, $-OR''$ e $-O-C(O)-R''$, em que o símbolo R'' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada, com a condição de o endoisómero do referido radical, no caso de ser m igual a 1 e Q representar o radical $-OC(O)-R$ (se R representar alquilo ou arilo), estar presente numa proporção maior (% mol/peso) do que o exoisómero do referido radical; cada um dos símbolos R^5 a R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada; alcenilo (C_2-C_{20}); quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 são considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^5 e R^8 são considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel aos quais estão acoplados para formarem um grupo cíclico, saturado ou insaturado, que possui entre 4 e 12 átomos de carbono;

(3) um polímero de adição policíclico constituído essencialmente por unidades repetitivas formadas a partir de uma ou várias policicloolefinas funcionalmente substituídas, por si sós ou em combinação com uma ou várias policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo, terminado com um radical olefínico obtido a partir de um composto que possua uma ligação dupla olefínica terminal entre átomos de carbono adjacentes, com exclusão dos estirenos, éteres vinílicos e dienos conjugados, em que há pelo menos um dos referidos átomos de carbono adjacentes ao qual estão ligados dois átomos de hidrogénio, e em que o radical obtido a partir do referido agente de transferência de cadeia está localizado exclusivamente no fim de uma extremidade do referido polímero, em que as

referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas e as referidas policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo são representadas por uma das fórmulas estruturais:



em que cada um dos símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por alquilo (C_1-C_{20}) ou arilo (C_6-C_{12}) de cadeia linear ou ramificada; ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído pelos radicais $-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)OR''$, $-(CH_2)_m-OR''$, $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$, $-(CH_2)_m-C(O)R''$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$, e $-(CH_2)_mOR''$, em que o símbolo m representa independentemente um número compreendido entre 0 e 10 e o símbolo R'' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo de uma das fórmulas estruturais

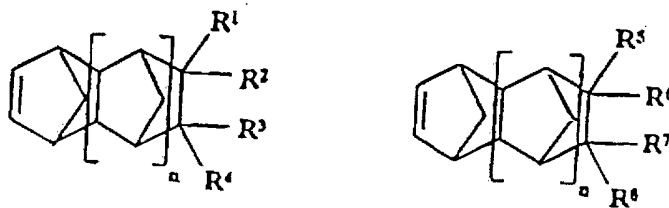


em que o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio ou um radical C_zH_{2z+1} , $C_zH_{2z+1}O$ ou $C_zH_{2z+1}OC(O)$, ou $-CN$, em que o símbolo z representa um número inteiro compreendido entre 1 e 12; os substituintes R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 considerados em conjunto representam um grupo alquilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^1 e R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel aos quais estão ligados para formarem um grupo anidrido ou dicarboximida; em que há pelo menos um dos substituintes R^1 a R^4 que tem de ser um

f. L. A.

substituente funcional; cada um dos símbolos R^5 , R^6 , R^7 e R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada, um grupo, insubstituído ou substituído por hidrocarbilo, do conjunto cicloalquilo (C_5-C_{12}), arilo (C_6-C_{40}), aralquilo (C_7-C_{15}), alquinilo (C_3-C_{20}), alcenilo (C_3-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada ou vinilo; quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo quilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^5 e R^8 considerados em conjunto com os dois átomos de carbono do anel aos quais estão ligados podem representar grupos cíclicos, saturados e insaturados, que possuam entre 4 e 12 átomos de carbono, ou um anel aromático que possua entre 6 e 17 átomos de carbono; e o símbolo n representa 0, 1, 2, 3 ou 4;

(4) um oligómero policíclico de adição, constituído essencialmente por 4 a 50 unidades repetitivas ligadas entre si, formadas a partir de uma ou várias policicloolefinas funcionalmente substituídas, por si sós ou em combinação com uma ou várias policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo, terminado com um radical olefínico obtido a partir de um composto que possua uma ligação dupla olefínica terminal entre átomos de carbono adjacentes, com exclusão dos estirenos, dos éteres vinílicos e dos dienos conjugados, e em que há pelo menos um desses átomos de carbono adjacentes ao qual estão ligados dois átomos de hidrogénio, e em que um radical obtido a partir do referido agente de transferência de cadeia está localizado exclusivamente no fim de uma extremidade do referido polímero, em que as referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas e as referidas policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo são representadas por uma das fórmulas estruturais:



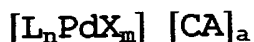
em que cada os símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o

f l A

conjunto constituído por grupos de cadeia linear ou ramificada alquilo(C_1-C_{20}) e arilo(C_6-C_{12}); ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto de radicais $-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)OR''$, $-(CH_2)_m-OR''$, $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$, $-(CH_2)_m-C(O)R''$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_mOR''$ ou $-(CH_2)_m-OC(O)R''$, em que o símbolo m representa independentemente um número entre 0 e 10 e o símbolo R'' representa um grupo alquilo(C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada; os substituintes R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 considerados em conjunto representam um grupo alquilideno(C_1-C_{10}); os substituintes R^1 e R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel aos quais estão ligados para formarem um grupo anidrido maleico ou dicarboximida; em que há pelo menos um dos substituintes R^1 a R^4 que tem de ser um substituinte funcional; cada um dos símbolos R^5 , R^6 , R^7 e R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo alquilo(C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada; um grupo, insubstituído ou substituído por hidrocarbilo, do conjunto cicloalquilo(C_5-C_{12}), arilo(C_6-C_{40}), aralquilo(C_7-C_{15}), alquinilo(C_3-C_{20}), alcenilo(C_3-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada ou vinilo; quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno(C_1-C_{10}); os substituintes R^5 e R^8 quando considerados em conjunto com os dois átomos de carbono do anel aos quais estão ligados podem representar grupos cíclicos saturados e insaturados que possuam entre 4 e 12 átomos de carbono ou um anel aromático que possua entre 6 e 17 átomos de carbono; e o símbolo n representa 0, 1, 2, 3 ou 4;

(5) uma mistura de reacção para a polimerização de um polímero policíclico de adição, compreendendo um ou vários monómeros policicloolefínicos funcionalmente substituídos, conforme definido na reivindicação 1, facultativamente em combinação com um ou vários monómeros policicloolefínicos substituídos por hidrocarbilo, em que há uma proporção maior (% mol/peso) das unidades repetitivas funcionais incorporadas no referido polímero que é polimerizada a partir do referido endoisómero em vez do exoisómero; um solvente orgânico; e um sistema catalítico de um só componente, seleccionado entre os catalisadores representados pela fórmula geral

f L A



em que o símbolo L representa um ligando que possui uma, duas ou três ligações em π , o símbolo X representa um ligando que possui uma ligação em σ e entre 0 e 3 ligações em π , o símbolo n representa 0, 1 ou 2 e o símbolo m representa 0 ou 1, e em que n e m não podem ser os dois simultaneamente iguais a 0, e se for n igual a 0, então é a igual a 2, e se for m igual a 1, então é a igual a 1, e em que CA designa um anião simétrico de coordenação fraca;

(6) uma mistura de reacção para a polimerização de um polímero policíclico de adição, compreendendo um ou vários monómeros policicloolefínicos funcionalmente substituídos, conforme definido na reivindicação 1, facultativamente em combinação com um ou vários monómeros policicloolefínicos substituídos com hidrocarbilo, em que uma proporção superior (% mol/peso) das referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas, incorporadas no referido polímero, é polimerizada a partir do referido endoisómero em vez do exoisómero; um solvente orgânico; e um sistema catalítico de multicomponentes constituído por:

uma fonte de iões metálicos de paládio em combinação com um, ou com os dois, dos produtos seguintes:

(i) um composto organoalumínico;

(ii) um terceiro componente seleccionado entre o conjunto constituído por ácidos de Lewis, ácidos fortes de Brönsted, compostos halogenados, compostos dadores de electrões seleccionados entre diolefinas alifáticas e cicloalifáticas e suas misturas;

(7) um processo para a polimerização de um polímero policíclico de adição constituído essencialmente por unidades repetitivas de uma ou várias policicloolefinas funcionalmente substituídas, conforme definido na reivindicação 1, por si sós ou em combinação com uma ou várias policicloolefinas substituídas com hidrocarbilo, em que uma proporção superior (% mol/peso) das unidades repetitivas funcionais, incorporadas no referido polímero, é polimerizada a partir do endoisómero em vez do exoisómero, consistindo tal processo em polimerizar um ou vários monómeros policicloolefínicos funcionalmente substituídos,

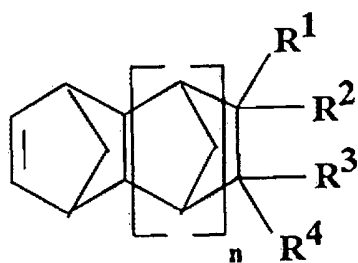
f L A

facultativamente em combinação com um ou vários monómeros policicloolefínicos substituídos com hidrocarbilo, em que a parte principal das referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas na referida mistura de reacção está presente na forma endoisomérica, na presença de um sistema catalítico de um só componente seleccionado entre os compostos de fórmula geral:



em que o símbolo L representa um ligando que possui uma, duas ou três ligações π ; o símbolo X representa um ligando que possui uma ligação σ e entre 0 e 3 ligações π ; o símbolo n representa 0, 1 ou 2 e o símbolo m representa 0 ou 1, e em que n e m não podem ser os dois simultaneamente iguais a 0, e se for n igual a 0, então é a igual a 2 e se for m igual a 1, então é a igual a 1; e o símbolo CA representa um anião simétrico de coordenação fraca; na presença de um solvente orgânico.

As expressões 'monómero de tipo norborneno' ou 'monómero de tipo NB' utilizadas na presente memória descritiva designam o norborneno e todos os seus derivados cíclicos superiores, desde que o monómero contenha pelo menos um radical norborneno. As expressões 'monómero de tipo norborneno funcionalmente substituído' ou 'monómero funcional de tipo NB', utilizadas na presente memória descritiva, designam monómeros de tipo NB que possuam pelo menos um substituinte funcional que contenha átomos de oxigénio e/ou azoto, conforme traduzido na fórmula estrutural seguinte:



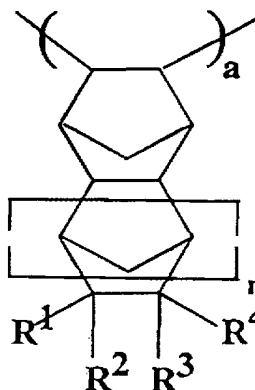
em que cada um dos símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo ou um grupo funcional que contenha átomos de oxigénio e/ou azoto e em que há

f L A

pelo menos um dos substituintes R^1 a R^4 que é seleccionado entre os referidos grupos funcionais e o símbolo n representa 0, 1, 2, 3 ou 4. Os monómeros funcionais de tipo NB da presente invenção são descritos a seguir exhaustivamente na memória descritiva pormenorizada.

As unidades repetitivas estruturais resultantes dos monómeros de tipo NB da presente invenção são inseridas na estrutura polimérica por pontes que resultam da ligação dupla (isto é, encadeamento nas posições 2, 3). As unidades repetitivas são unidas directamente umas às outras, sem que haja pontes intermédias entre as unidades. A estrutura polimérica não tem insaturações.

Pelo exposto, conclui-se que os polímeros de adição que contenham unidades repetitivas (isto é, biciclo-heptanileno, tetraciclo-dodecanileno, hexaciclo-heptadecanileno, etc.) resultantes destes monómeros funcionais de tipo NB, podem ser representados pela fórmula estrutural seguinte:



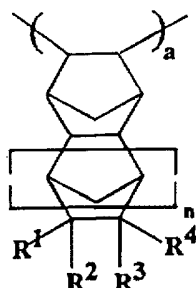
em que o os símbolos R^1 a R^4 e n possuem as significações definidas antes e o símbolo a representa o número de unidades repetitivas na estrutura polimérica.

A presente invenção visa os homopolímeros e os copolímeros obtidos a partir de monómeros funcionais de tipo NB e os copolímeros obtidos a partir de monómeros funcionais de tipo NB e de monómeros de tipo NB substituídos com hidrocarbilo (isto é, os monómeros que não contenham um substituinte funcional).

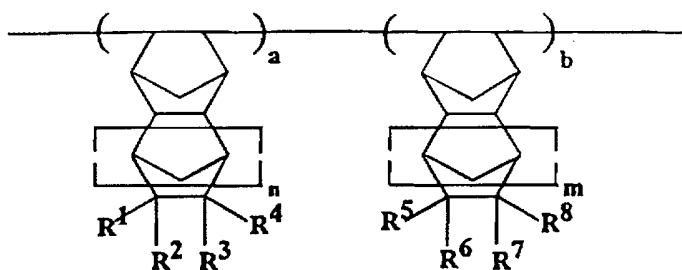
Os polímeros obtidos a partir dos monómeros funcionais de tipo NB e a partir de monómeros funcionais de tipo NB em combinação com

f l A

monómeros de tipo NB substituídos com hidrocarbilo podem ser representados pelas fórmulas estruturais seguintes:



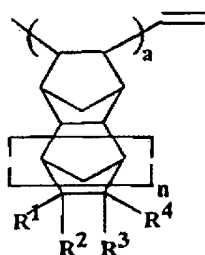
IIIa



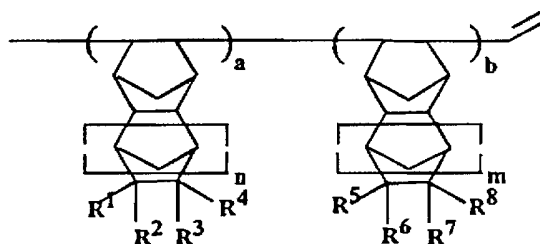
IIIb

em que os símbolos R^1 a R^4 possuem as significações definidas antes, cada um dos símbolos m e n representa independentemente 0, 1, 2, 3 ou 4, cada um dos símbolos R^5 a R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo; e cada um dos símbolos a e b representa independentemente o número de unidades repetitivas presentes no polímero.

Os polímeros funcionais de tipo NB, genericamente descritos ao abrigo das fórmulas estruturais II e III, podem ser terminados facultativamente com um grupo final olefínico, conforme traduzido nas fórmulas estruturais seguintes:



IVa



IVb

em que os símbolos R^1 a R^8 , m , n , a e b possuem as significações definidas antes. Conforme é evidente para os especialistas na matéria, o grupo final olefínico da extremidade (no caso vertente, obtido a partir de etileno), definido a propósito da fórmula estrutural IV, pode ser acoplado à unidade repetitiva "a" se tal unidade repetitiva "a" se inserir no fim da extremidade da cadeia polimérica em crescimento.

O grupo final olefínico é obtido a partir de um agente de transferência de cadeia seleccionado entre os compostos que possuam uma ligação dupla olefínica terminal entre átomos de carbono adjacentes, com exclusão do estirenos, dos éteres vinílicos e dos dienos conjugados, em que há pelo menos um dos átomos de carbono adjacentes ao qual estão ligados dois átomos de hidrogénio.

A expressão 'ligação dupla olefínica terminal' designa uma olefina que possua um grupo $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})_2$, em que o símbolo R representa independentemente um átomo de hidrogénio, um grupo hidrocarbilo ou um grupo tal como adiante definido na memória descritiva minuciosa.

Os polímeros funcionais de tipo NB produzidos podem ser termoformados, moldados por compressão, moldados por sopragem, moldados por compressão, vertidos para moldagem em solução, tratados industrialmente com solventes e sinterizados e/ou podem ser extrudidos, moldados por injeção, configurados a vácuo e transformados em fibras, assumindo assim diversas formas e configurações. Como exemplos práticos de produtos acabados refere-se as aplicações em veículos ligeiros e de transporte, tais como sistemas ópticos iluminantes, vidros, componentes do habitáculo interior, painéis da carroçaria, pára-choques e guarda-lamas; aplicações médicas, tais como equipamento para manusear fluidos; aplicações eléctricas e electrónicas, tais como caixas para computadores e isoladores; aplicações em arquitectura e construção, tais como vidros e pinturas; painéis e peças ornamentais; produtos de grande consumo, tais como artigos domésticos; equipamento para aparelhos de microondas; embalagens; peças e componentes industriais e ainda componentes para sistemas ópticos. Também é possível produzir folhas, tubos e outras formas de secção e comprimento arbitrários por extrusão do polímero. Atendendo a que é possível regular a razão mol/peso no polímero, tais formas podem ser adaptadas de modo a serem utilizadas como membranas para efectuar a separação entre gases e líquidos, tal como sucede nas membranas transevaporativas; ou para efectuar a separação entre líquidos que tenham diferentes pesos moleculares, tal como sucede nas membranas de nanofiltração ou de osmose

f L A

A expressão "anião simétrico de coordenação fraca" designa um anião que é apenas fracamente coordenado ao catião, pelo que permanece suficientemente instável para ser deslocado por uma base Lewis neutra. Dito de forma mais concreta, tal expressão designa um anião que ao funcionar como anião estabilizador no sistema catalítico da presente invenção não transfere um substituinte aniónico ou um seu fragmento para o catião, formando pois um produto neutro. O anião simétrico é não oxidativo, não redutor, não nucleofílico e relativamente inerte.

O símbolo L representa um ligando neutro que é fracamente coordenado ao complexo catiónico de paládio. Dito por outras palavras, o ligando é relativamente inerte e é facilmente deslocado do complexo catiónico quando o monómero é inserido na cadeia polimérica em crescimento. Os ligandos adequados que possuem ligações em π compreendem radicais monoolefínicos (C_2-C_{12}) (v.g. 2,3-dimetil-2-buteno), radicais diolefínicos (C_4-C_{12}) (v.g. norbornadieno) e radicais aromáticos (C_6-C_{20}). De preferência, o ligando é uma diolefina cíclica (C_6-C_{12}) bidentada queladora, por exemplo, o ciclooctadieno (COD) ou o dibenzeno-COD, ou um composto aromático, tal como o benzeno, o tolueno ou o mesitileno.

O ligando X é seleccionado entre (i) um radical que proporcione uma única ligação σ de tipo metal-carbono (sem ligações π) ao paládio no complexo catiónico ou (ii) um radical que proporcione uma única ligação σ de tipo metal-carbono e entre uma e três ligações π ao paládio no complexo catiónico. No caso (i) o radical é ligado ao paládio por uma única ligação σ de tipo metal-carbono e sem nenhuma ligação π . Como exemplo representativo dos ligandos definidos neste caso, refere-se os radicais alquilo (C_1-C_{10}) seleccionados entre metilo, etilo, radicais de cadeia linear ou ramificada, tais como propilo, butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo e decilo e radicais aralquilo (C_7-C_{15}), tais como o benzilo. No caso (ii) genericamente definido *supra*, o catião possui um grupo hidrocarbilo ligado directamente ao paládio por uma única ligação σ

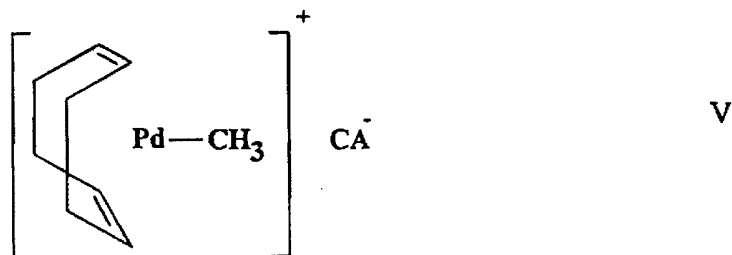
f L A

de tipo metal-carbono e também pode haver pelo menos uma, mas não mais do que três ligações π . O termo 'hidrocarbilo' designa um grupo que é capaz de estabilizar o complexo catiónico metálico de paládio, devido ao facto de fornecer uma ligação σ de tipo carbono-metal e entre uma e três ligações π olefínicas que podem ser conjugadas ou não conjugadas. Como exemplos representativos de grupos hidrocarbilo refere-se os grupos alcenilo (C_3-C_{20}) que podem ser não cíclicos, monocíclicos ou policíclicos e que podem ser substituídos com grupos de cadeia linear ou ramificada alcoxi (C_1-C_{20}), ariloxi (C_6-C_{15}) ou átomos de halogénio (v.g. Cl e F).

De preferência, o símbolo X representa um único ligando alilo ou uma sua forma canónica que proporcione uma ligação σ e uma ligação π ; ou um composto que proporcione pelo menos uma ligação π olefínica ao metal e uma ligação σ ao metal a partir de um átomo de carbono distal, afastado de qualquer átomo de carbono olefínico pelo menos por duas ligações singulares de tipo carbono-carbono (caso iii).

É evidente para os especialistas na matéria que no caso de não haver nem ligando L nem substituinte X (isto é, o caso em que é n ou m igual a zero), o complexo catiónico de paládio irá ficar fracamente ligado pelo solvente onde a reacção foi efectuada. Como exemplos representativos de solventes refere-se, mas sem que isso constitua nenhuma limitação, os hidrocarbonetos halogenados, tais como os seleccionados entre tetrafluoreto de carbono, clorofórmio, diclorometano, 1,2-dicloroetano e os solventes aromáticos, tais como benzeno, tolueno, mesitileno, clorobenzeno e nitrobenzeno e outros que tais. Os casos seleccionados dos complexos catiónicos de paládio dos sistemas catalíticos de um só componente da presente invenção são ilustrados a seguir.

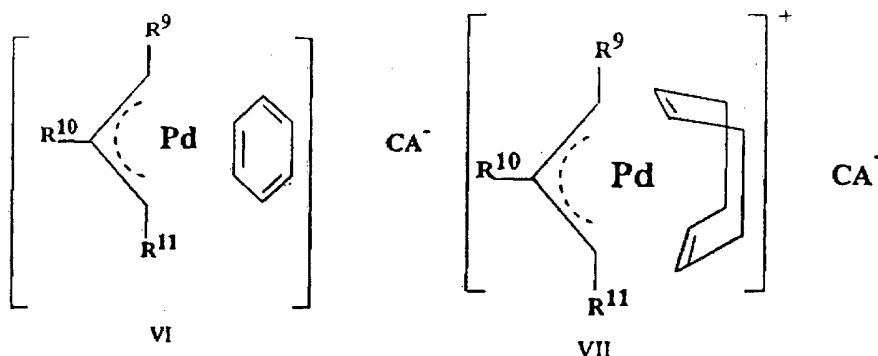
A estrutura V ilustra o caso (i) em que o ligando X é um grupo metilo que fica ligado ao paládio através de uma única ligação σ de tipo metal-carbono e o ligando L é o COD que fica fracamente coordenado ao paládio metálico através de duas ligações π olefínicas.



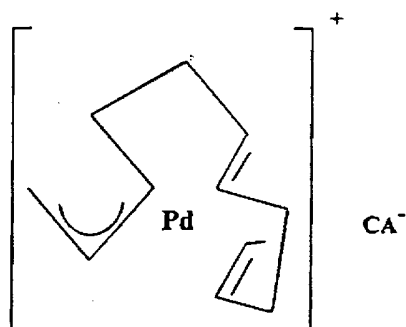
As estruturas VI, VII e VIII ilustram diversos exemplos do caso (ii), em que o símbolo X representa um grupo alilo que está ligado ao paládio metálico através de uma única ligação σ de tipo metal-carbono e pelo menos por uma, mas não mais do que três ligações π .

Na estrutura VI, o ligando L não está presente, mas há um grupo aromático que proporciona três ligações π , que está fracamente coordenado ao paládio metálico; o símbolo X representa um grupo alilo que proporciona uma única ligação σ de tipo metal-carbono e uma ligação π olefínica ao paládio. Na estrutura VII, o ligando L é o COD e o símbolo X representa um grupo alilo que proporciona uma ligação σ de tipo metal-carbono e uma ligação π olefínica ao paládio.

A estrutura VIII ilustra uma variante em que o ligando X é um grupo hidrocarbonado insaturado que proporciona uma ligação σ de tipo o-metal-carbono, uma ligação π conjugada e mais duas ligações π ao paládio; neste caso não há o ligando L.



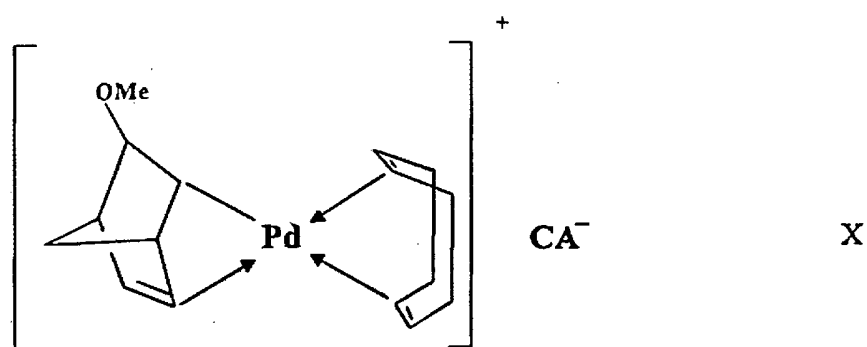
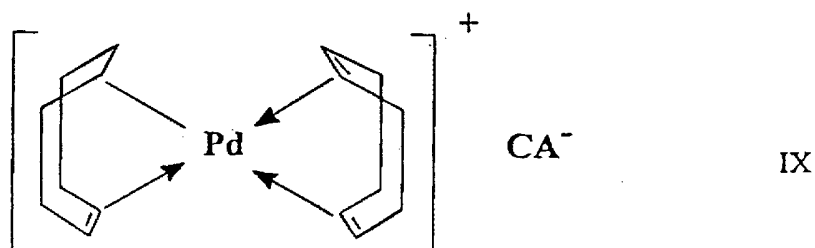
f L A



VIII

Os substituintes R^9 , R^{10} e R^{11} possuem as significações adiante descritas pormenorizadamente.

As estruturas IX e X ilustram exemplos do caso (iii) em que o ligando L é o COD e o símbolo X representa uma ligando que proporciona pelo menos uma ligação π olefínica ao paládio metálico e uma ligação σ ao metal a partir de um átomo de carbono distal, afastado de qualquer átomo de carbono olefínico pelo menos por duas ligações singulares de tipo carbono-carbono.



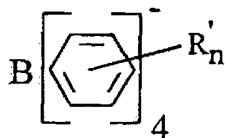
Os complexos de catiões paládio descritos *supra* estão associados a um anião simétrico CA^- fracamente coordenante ou não coordenante que é um nucleófilo fraco relativamente inerte e que confere ao complexo catiónico uma solubilidade essencial no solvente de reacção. O protocolo de selecção do anião conveniente impõe que este seja lábil, estável e inerte nas reacções com o complexo de catiões paládio

f L A

na espécie catalítica final e que faça com que o catalisador de um só componente seja solúvel nos solventes da presente invenção. Os aniões que sejam estáveis nas reacções com água ou com ácidos de Brönsted e que não possuam protões acídicos localizados no exterior do anião (isto é, complexos aniónicos que não reajam com ácidos ou bases fortes) possuem a estabilidade necessária para os qualificar como aniões estáveis para o sistema catalítico. As propriedades do anião que são importantes para que este tenha uma labilidade máxima são o tamanho global, a forma (isto é, grade raio de curvatura) e os seus atributos nucleofílicos.

Em geral, um anião adequado pode ser qualquer anião estável que permita que o catalisador se dissolva num solvente escolhido e que tenha os atributos seguintes: (1) o anião deve formar sais estáveis com os ácidos de Lewis referidos antes, com os ácidos de Brönsted, com os ácidos de Lewis redutíveis, com bases de Lewis protonadas e com catiões de tálio e prata; (2) a carga negativa do anião deve estar deslocalizada sobre a estrutura do anião ou deve estar localizada dentro do núcleo do anião; (3) o anião deve ser um nucleófilo relativamente fraco; e (4) o anião não deve ser um agente nem fortemente redutor nem fortemente oxidante.

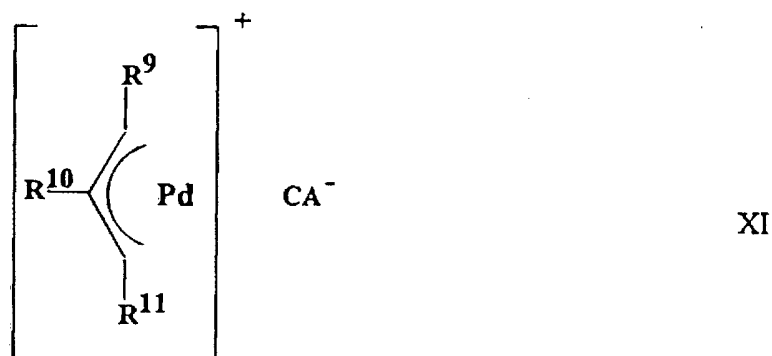
Os aniões que satisfazem os critérios agora enunciados podem ser escolhidos entre o conjunto constituído pelos tetrafluoretos de Ga, Al ou B; um dos hexafluoretos de P, Sb ou As; perfluoroacetatos, propionatos e butiratos, percloratos hidratados; tolueno-sulfonatos e trifluorometil-sulfonatos; e tetrafenil-boratos substituídos, em que o anel fenilo é substituído com átomos do flúor ou radicais trifluorometilo. Como exemplos seleccionados de aniões simétricos refere-se os escolhidos entre BF_4^- , PF_6^- , $\text{AlF}_3\text{O}_3\text{SCF}_3^-$, SbF_6^- , $\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}^-$, AsF_6^- , trifluoroacetato (CF_3CO_2^-), perclorato ($\text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$), p-tolueno-sulfonato ($\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) e os tetrafenil-boratos representados pela fórmula estrutural:



f L A

em que o símbolo R'_n representa independentemente um átomo de hidrogénio ou de flúor ou um grupo trifluorometilo e o símbolo n representa um número entre 1 e 5.

Os catalisadores preferidos de um só componente, de acordo com a presente invenção, são representados pela fórmula:



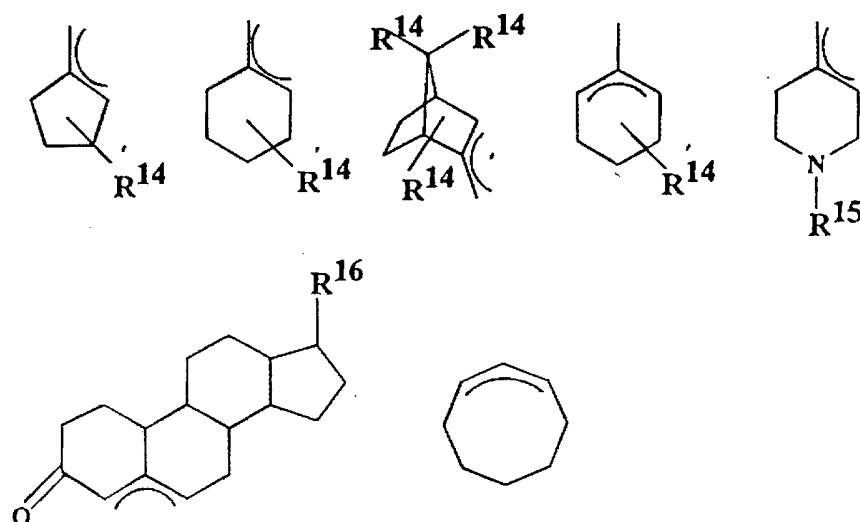
O catalisador compreende um complexo de π -alil-paládio com um anião simétrico fracamente coordenante. O grupo alilo do complexo catiónico é fornecido por um composto que contenha uma funcionalidade alílica que esteja ligada ao paládio por uma única ligação σ de tipo carbono-paládio e por uma ligação π olefínica. De forma surpreendente, descobriu-se que estes catalisadores de um só componente, em que o paládio metálico do complexo catiónico não tem outros ligandos para além da funcionalidade alilo (isto é, $L_n = 0$), revelam uma actividade excelente para a polimerização de monómeros funcionais de tipo NB. Conforme se disse antes, faz-se observar que os catalisadores são solvatados pelo diluente de reacção, o qual pode ser considerado um ligando muito fraco para o paládio metálico no complexo catiónico.

Os substituintes R^9 , R^{10} e R^{11} no grupo alilo, definidos *supra*, nas estruturas VI, VII e XI, são aqueles em que cada um dos símbolos R^9 , R^{10} e R^{11} representa independentemente um grupo alquilo (C_1 - C_5) de cadeia ramificada ou não ramificada, tal como um grupo metilo, etilo, isopropilo e t-butilo, arilo (C_6 - C_{14}), tal como um grupo fenilo ou naftilo, aralquilo (C_7 - C_{10}), tal como um grupo benzilo, ou um grupo de fórmula geral $-COOR^{13}$ ou $-(CH_2)_nOR^{13}$ ou o átomo de cloro ou um grupo cicloalifático (C_5 - C_6), em que o símbolo R^{13} representa um

f. L. A.

grupo alquilo (C_1-C_5), tal como um grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo e i-butilo, e o símbolo n representa um número compreendido entre 1 e 5.

De forma facultativa, quaisquer dois substituintes R^9 , R^{10} e R^{11} podem estar ligados conjuntamente para formarem uma estrutura em anel cíclico ou policíclico. A estrutura em anel cíclico pode ser carbocíclica ou heterocíclica. De preferência, quaisquer dois substituintes R^9 , R^{10} e R^{11} considerados em conjunto com os átomos de carbono aos quais estão ligados formam anéis com 5 a 20 átomos. Como exemplos representativos de heteroátomos refere-se os de azoto, enxofre e carbonilo. Como exemplos ilustrativos de grupos cíclicos com funcionalidades alílicas indica-se as estruturas seguintes:



em que o símbolo R^{14} representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_5) de cadeia linear ou ramificada, tal como um grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo e pentilo, o símbolo R^{15} representa um grupo metilcarbonilo e o símbolo R^{16} representa um grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada. O anião simétrico CA^- corresponde à definição anterior.

Há outros exemplos de complexos de π -alil-metal descritos por R.G. Guy e B.L. Shaw, em *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 4, Academic Press Inc., Nova Iorque, 1962; J. Birmingham, E. de Boer, M.L.H. Green, R.B. King, R. Köster, P.L.I. Nagy e G.N. Schrauzer, em *Advances in Organometallic Chemistry*,

f L A

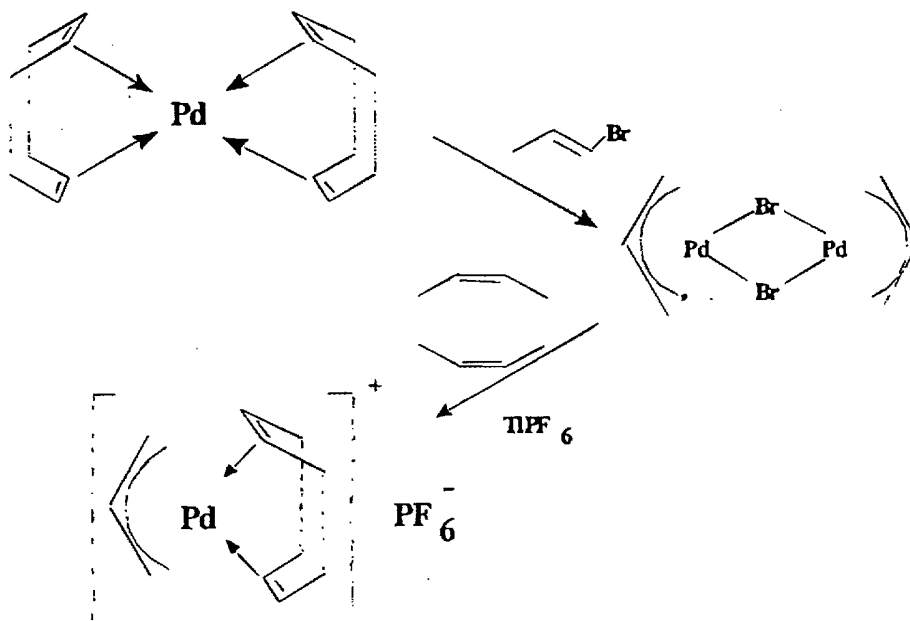
Vol. 2. Academic Press Inc., Nova Iorque, 1964; W.T. Dent, R. Long e A.J. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1964) 1585; e H.C. Volger, Rec. Trav. Chim. Pay Bas, 88 (1969) 225.

O catalisador de um só componente da presente invenção pode ser preparado combinando um componente ligado de um halogeneto de paládio com um sal que forneça o anião simétrico para o complexo de catiões paládio formado subsequentemente. O componente ligado de halogeneto de paládio, o sal que fornece o anião simétrico e facultativamente o componente que possui a ligação π , v.g., o COD, são combinados num solvente capaz de solvatar o catalisador de um só componente assim formado. O solvente utilizado é preferencialmente o mesmo solvente escolhido para o meio de reacção. O catalisador pode ser pré-formado no solvente ou pode ser formado *in situ* no meio de reacção.

Os sais que fornecem os aniões simétricos adequados são todos os sais capazes de fornecerem aniões simétricos, conforme se disse antes. Por exemplo, são adequados os sais de sódio, lítio, potássio, prata, tálio e amónia, em que o anião é seleccionado entre os aniões simétricos (CA^-) anteriormente definidos. Como exemplos ilustrativos de sais que fornecem o a anião simétrico indica-se os seleccionados entre $TiPF_6$, $AgPF_6$, $AgSbF_6$, $LiBF_4$, NH_4PF_6 , $KAsF_6$, $AgC_2F_5CO_2$, $AgBF_4$, $AgCF_3CO_2$, $AgClO_4 \cdot H_2O$, $AgAsF_6$, $AgCF_3CF_2CF_2CO_2$, $AgC_2F_5CO_2$ e



O catalisador específico $[alil-Pd-COD]^+PF_6^-$ é pré-formado mediante a formação inicial de um complexo neutro de $Pd[COD]_2$, fazendo reagir o complexo com um brometo alílico para se gerar o componente ligado halogeneto de paládio, isto é, bis(brometo de alil-Pd), que é submetido depois a uma clivagem com um agente de extracção do halogeneto, na forma de um sal que fornece o anião simétrico, isto é, o $TiPF_6^-$. A sequência de reacção está em conformidade com o esquema seguinte:



Depois de efectuada a divisão, apenas fica um ligando COD que é ligado por duas ligações π ao paládio. A funcionalidade alilo é ligada ao paládio por uma ligação π e por uma ligação σ de tipo metal-carbono.

Para a preparação dos catalisadores de um só componente de tipo π -alilo-paládio/anião simétrico, representados pela estrutura XI *supra*, combina-se o cloreto de alil-paládio com o sal que fornece o anião simétrico desejado, de preferência sais de prata do anião simétrico, num solvente adequado. O ligando cloreto sai do complexo de alil-paládio sob a forma de um precipitado de cloreto de prata (AgCl) que é removido da solução por filtração. O catalisador de um só componente de tipo complexo de catiões alil-paládio/anião simétrico permanece na solução. O paládio metálico não tem nenhuns ligandos para além da funcionalidade alílica.

Sistema Catalítico de Multicomponentes

A variante de sistema catalítico de multicomponentes da presente invenção compreende uma fonte de iões metálicos de paládio, um ou dois catiões de um composto organoaluminico e um terceiro componente.

f L A

A fonte de iões metálicos de paládio é escolhida entre compostos que contenham paládio. Não há nenhuma restrição quanto ao composto de paládio, desde que este possa ser uma fonte de iões metálicos de paládio cataliticamente activos. De preferência, o composto de paládio é solúvel ou pode passar a ser solúvel no meio de reacção.

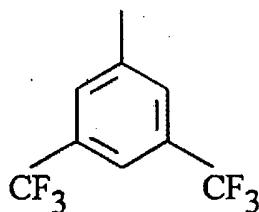
O composto de paládio compreende ligandos iónicos e/ou neutros ligados ao paládio metálico. Os ligandos iónicos e neutros podem ser seleccionados entre um conjunto de radicais monodentados, bidentados ou multidentados e suas combinações.

Como exemplos representativos de ligandos iónicos, que podem ser ligados ao paládio metálico para formarem o composto de paládio, refere-se os ligandos aniónicos seleccionados entre halogenetos, tais como os iões cloreto, brometo, iodeto ou fluoreto; os pseudo-halogenetos tais como cianetos, cianatos, tiocianatos e hidretos; os aniões carbonados (carbaniões), tais como os aniões alquilo (C_1-C_{40}) de cadeia ramificada ou não ramificada, os aniões fenilo, os aniões ciclopentadienileto; agrupamentos π -alílicos; enolatos de compostos β -dicarbonílicos, tais como acetilacetato, 2,4-pentanodionato e acetilacetatos halogenados tais como 1,1,1,5,5,5-hexaflúor-2,4-pentanodionato, 1,1,1-triflúor-2,4-pentanodionato; aniões de óxidos de carbono ácidos, tais como carboxilatos e carboxilatos halogenados (v.g. acetatos, 2-etil-hexanoato, neodecanoato, trifluoroacetato) e óxidos de azoto (v.g. nitratos, nitritos), de bismuto (v.g. bismutatos), de alumínio (v.g. aluminatos), de silício (v.g. silicatos), de fósforo (v.g. fosfatos, fosfitos e fosfinas), de enxofre (v.g. sulfatos, tais como triflato, p-tolueno-sulfonato, sulfitos); iletos; amidas; imidas; óxidos; fosforetos; sulfuretos; arilóxidos (C_6-C_{24}), alcóxidos (C_1-C_{20}), hidróxidos, hidroxi-alquilo (C_1-C_{20}); catecóis; oxalatos; arilóxidos e alcóxidos queladores. Os compostos de paládio também podem conter aniões complexos, tais como PF_6^- , $AlF_3O_3SCF_3^-$, SbF_6^- e compostos representados pelas fórmulas gerais:



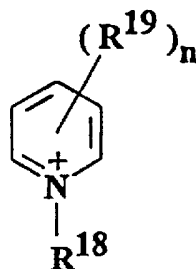
f L A

em que cada um dos símbolos R" e X representa independentemente um átomo de halogénio seleccionado entre Cl, F, I e Br, ou um grupo hidrocarbilo substituído ou insubstituído. Como exemplos representativos de grupos hidrocarbilo refere-se os grupos alquilo (C₁-C₂₅), tais como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonodecilo, icosilo, henicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo e suas formas isoméricas; grupos alcenilo (C₂-C₂₅) tais como vinilo, alilo, crotilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, dodecenilo, tridecenilo, tetradecenilo, pentadecenilo, hexadecenilo, heptadecenilo, octadecenilo, nonadecenilo, pentacosenilo e suas formas isoméricas; grupos arilo (C₆-C₂₅), tais como fenilo, tolilo, xililo e naftilo; grupos aralquilo (C₇-C₂₅), tais como benzilo, fenetilo, fen-propilo, fen-butilo, fen-hexilo e naftoctilo; grupos cicloalquilo (C₃-C₈), tais como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclo-hexilo, ciclo-heptilo, ciclooctilo, 2-norbornilo e 2-norbornenilo. Para além das definições indicadas anteriormente, o símbolo X também representa o radical



A expressão 'hidrocarbilo substituído' designa um grupo hidrocarbilo, tal como definido antes, em que um ou vários átomos de hidrogénio foram substituídos com um átomo de halogénio, tal como Cl, F, Br e I (v.g., como sucede com o radical perfluorofenilo); hidroxilo; amino; alquilo; nitro e mercapto.

Os compostos de paládio também podem conter catiões, por exemplo, compostos de organoamónio, organoarsónio, organofosfónio e piridínio, representados pelas fórmulas:



em que o símbolo A representa um átomo de azoto, arsénio ou fósforo e em que os radicais R^{17} podem ser seleccionados independentemente entre átomos de hidrogénio ou grupos alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia ramificada ou não ramificada, grupos alcenilo (C_2-C_{20}) de cadeia ramificada ou não ramificada e grupos cicloalquilo (C_5-C_{16}), v.g. ciclopentilo, ciclo-hexilo, ciclo-heptilo e ciclooctilo. Os radicais R^{18} e R^{19} são seleccionados independentemente entre átomos de hidrogénio ou grupos alquilo (C_1-C_{50}) de cadeia ramificada ou não ramificada, grupos alcenilo (C_2-C_{50}) de cadeia ramificada ou não ramificada e grupos cicloalquilo (C_5-C_{16}), tais como definidos antes; e em que o símbolo n representa um número entre 1 e 5, representando n preferencialmente 1, 2 ou 3; mais preferencialmente é n igual a 1.

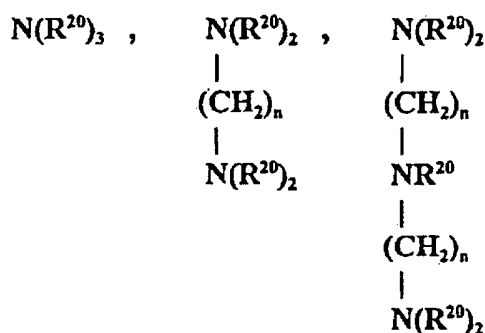
Os radicais R^{10} estão acoplados, de preferência, às posições 3, 4 e 5 do anel piridina.

Faz-se observar que o aumento da quantidade de átomos de carbono existentes nos radicais R^{17} confere melhores solubilidade ao composto do metal de transição em meios orgânicos tais como os solventes orgânicos e o monómero funcional de tipo NB. De preferência, os radicais R^{17} são seleccionados entre grupos alquilo (C_1-C_{18}), em que a quantidade de átomos de carbono para todos os radicais R^{17} está compreendida entre 15 e 72, de preferência entre 25 e 48 e mais preferencialmente entre 21 e 42. Os radicais R^{18} são escolhidos, de preferência, entre grupos alquilo (C_1-C_{50}) de cadeia ramificada ou não ramificada e mais preferencialmente são grupos alquilo (C_1-C_{40}). Os radicais R^{19} são escolhidos, de preferência, entre grupos alquilo (C_1-C_{40}) de cadeia ramificada ou não ramificada e mais preferencialmente são grupos alquilo (C_2-C_{30}).

f. L. A.

Como exemplos específicos de catiões de organoamónio refere-se os seleccionados entre tridodecil-amónio, metiltricapril-amónio, tris(tridecil)-amónio e trioctil-amónio. Como exemplos específicos de catiões de organoarsónio e organofosfónio refere-se os seleccionados entre tridodecil-arsónio e -fosfónio, metiltricapril-arsónio e -fosfónio, tris(tridecil)-arsónio e -fosfónio e trioctil-arsónio e -fosfónio. Como exemplos específicos de catiões de piridínio refere-se os seleccionados entre icosil-4-(1-butilpentil)-piridínio, docosil-4-(13-pentacosil)-piridínio e icosil-4-(1-butilpentil)-piridínio.

Os ligandos neutros adequados que podem ser ligados ao metal de transição paládio são as olefinas; os acetilenos; o monóxido de carbono; o óxido nítrico, os compostos de azoto, tais como os seleccionados entre amónia, alquil-isocianetos, alquil-isocianatos, alquil-isotiocianatos; piridinas e derivados de piridina (v.g. 1,10-fenantrolina, 2,2'-dipiridilo), 1,4-dialquil-1,3-diazabutadienos e 1,4-diaril-diazabutadienos, aminas, tais como as representadas pelas fórmulas seguintes:



em que o símbolo R^{20} representa independentemente um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbilo substituído, tal como anteriormente definido, e o símbolo n representa um número entre 2 e 10; ureias; nitrilos, tais como acetonitrilo, benzonitrilo e seus derivados halogenados; éteres orgânicos, tais como os seleccionados entre éter dimetílico de dietileno-glicol, dioxano, tetra-hidrofurano, éter furanodialílico, éter dietílico, éteres cíclicos, tais como os oligómeros cíclicos de dietileno-glicol; sulfuretos orgânicos tais como tioéteres (sulfureto de dietilo); arsinas; estibinas; fosfinas,

f. L. A.

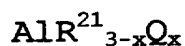
tais como triarilfosfinas (v.g. a trifenilfosfina), trialquilfosfinas (v.g. trimetil-, trietil-, tripropil-, tripentacosilfosfinas e seus derivados halogenados), bis(difenilfosfino)-etano, bis(difenilfosfino)-propano, bis(dimetilfosfino)-propano, bis(difenilfosfino)-butano, (S)-(-)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo, (R)-(+)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo e bis(2-difenilfosfinoetil)-fenilfosfina; óxidos de fosfinas, halogenetos de fósforo; fosfitos representados pela fórmula geral:



em que o símbolo R^{20} representa independentemente um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbilo substituído, tal como definido antes; oxi-halogenetos de fósforo; fosfonatos; fosfonitos, fosfinites, cetonas; sulfóxidos, tais como os alquil(C_1-C_{20})-sulfóxidos; aril(C_6-C_{20})-sulfóxidos e alcaril(C_7-C_{40})-sulfóxidos. Faz-se observar que os ligandos neutros anteriormente indicados podem ser utilizados como terceiros componentes facultativos, tal como adiante se descreve.

Como exemplos de compostos de paládio metálico adequados como fontes de iões paládio refere-se: etil-hexanoato de paládio, *trans*- $PdCl_2(PPh_3)_2$, bis(trifluoroacetato) de paládio (II), bis(acetilacetato) de paládio (II), 2-etil-hexanoato de paládio (II), $Pd(acetato)_2(PPh_3)_2$, brometo de paládio (II), cloreto de paládio (II), iodeto de paládio (II), óxido de paládio (II), tetrafluoroborato de monoacetonitrilo-tris(trifenilfosfina)-paládio (II), tetrafluoroborato de tetraquis(acetonitrilo)-paládio (II), diclorobis(acetonitrilo)-paládio (II), diclorobis(trifenilfosfina)-paládio (II), diclorobis(benzonitrilo)-paládio (II), acetilacetato de paládio, bis(acetonitrilo)-dicloreto de paládio, bis(dimetilsulfóxido)-dicloreto de paládio.

O componente organoalumínico do sistema catalítico de multicomponentes da presente invenção é representado pela fórmula geral:



f. L. A.

em que o símbolo R^{21} representa independentemente um grupo ramificado ou não ramificado alquilo (C_1-C_{20}), arilo (C_6-C_{24}), aralquilo (C_7-C_{20}), cicloalquilo (C_3-C_{10}); o símbolo Q representa um halogeneto ou um pseudo-halogeneto seleccionado entre átomos de cloro, flúor, bromo e iodo e grupos ramificados ou não ramificados alcoxi (C_1-C_{20}) e ariloxi (C_6-C_{24}); e o símbolo x representa um número entre 0 e 2,5 e de preferência entre 0 e 2.

Como exemplos de compostos organoalumínicos representativos refere-se os seleccionados entre trialquil-alumínios, tais como trimetil-alumínio, trietil-alumínio, tripropil-alumínio, triisopropil-alumínio, triisobutil-alumínio, tri-2-metilbutil-alumínio, tri-3-metilbutil-alumínio, tri-2-metilpentil-alumínio, tri-3-metilpentil-alumínio, tri-4-metilpentil-alumínio, tri-2-metil-hexil-alumínio, tri-3-metil-hexil-alumínio, trioctil-alumínio e tris-2-norbornil-alumínio;

os halogenetos de dialquil-alumínio, tais como cloreto de dimetil-alumínio, cloreto de dietil-alumínio, cloreto de diisopropil-alumínio e cloreto de diisobutil-alumínio;

os dialogenetos de monoalquil-alumínio, tais como dicloreto de metil-alumínio, dicloreto de etil-alumínio, diiodeto de etil-alumínio, dicloreto de propil-alumínio, dicloreto de isopropil-alumínio, dicloreto de butil-alumínio e dicloreto de isobutil-alumínio;

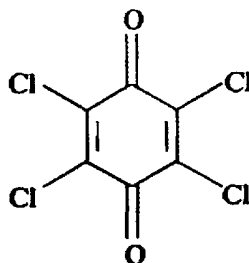
os sesquialogenetos de alquil-alumínio, tais como sesquicloreto de metil-alumínio, sesquicloreto de etil-alumínio, sesquicloreto de propil-alumínio e sesquicloreto de isobutil-alumínio.

Na prática da presente invenção, o sistema catalítico obtido a partir da fonte de iões paládio é utilizado com um componente seleccionado entre o conjunto de compostos de organoalumínio, compostos que constituem o terceiro componente e suas misturas.

Como exemplos de tais terceiros componentes refere-se os ácidos de Lewis, tais como eterato de BF_3 , $TiCl_4$, SbF_5 , tris(perfluorofenil)-boro, BCl_3 , $B(OCH_2CH_3)_3$; ácidos de Brönsted fortes tais como o ácido hexafluoroantimónico ($HSbF_6$), hidrato de HPF_6 , ácido triufluoroacético (CF_3CO_2H) e $FSO_3H.SbF_5$, $H_2C(SO_2CF_3)_2CF_3SO_3H$ e ácido paratolueno-sulfónico; compostos halogenados, tais como hexacloro-

f L A

acetona, hexafluoroacetona, éster 2,2,3,4,4-pentaclorobutílico do ácido 3-butenóico, ácido hexafluoroglutárico, hexafluoroisopropanol e cloranil, isto é,



dadores de electrões, tais como fosfinas e fosfitos e compostos olefínicos dadores de electrões, seleccionados entre diolefinas alifáticas (C_4 - C_{12}) e cicloalifáticas (C_6 - C_{12}), tais como butadieno, ciclooctadieno e norbornadieno.

A acidez dos ácidos de Brönsted fortes pode ser aferida determinando a sua função acidez de Hammet, H_0 . A definição da função acidez de Hammet está descrita na publicação **Advanced Inorganic Chemistry** de autoria de F. A. Corron e G. Wilkinson, Wiley-Interscience, 1988, p. 107.

Conforme se disse antes, os ligandos neutros podem ser utilizados como terceiros componentes facultativos com propriedades de dadores de electrões.

De acordo com uma variante, é possível preparar o sistema catalítico de multicomponentes em conformidade com um processo que consiste em misturar os componentes do catalisador, isto é, o composto de paládio metálico, o composto organoaluminico e o terceiro componente (se este for utilizado) conjuntamente num solvente hidrocarbonado ou haloidrocarbonado e misturar então o sistema catalítico pré-misturado no meio de reacção, compreendendo pelo menos um monómero funcional de tipo NB. Em alternativa (presumindo que é utilizado o terceiro componente facultativo), é possível misturar previamente quaisquer dois dos componentes do sistema catalítico num solvente hidrocarbonado ou haloidrocarbonado e introduzi-lo depois no meio de reacção. O componente catalítico restante pode ser acrescentado ao meio de reacção antes ou após a adição dos componentes pré-misturados.

f L A

De acordo com outra variante, é possível preparar o sistema catalítico de multicomponentes *in situ*, misturando conjuntamente todos os componentes do catalisador no meio de reacção. A ordem de adição não é importante.

As reacções em que são utilizados os catalisadores de um só componente e de multicomponentes da presente invenção têm lugar num solvente orgânico que não interfira prejudicialmente com o sistema catalítico e que seja um solvente para o monómero. Como exemplos de solventes orgânicos refere-se os hidrocarbonetos alifáticos (não polares), tais como pentano, hexano, heptano, octano e decano; os hidrocarbonetos alicíclicos, tais como ciclopentano e ciclo-hexano; os hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, clorobenzeno, nitrobenzeno, tolueno e xilenos; os hidrocarbonetos halogenados (polares), tais como cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, cloreto de etilo, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloroetileno, 1-cloropropano, 2-cloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano e 1-cloropentano. Nos sistemas catalíticos de um só componente, de acordo com a presente invenção, também é possível utilizar ciclo-hexanona e acetato de etilo.

A escolha do solvente de reacção assenta em diversos factores, incluindo a escolha do catalisador e tendo em conta a eventualidade de se pretender efectuar a polimerização segundo um processo em suspensão ou em solução. Para a maior parte dos catalisadores descritos na presente invenção, os solventes preferidos são os hidrocarbonetos clorados, tais como cloreto de metileno e o 1,2-dicloroetano, e os hidrocarbonetos aromáticos, tais como o clorobenzeno e o nitrobenzeno, sendo os hidrocarbonetos elementares menos preferidos devido ao facto de ocorrer uma conversão menor dos monómeros funcionais de tipo NB. De forma surpreendente, os inventores descobriram que há alguns destes sistemas catalíticos, com especial referência para os catalisadores de multicomponentes à base de compostos de paládio metálico e de halogenetos de alquil-alumínio, mais concretamente os dialogenetos de monoalquil-alumínio (v.g. dicloreto de etil-alumínio), que também proporcionam excelentes

f. L. A.

resultados (e uma elevada conversão dos monómeros) em experiências realizadas com hidrocarbonetos elementares, tais como o heptano e o ciclo-hexano.

A proporção molar entre monómeros totais e paládio metálico nos catalisadores de um só componente e de multicomponentes pode estar compreendida entre 20:1 e 100 000:1, de preferência entre 200:1 e 20 000:1 e mais preferencialmente entre 1 000:1 e 10 000:1.

Nos sistemas catalíticos de multicomponentes, as proporções molares entre alumínio metálico e paládio metálico são menores ou iguais a 100:1, de preferência são menores ou iguais a 30:1 e mais preferencialmente são menores ou iguais a 20:1.

O terceiro componente facultativo é utilizado numa proporção molar em relação ao paládio metálico variável entre 0,25:1 e 20:1. No caso de serem utilizados ácidos como terceiros componentes, a proporção entre ácido e paládio metálico é menor ou igual a 4:1 e de preferência é menor ou igual a 2:1.

A temperatura a que as reacções de polimerização da presente invenção têm lugar estão compreendidas tipicamente entre -100°C e 120°C , de preferência estão entre -60°C e 90°C e mais preferencialmente estão entre -10°C e 80°C .

A temperatura óptima para a presente invenção depende de inúmeras variáveis, essencialmente da escolha do catalisador e da escolha do diluente da reacção. Assim, para uma dada polimerização, a temperatura óptima será determinada experimentalmente tomando em consideração tais variáveis.

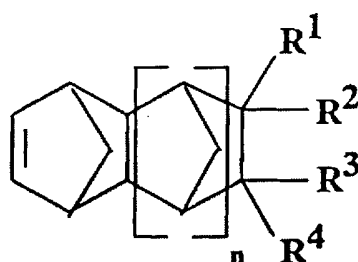
Para se regular a velocidade das reacções de polimerização efectuadas com os sistemas catalíticos de um só componente ou de multicomponentes da presente invenção, escolhe-se uma proporção molar conveniente entre monómero e catalisador, o reactor pode ser arrefecido para abrandar a reacção e esta pode ter lugar um solvente de elevado ponto de ebulição. A expressão 'solvente de elevado ponto de ebulição' significa que o solvente tem um ponto de ebulição acima da temperatura de polimerização. Se for utilizado um vaso de reacção pressurizado para conter produtos da reacção de

f l A

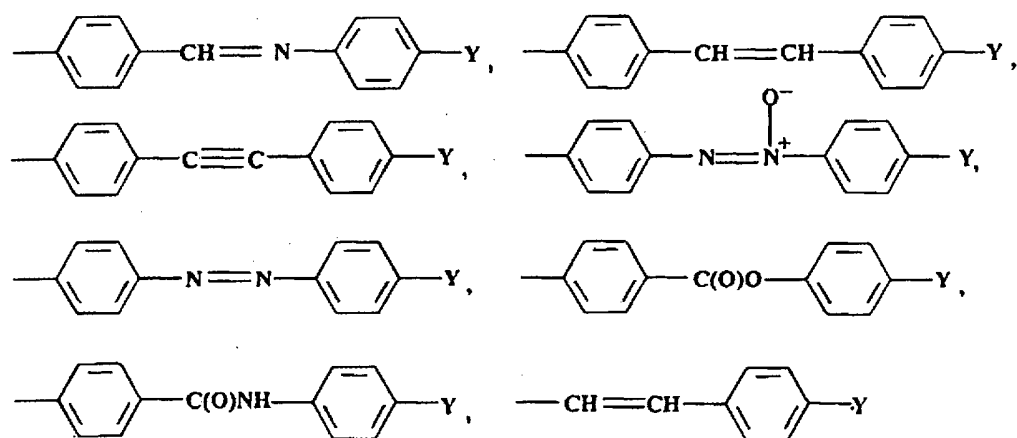
polimerização, então não é necessário tomar em consideração as explicações anteriores.

Monómeros

Os monómeros funcionais de tipo NB, adequados para serem utilizados na presente invenção, são representados pela fórmula estrutural seguinte:



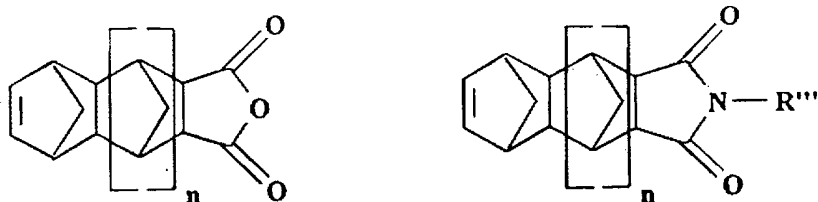
em que cada um dos símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um radical hidrocarbilo seleccionado entre grupos de cadeia linear ou ramificada alquilo (C_1 - C_{20}), arilo (C_6 - C_{12}) ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído por $-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)OR''$, $-(CH_2)_m-OR''$, $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$, $-(CH_2)_m-C(O)R''$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$ e $-(CH_2)_mOR''$, em que o símbolo m representa independentemente um número inteiro compreendido entre 0 e 10 e o símbolo R'' representa um grupo alquilo (C_1 - C_{10}) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo de uma das fórmulas estruturais:



em que o símbolo Y representa o átomo de hidrogénio ou um grupo C_zH_{2z+1} , $C_zH_{2z+1}O$, $C_zH_{2z+1}OC(O)$ ou $-CN$, em que o símbolo z representa

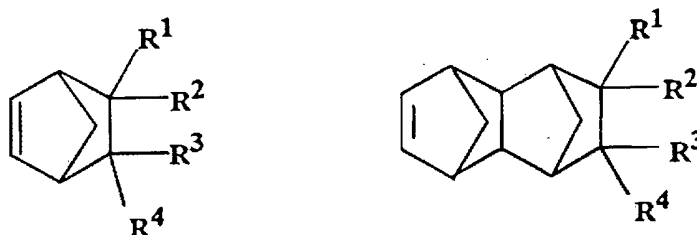
f. L. A.

um inteiro compreendido entre 1 e 12; quaisquer dos substituintes R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno (C_1-C_{10}) (v.g. $=CH_2$, $=CH-CH_3$) e os substituintes R^1 e R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel aos quais estão ligados para formarem um grupo anidrido ou dicarboxiimida, tal como representado pelas fórmulas estruturais seguintes:



em que o símbolo n possui as significações anteriormente definidas e o símbolo R''' representa um grupo de cadeia linear ou ramificada alquilo (C_1-C_{20}), arilo (C_6-C_{12}), ou aralquilo (C_7-C_{15}), considerando-se como substituintes representativos os seleccionados entre os grupos metilo, etilo, n -propilo, i -propilo, n -butilo, t -butilo, pentilo, hexilo, decilo, fenilo e benzilo. Pelo menos um dos radicais R^1 a R^4 deve ser um substituinte funcional.

Na fórmula estrutural I anterior, o símbolo n representa, de preferência, os inteiros 1 ou 2, tal como ilustrado nas fórmulas estruturais seguintes:

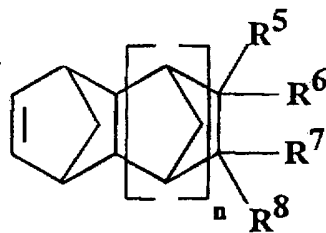


em que os símbolos R^1 a R^4 possuem as significações definidas antes. Como exemplos de substituintes preferidos refere-se os seleccionados entre grupos hidroxil, hidroxialquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, carboxil, carboxialquilo, alcóxicarbonil, alquilcarboniloxi, alcóxicarboniloxi ou alquilcarbonil e ainda um radical metileno ($-CH_2-$) ou polimetileno linear ($-CH_2-$) $_m$ terminado com um grupo escolhido entre alcóxicarbonil-, alquilcarboniloxi-, alcóxicarboniloxi-,

f. L. A.

alquilcarbonil- e hidroxialquiloxi-. Como exemplos representativos de monómeros refere-se os seleccionados entre 5-hidroxi-2-norborneno, 5-hidroximetil-2-norborneno, 5-metoxi-2-norborneno, 5-t-butoxicarbonil-2-norborneno, 5-metoxi-carbonil-2-norborneno, 5-carboxi-2-norborneno, 5-carboximetil-2-norborneno, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico, éter 5-norborneno-2-metanólico do ácido n-butírico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido fenilcinamínico; N-fenil-norborneno-dicarboximida e anidrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico.

Os monómeros de tipo NB substituídos por hidrocarbilo, adequados para serem utilizados na presente invenção, são representados pela fórmula estrutural a seguir indicada



em que cada um dos símbolos R^5 , R^6 , R^7 e R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo insubstituído ou substituído por hidrocarbilo, seleccionado entre cicloalquilo (C_5-C_{12}), arilo (C_6-C_{40}), aralquilo (C_7-C_{15}), alquinilo (C_3-C_{20}), alcenilo (C_3-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada (com a condição de o radical alcenilo não conter uma ligação dupla terminal no caso de se utilizar um ATC, ou seja, a ligação dupla no radical é uma ligação olefínica interna) ou vinilo; quaisquer dos radicais R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno (C_1-C_{10}) e os radicais R^5 e R^8 , quando considerados em conjunto com os dois átomos de carbono do anel aos quais estão ligados, podem representar grupos cíclicos saturados ou insaturados que possuam entre 4 e 12 átomos de carbono ou um anel aromático que possua entre 6 e 17 átomos de carbono; e o símbolo n representa um número 0, 1, 2, 3 ou 4. O termo 'hidrocarbilo' significa que qualquer dos substituintes

f L A

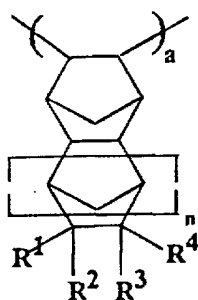
é um átomo de hidrogénio ou é constituído apenas por átomos de carbono e de hidrogénio. Tais substituintes não têm nenhuma funcionalidade polar (v.g., átomos de oxigénio e azoto).

Como exemplos de monómeros substituídos por hidrocarbilo refere-se os seleccionados entre 2-norborneno, 5-metil-2-norborneno, 5-hexil-2-norborneno, 5-decil-2-norborneno, 5-fenil-2-norborneno, 5-naftil-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, vinil-norborneno, diciticlopentadieno, di-hidro-diciticlopentadieno, tetraciclo-dodeceno, metil-tetraciclo-dodeceno, tetraciclo-dodecadieno, dimetil-tetraciclo-dodeceno, etil-tetraciclo-dodeceno, etilidenil-tetraciclo-dodeceno, fenil-tetraciclo-dodeceno, trímeros de ciclopentadieno (v.g., trímeros simétricos e assimétricos).

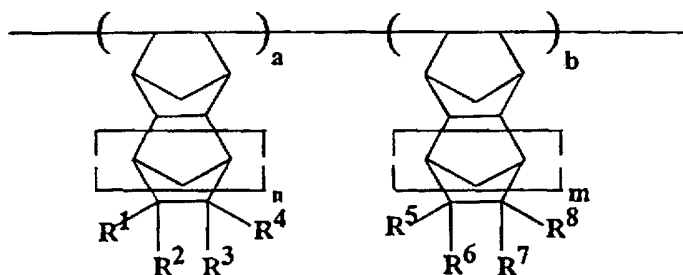
Um ou vários monómeros descritos ao abrigo da fórmula estrutural I podem ser polimerizados na presença do sistema catalítico da presente invenção. Além disso, um ou vários dos monómeros descritos ao abrigo da fórmula estrutural I podem ser copolimerizados com um ou vários dos monómeros de tipo NB hidrocarbólicos descritos ao abrigo da fórmula estrutural Ia. De forma surpreendente, os sistemas catalíticos da presente invenção catalisam a polimerização quer dos exoisómeros quer dos endoisómeros de monómeros de tipo NB funcionais e de tipo NB hidrocarbólicos, dando origem a produtos poliméricos de conversão superiores e pesos moleculares elevados. A incorporação de unidades repetitivas exoisoméricas e endoisoméricas no polímero pode estar compreendida entre 0% e 100% de moles (percentagem relativamente ao peso) de exoisómeros e entre 100% e 0% de moles (percentagem relativamente ao peso) de endoisómeros. Assim, a presente invenção contempla uma ampla classe de polímeros, todos eles constituídos por unidades repetitivas endoisoméricas e/ou exoisoméricas derivadas de monómeros de tipo NB funcionais, quer por si sós quer em combinação com um monómero de tipo NB substituído por radicais hidrocarbilo.

Os polímeros da presente invenção são representados pelas fórmulas estruturais seguintes:

f l A



IIIa



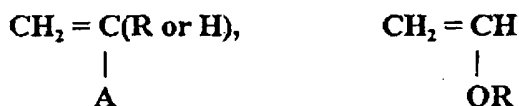
IIIb

em que os símbolo R^1 a R^8 possuem as significações definidas antes e cada um dos símbolos n e m representa independentemente 0, 1, 2, 3 ou 4; os símbolos a e b representam o número de unidades repetitivas derivadas dos respectivos monómeros. Faz-se observar que os monómeros se inserem na cadeia polimérica em crescimento de uma forma aleatória. As unidades repetitivas inserem-se por encadeamento nas posições 2, 3 na estrutura polimérica. Também se faz observar que a presente invenção, sempre que qualquer dos símbolos R^1 a R^4 represente um radical de fórmula geral $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, em que o símbolo R representa um grupo arilo ou alquilo (C_1-C_{15}), apenas contempla os polímeros que contenham uma percentagem de moles (relativamente ao peso) de unidades repetitivas de tipo endoisoméricas igual ou superior à percentagem de moles (relativamente ao peso) de unidades repetitivas de tipo NB exoisoméricas. Nesta variante da invenção, o cociente entre unidades repetitivas endoisoméricas/exoisoméricas varia no intervalo entre 50:50 e 100:0 de unidades repetitivas de tipo NB respectivamente endoisoméricas: exoisoméricas, tomando por base a percentagem molar calculada relativamente ao peso. De preferência, o cociente entre unidades endo/exo irá estar compreendido entre 50:50 e 95:5 e mais preferencialmente irá estar compreendido entre 65:35 e 90:10.

Os polímeros obtidos pelo processo da presente invenção podem ser produzidos com pesos moleculares superiores a 10 000 M_n . É possível preparar polímeros no intervalo de pesos moleculares compreendidos entre 10 000 e 2 000 000, de preferência entre 10 000 e 1 000 000 e mais preferencialmente entre 25 000 e 500 000.

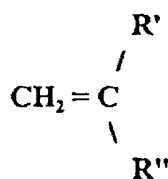
f L A

Também é possível produzir polímeros de peso molecular inferior, com valores compreendidos no intervalo que vai desde cerca de 500 até valores superiores a 10 000, realizando a polimerização na presença de um agente de transferência de cadeia. O agente de transferência de cadeia (ATC) é seleccionado entre compostos que possuam uma ligação dupla olefínica terminal entre átomos de carbono adjacentes, em que há pelo menos um dos átomos de carbono adjacentes ao qual estão ligados dois átomos de hidrogénio. Entre os ATC estão excluídos os estirenos (não estirenos), os éteres vinílicos (não éteres vinílicos) e os dienos conjugados. As expressões ' não estirenos' e 'não éteres vinílicos' significa que os compostos que possuam as fórmulas estruturais adiante indicadas estão excluídos como agentes de transferência de cadeia da presente invenção:



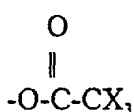
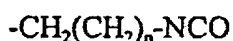
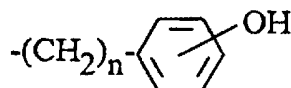
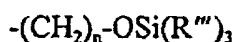
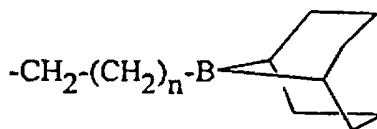
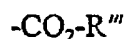
em que o símbolo A representa um substituinte aromático e o símbolo R representa um radical hidrocarbilo.

Os compostos ATC preferidos da presente invenção são representados pela fórmula estrutural seguinte:



em que cada um dos símbolos R' e R'' representa independentemente um átomo de hidrogénio ou de halogénio ou um grupo alquilo (C₁-C₄₀) de cadeia ramificada ou não ramificada, alcenilo (C₂-C₄₀) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo de uma das formulas gerais

f l A



em que o símbolo R''' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia ramificada ou não ramificada, de preferência um grupo metilo ou etilo, alcenilo (C_3-C_{90}) de cadeia ramificada ou não ramificada, arilo (C_6-C_{15}) substituído ou insubstituído, em que os referidos substituintes, se estiverem presentes, são escolhidos entre grupos alquilo ou haloalquilo (C_1-C_{10}) de cadeia ramificada ou não ramificada e átomos de halogénio, o símbolo X representa um átomo de cloro, flúor, bromo ou iodo e o símbolo n representa um número entre 0 e 20 e de preferência entre 1 e 5.

Entre os agentes e transferência de cadeia referidos *supra*, são preferíveis as α -olefinas que possuam entre 2 e 10 átomos de carbono, v.g. etileno, propileno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno, 1,7-octadieno e 1,6-octadieno ou isobutileno.

Embora as condições óptimas para que se obtenha um determinado resultado devam ser determinadas experimentalmente por um especialista na matéria tomando em consideração os factores anteriormente enunciados, há no entanto diversas orientações gerais que podem ser utilizadas convenientemente, sempre que adequado. De um modo geral, sabe-se que as α -olefinas (v.g. etileno, propileno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno) são os agentes de transferência mais eficazes, sendo as olefinas dissustituídas nas posições 1,1 (v.g. o isobutileno) as menos eficientes. Dito por outras palavras, mantendo inalteráveis todos os outros parâmetros, a concentração necessária

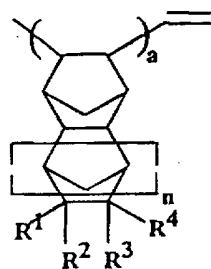
f L A

do isobutileno para se conseguir um determinado peso molecular irá ser muito maior do que no caso de se ter escolhido o etileno. As olefinas estirénicas, os dienos conjugados e os éteres vinílicos não são eficazes como agentes de transferência de cadeia, devido à sua propensão para polimerizarem com os catalisadores aqui descritos.

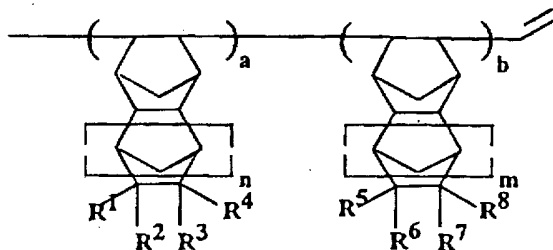
O ATC pode ser utilizado numa quantidade variável entre 0,10% molar até um valor superior a 50% molar relativamente ao número total de moles do monómero de tipo NB. De preferência, utiliza-se o ATC no intervalo entre 0,10% molar e 10% molar e mais preferencialmente entre 0,1% molar e 5,0% molar. Conforme se disse antes, dependendo do tipo de catalisador e das sensibilidades, das eficiências do ATC e do grupo terminal desejado, a concentração do ATC pode corresponder a um valor superior a 50% molar (com base no número total presente de monómeros de tipo NB), v.g., entre 60% molar e 80% molar. Eventualmente poderão ser necessárias concentrações mais elevadas de ATC (v.g. superiores a 100% molar) para se conseguir executar as variantes da presente invenção de pesos moleculares baixos, tal como sucede nas aplicações relativas a oligómeros e macromonómeros. É importante e surpreendente verificar que mesmo tais concentrações elevadas dos ATC não copolimerizam na estrutura polimérica, inserindo-se antes como grupos finais das extremidades em cada cadeia polimérica. Para além da transferência de cadeia, o processo da presente invenção proporciona uma via que permite colocar um grupo final α -olefínico terminal na extremidade de uma cadeia polimérica.

Conforme se disse antes, os polímeros produzidos na presença de um ATC da presente invenção têm um grupo final olefínico acoplado a uma sua ponta terminal, conforme se observa nas formulas estruturais seguintes:

f. l. 1



IVa



IVb

em que os símbolos R^1 a R^8 , n , m , a e b possuem as significações definidas antes. Nas formulas estruturais anteriores, o grupo final olefínico proveio de um agente de transferência de cadeia etileno. Faz-se observar que o grupo final olefínico irá variar consoante o tipo de ATC utilizado no meio de polimerização.

Os polímeros das fórmulas estruturais anteriores, terminados pelos ATC, podem ser preparados com pesos moleculares compreendidos entre 500 e 2 000 000 ou superiores, de preferência entre 3 000 e 1 000 000, mais preferencialmente entre 20 000 e 500 000 e ainda mais preferencialmente entre 50 000 e 500 000.

Os ATC da presente invenção podem ser utilizados para a produção de macromonómeros ou de oligómeros que possuam entre 4 e 50 e de preferência entre 4 e 20 unidades repetitivas de tipo NB funcional (v.g., os NB funcionais por si sós ou em combinação com os NB substituídos por hidrocarbilo). Para a produção de macromonómeros de tipo NB funcional, a quantidade molar de ATC pode ser calculada por forma a definir o comprimento da cadeia polimérica. Uma ponta do terminal da cadeia macromonomérica irá conter uma insaturação olefínica proveniente do ATC.

No caso dos polímeros terminados olefínicos da presente invenção não há nenhuma limitações sobre o peso molecular ou sobre a razão entre unidades repetitivas endomonoméricas/exomonoméricas incorporadas na cadeia polimérica.

Nos exemplos ilustrativos subsequentes foram preparados diversos catalisadores que foram depois utilizados para a preparação de polímeros de tipo norborneno funcionalmente substituídos.

EXEMPLOS COMPARATIVOS

Os exemplos A a F têm por objecto comparar a eficácia dos catalisadores diméricos de cloreto de alil-paládio descritos na patente de invenção norte-americana nº 3 330 815 para catalisarem a polimerização de monómeros funcionais de tipo NB, por si sós ou em combinação com outros monómeros de tipo NB, v.g. o norborneno. Os catalisadores da patente de invenção '815 não contêm nenhum complexo de catiões paládio em associação com um anião simétrico fracamente coordenante. Além do mais, os catalisadores da patente de invenção '815 contêm um halogeneto e/ou ligandos monodentados ou bidentados neutros. Naquele documento nada se diz sobre complexos de catiões de alil-paládio isentos de halogenetos ou quaisquer outros ligandos, conforme explicitado a propósito dos catalisadores preferidos de um só componente da presente invenção. Conforme se comprova nos exemplos comparativos subsequentes, não foram obtidos pesos moleculares acima de 10 000.

Exemplo A

Este exemplo ilustra a homopolimerização do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico com o dímero de cloreto de alil-paládio em clorobenzeno a 20°C.

Carregou-se um balão de Schlenk, sob um atmosfera de azoto, com 15 mg (41 μ mol) de dímero de cloreto de alil-paládio, 2,084 g (8,34 mmol) do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico (exo/endo = 20/80) e 4 mL de clorobenzeno anidro (proporção molar entre monómero e Pd = 101/1). Agitou-se a mistura de reacção a 20°C durante 7 dias. Depois fez-se precipitar o polímero com uma mistura de 50 mL de metanol e 1 mL de HCl concentrado. Isolou-se o polímero oleoso por decantação do líquido sobrenadante, lavou-se com metanol e secou-se *in vácuo* (60°C, 0,01 torr). Produção e rendimento: 146 mg (7%). M_n (CPG) = 2000, M_p (CPG) = 3 500 (calibração com padrões de polistireno).

f L A

Exemplo B

Este exemplo ilustra a homopolimerização do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico com cloreto de alil-paládio a 100°C (puro).

Carregou-se um balão de Schlenk, sob um atmosfera de azoto, com 15 mg (41 μ mol) de dímero de cloreto de alil-paládio e 2,034 g (8,14 mmol) do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico (exo/endo = 20/80) (proporção molar entre monómero e Pd = 99/1). Agitou-se a mistura de reacção a 100°C durante 7 dias. Isolou-se o polímero conforme descrito no Exemplo A. Produção e rendimento: 940 mg (47%). M_n (CPG) = 3 000, M_p (CPG) = 4 500 (calibração com padrões de polistireno).

Exemplo C

Este exemplo ilustra a homopolimerização do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico (puro) com o dímero de cloreto de alil-paládio numa reacção à temperatura de 140°C.

A polimerização de 0,7 g (2,54 mmol) do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico (exo/endo = 20/80) e de 4,6 mg (12,6 μ mol) de dímero de cloreto de alil-paládio foi realizada a 140°C durante 4 dias (razão molar entre monómero e Pd = 100/1). Após o arrefecimento para 20°C, acrescentou-se 2 mL de clorobenzeno para dissolver o polímero. Juntou-se a solução resultante a 30 mL de metanol para fazer precipitar o polímero. Decantou-se o líquido sobrenadante, lavou-se o óleo remanescente cuidadosamente com metanol e secou-se a 60°C à pressão de 0,01 torr. Obteve-se uma produção e um rendimento de 420 mg (60%) de polímero substituído por grupos éster com valores M_n (CPG) = 4 500, M_p (CPG) = 7 000 (calibração com padrões de polistireno).

Exemplo D

Este exemplo ilustra a copolimerização de norborneno e de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico com o dímero de cloreto de alil-paládio (puro) a 60°C.

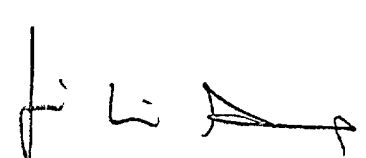
f L A

Encheu-se um balão de Schlenk, sob um atmosfera de azoto, com 16 mg (44 μ mol) de dímero de cloreto de alil-paládio e com uma mistura de 0,629 g (6,7 mmol) de norborneno e de 0,687 g (2,75 mmol) do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico (exo/endo = 20/80) (proporção molar entre a totalidade dos monómeros e Pd = 107/1, proporção molar entre norborneno e éster de norborneno = 71/29). Aqueceu-se esta mistura a 60°C durante 7 dias. Obteve-se uma mistura viscosa de cor cinzenta que se juntou a uma mistura de 50 mL de metano e de 1 mL de HCl concentrado para fazer precipitar o polímero. Filtrou-se o polímero ceroso, lavou-se com metanol e secou-se a 70°C e à pressão de 0,01 torr. Produção e rendimento: 260 mg (20%). M_n (CPG) = 3 500, M_p (CPG) = 6 000 (calibração com padrões de polistireno).

Exemplo E

Este exemplo ilustra a copolimerização de norborneno e de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico com o dímero de cloreto de alil-paládio (em clorobenzeno) a 20°C.

Fez-se reagir uma mistura de 16 mg (44 μ mol) de dímero de cloreto de alil-paládio, 0,619 g (6,6 mmol) de norborneno, 0,681 g (2,72 mmol) do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico (exo/endo = 20/80) e 4 mL de clorobenzeno a 20°C durante 7 dias (proporção molar entre a totalidade de monómeros e Pd = 106/1, proporção molar entre norborneno e éster de norborneno = 71/29). Depois fez-se precipitar o polímero com uma mistura de 50 mL de metanol e 1 mL de HCl concentrado. Filtrou-se o polímero, lavou-se com metanol e secou-se a 76°C e à pressão de 0,01 torr. Produção e rendimento: 520 mg (40%). Dissolveu-se o polímero em 3 mL de clorobenzeno e 0,2 mL de metanol. A seguir acrescentou-se 50 mg de NaBH_4 e agitou-se a mistura a 20°C durante 6 horas. Eliminou-se o precipitado negro de Pd(0) por filtração sobre alumina e utilizou-se mais 5 mL de clorobenzeno para extrair da alumina o polímero residual. Reduziu-se o volume da solução para 3 mL *in vácuo* à pressão de 0,4 torr. Fez-se precipitar o polímero com uma mistura de 50 mL de metanol e 1 mL de HCl concentrado. Isolou-se o polímero, lavou-se e secou-se conforme descrito antes. Efectuou-se uma



análise deste polímero por CPG: M_n (CPG) = 2 900, M_p (CPG) = 5 700 (calibração com padrões de polistireno).

Exemplo F

Efectuou-se a copolimerização de um norborneno e do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico (puro) com o dímero de cloreto de alil-paládio a 100°C e a 140°C conforme a seguir se descreve.

Preparou-se uma mistura de 13 mg (36 μ mol) de dímero de cloreto de alil-paládio, 0,54 g (5,7 mmol) de norborneno e 0,4 g (1,44 mmol) do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico (exo/endo = 20/80) e aqueceu-se a 100°C durante 3 dias (proporção molar entre a totalidade de monómeros e Pd = 100/1, proporção molar entre norborneno e éster de norborneno = 20/80). Interrompeu-se a reacção 5 vezes e arrefeceu-se a mistura para 20°C durante 20 minutos de cada vez. Durante estes períodos aqueceu-se a parte de cima do balão de Schlenk com uma pistola de ar quente para fazer regressar à massa da mistura de reacção a pequena fracção de norborneno sublimado. Finalmente, aqueceu-se a mistura de polimerização a 140°C durante 1 dia (com 4 interrupções para se aquecer a parte de cima do balão de Schlenk com uma pistola de ar quente para fazer regressar o norborneno sublimado à mistura de polimerização). Após o arrefecimento para 20°C, dissolveu-se o sólido escuro em 3 mL de clorobenzeno e juntou-se a solução resultante a 60 mL de metanol para fazer precipitar o polímero cinzento. Isolou-se o polímero, secou-se e purificou-se por redução com NaBH₄, conforme descrito no Exemplo E. Produção e rendimento: 564 mg (60%), M_n (CPG) = 2 300, M_p (CPG) = 3 650 (calibração com padrões de polistireno). Este material continha também cerca de 10% de polímero insolúvel.

Os exemplos G e H demonstram que o sistema catalítico descrito por Breunig e Risse, *Makromol. Chem.* **193**, 2915 (1992), não é eficaz para polimerizar endoisómeros de monómeros funcionais de tipo NB. Os catalisadores de Breunig/Risse não contêm a funcionalidade alil-paládio que faz parte do complexo catiónico dos sistemas catalíticos de um só componente da presente invenção.

Exemplo G

Este exemplo explica a homopolimerização do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico com $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4] [\text{BF}_4]_2$ em diclorometano/nitrometano.

Preparou-se uma solução de catalisador, em atmosfera de azoto, a partir de 25 mg (50 μmol) de $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4] [\text{BF}_4]_2$ e de 1 mL de di. «-clorometano anidro. Com o auxílio de uma seringa acrescentou-se uma solução monomérica de 1,012 g (4,1 mmol) do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico (exo/endo = 20/50) em 4 mL de nitrometano anidro (proporção molar entre monómero e Pd = 81/1). Agitou-se a mistura de reacção durante 5 dias a 20°C. Isolou-se o polímero por precipitação com 50 mL de metanol (não se acrescentou nenhum ácido!). Deixou-se a mistura turva em repouso durante 24 horas, tendo o polímero sedimentado sob a forma de um óleo no fundo do balão. Decantou-se o sobrenadante e removeu-se o metanol e o nitrometano desta solução límpida *in vacuo* à pressão de 0,4 torr (20°C). Ficou um resíduo de 880 mg caracterizado como sendo monómero que não reagiu com uma proporção exo/endo igual a 10/90. A análise para a determinação da proporção exo/endo foi efectuada por espectroscopia de RMN^1H , com integração dos sinais olefínicos para os valores $\delta = 5,90$ e $6,12$ ppm (do endoisómero) e $\delta = 6,07$ ppm (do exoisómero).

O polímero oleoso foi cuidadosamente lavado com metanol e secou-se a 60°C e à pressão de 0,01 torr. Produção e rendimento = 100 mg (10%) de polímero, M_n (CPG) = 2500, M_p (CPG) = 3 300 (calibração com padrões de polistireno).

Exemplo H

Este exemplo explica a homopolimerização do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico com $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4] [\text{BF}_4]_2$ em diclorometano/nitrobenzeno.

Preparou-se uma solução de catalisador, em atmosfera de azoto, a partir de 21 mg (42 μmol) de $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4] [\text{BF}_4]_2$ em 1 mL de diclo-

f L A

rometano anidro. Com o auxílio de uma seringa acrescentou-se uma solução monomérica de 1,01 g (4,0 mmol) do éster 5- norborneno-2-
-metanólico do ácido octanóico (exo/endo = 20/50) em 4 mL de
nitrobenzeno anidro (proporção molar entre monómero e Pd = 95/1).
Agitou-se a mistura de reacção durante 5 dias a 20°C. Depois
isolou-se o polímero e secou-se conforme descrito antes. Produção
e rendimento = 400 mg (40%), M_n (CPG) = 6 800, M_p (CPG) = 8 700
(calibração com padrões de polistireno).

Mais uma vez se determinou a composição do monómero que não
reagiu durante a polimerização. Efectuou-se uma espectroscopia de
RMN- ^1H ao resíduo obtido após a remoção do metanol e do nitro-
benzeno a partir do sobrenadante límpido, *in vacuo*. O monómero que
não reagiu era exclusivamente o endoisómero, havendo apenas sinais
olefínicos para os valores δ = 5,90 e 6,12 ppm.

As análises por RMN efectuadas neste exemplo e nos exemplos
anteriores comprovam que o exoisómero é mais reactivo do que o
endoisómero.

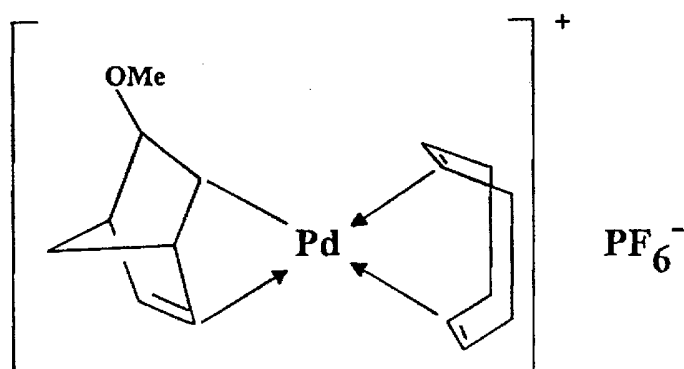
Exemplo 1

Preparação de hexafluorofosfato de [6-metoxinorborneno-2-il-5-
-paládio(ciclooctadieno)].

A um balão que continha 1,0 g (3,7 mmol) de dicloreto de
(norbornadieno)-paládio e 20 mL de metanol acrescentou-se uma
solução de 0,256 g (3,65 mmol) de metóxido de potássio em 20 mL de
metanol, tendo a adição sido feita à temperatura de -78°C.
Decorrida 1 hora a essa temperatura, deixou-se então a mistura
aquecer até à temperatura ambiente e depois filtrou-se e secou-se
para se obter um sólido verde acastanhado claro (dímero de cloreto
de metoxi-norbornenil-paládio). Colocou-se uma porção de 0,5 g
(1,65 mmol) deste material num balão agitado com 50 mL de THF e 2 mL
de COD. Depois acrescentou-se, à temperatura de 0°C, uma solução
de 0,57 g (1,65 mmol) de hexafluorofosfato de tálio em 17 mL de
tetra-hidrofurano. Depois de ter aquecido até à temperatura ambiente,
removeu-se o solvente e a seguir acrescentou-se 60 mL de 1,2-

f L A

dicloroetano para se obter uma solução amarela e um precipitado de cor pálida (cloreto de tálio). Filtrou-se a solução e removeu-se o solvente sob vácuo intenso para se obter um produto, doravante identificado como sendo o catalisador D, que recebeu a designação de hexafluorofosfato de metoxi-norbonenil-paládio(ciclooctadieno)] (estrutura indicada a seguir) com o aspecto de um sólido esverdeado.



Exemplo 2

Preparação de hexafluorofosfato de $[(\eta^3\text{-crotil})(\text{cicloocta-1,5-dieno})\text{-paládio}]$.

Num balão de Erlenmeyer com a capacidade de 50 mL introduziu-se 2,95 g (50,4 mmol) de cloreto de sódio, 4,44 g (25,3 mmol) de dicloreto de paládio, 150 mL de metanol e 2,25 g (125 mmol) de água. Agitou-se a suspensão resultante à temperatura ambiente durante 1 hora para se obter uma solução castanho escuro. A esta solução juntou-se 7,6 mL (74 mmol) de brometo de crotilo.

Depois limpou-se o balão de reacção com monóxido de carbono durante 30 minutos (a passar com um caudal de 40 mL por minuto). Decorridos alguns minutos, a solução assumiu uma cor mais clara e apresentou uma quantidade considerável de um precipitado. Depois verteu-se a mistura em 1 litro de água para se obter um sólido de cor âmbar acastanhado. Extraiu-se a mistura com 3 aliquotas de clorofórmio (volume total de 500 mL). A remoção do clorofórmio da solução resultante proporcionou um sólido amarelo esverdeado que foi caracterizado por métodos de RMN dos prótons como sendo um

f L A

dímero do halogeneto de (η^3 -crotil)-paládio. A produção foi essencialmente quantitativa. Dissolveu-se este sólido amarelo esverdeado em 100 mL de tetra-hidrofurano e acrescentou-se 78,7 mL de 1,5-ciclooctadieno. Depois dissolveu-se 8,8 g (25,3 mmol) de hexafluorofosfato de tálio em THF e ambas as soluções foram arrefecidas para 0°C. Acrescentou-se a solução de hexafluorofosfato de tálio lentamente à solução do composto de paládio. Observou-se a formação imediata de um precipitado esbranquiçado cuja quantidade aumentou à medida que se foi acrescentando a solução de tálio.

Depois de completada a adição, removeu-se o banho de gelo e deixou-se a suspensão aquecer até à temperatura ambiente, sob agitação. Removeu-se o THF *in vácuo* e acrescentou-se 100 mL de diclorometano. Filtrou-se a mistura e concentrou-se a solução até se obter um volume de cerca de 40 mL. A esta solução juntou-se 100 mL de éter dietílico, daí tendo resultado a formação de cristais brancos amarelados claros com um rendimento elevado. Tais cristais são doravante aqui designados por catalisador E e quimicamente são o hexafluorofosfato de [η^3 -crotil](cicloocta-1,5-dieno)-paládio]. O material foi caracterizado por métodos espectroscópicos de RMN.

Exemplo 3

Pesou-se 1,3 g ($3,70 \times 10^{-3}$ mol) de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico (exo/endo 20/80) e introduziu-se num balão de Schlenk. Pesou-se 13,15 mg ($3,60 \times 10^{-5}$ mol) de complexo de ((alil)PdCl)₂ e 35 mg ($10,1 \times 10^{-5}$ mol) de AgSbF₆ e colocou-se tudo dentro de um frasco para amostras colocado um armário estanque, sob uma atmosfera de gás árgon. Depois acrescentou-se 2 mL de clorobenzeno à mistura de ((alil)PdCl)₂/AgSbF₆ e agitou-se durante 20 minutos. O AgCl precipitou e foi removido por filtração, utilizando para tal um filtro de seringa microporosa. A seguir juntou-se a solução ao monómero e agitou-se a mistura resultante durante 24 horas. A solução ficou viscosa e o polímero formado precipitou em metanol e depois filtrou-se e secou-se a 60°C *in vácuo* durante 12 horas. O polímero obtido era pegajoso. O rendimento na

produção do polímero foi de 98% (1,01 g). O polímero era solúvel em CHCl_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. A análise por CPG (com base no poliestireno) permitiu obter valores $M_n = 26\,870$ e $M_p = 58\,848$. A análise de RMN dos prótons indicou a existência de um sinal a 4,0 ppm, correspondente aos prótons de $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$. A análise de infravermelhos revelou a existência de um sinal a 1740 cm^{-1} atribuído ao grupo carbonilo do éster.

Exemplo 4

Pesou-se 1 g ($3,60 \times 10^{-3}$ mol) de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico (exo/endo 20/80) e introduziu-se num balão de Schlenk. Introduziu-se também 0,0132 g ($3,60 \times 10^{-5}$ mol) de complexo de $((\text{alil})\text{PdCl})_2$ e 0,020 g ($10,3 \times 10^{-5}$ mol) de AgBF_4 dentro de um frasco para amostras contido um armário estanque, sob uma atmosfera de argon. Acrescentou-se 2 mL de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ anidro à mistura de $((\text{alil})\text{PdCl})_2$ e agitou-se durante 10 minutos para se formar uma solução de catalisador. O AgCl precipitou e foi removido por filtração por meio de um filtro de seringa microporosa. Juntou-se a solução de catalisador ao monómero. A mistura de reacção apresentou-se inicialmente com uma cor amarelo claro e ficou mais viva ao fim de 1 hora. Agitou-se a mistura de reacção durante 48 horas, o polímero formado precipitou em metanol e depois filtrou-se e secou-se *in vacuo* a 70°C durante 12 horas. O polímero obtido era muito pegajoso. Obteve-se uma quantidade de polímero de 0,97 g com um rendimento de 97%. O polímero era solúvel em CHCl_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. A análise por CPG efectuada em $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ indicou um valor $M_p = 23\,049$.

Exemplo 5

Introduziu-se num balão de Schlenk uma quantidade de 0,58 g ($6,17 \times 10^{-3}$ mol) de norborneno e 0,42 g ($1,51 \times 10^{-3}$ mol) de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico (exo/endo 20/80) (proporção entre monómeros 80:20), colocado num armário estanque sob uma atmosfera de um gás inerte. Juntou-se à mistura monomérica 0,5 mL de clorobenzeno sob agitação. Depois de se ter agitado,

f L A

acrescentou-se 18 μL de água destilada à solução monomérica, sob uma atmosfera de N_2 , e agitou-se durante 10 minutos. Preparou-se uma solução de catalisador pesando 12,13 mg ($3,36 \times 10^{-5}$ mol) de complexo de $((\text{alil})\text{PdCl})_2$ e 30 mg ($8,7 \times 10^{-5}$ mol) de AgSbF_6 e colocou-se tudo num balão para amostras e depois acrescentou-se à mistura 2,5 mL de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ anidro. A seguir agitou-se a mistura durante 20 minutos. Removeu-se o AgCl por filtração, retirando-o da solução de catalisador, utilizando para tal um filtro de seringa microporosa, acrescentou-se o sobrenadante à solução monomérica e agitou-se durante 18 horas. A solução de reacção ficou muito viscosa ao fim de 1 hora. O polímero formado precipitou em metanol e secou-se *in vacuo* a 70°C durante 12 horas. Obteve-se uma quantidade de 0,844 g de polímero com um rendimento de 84%. O polímero era solúvel em CHCl_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, mas insolúvel em $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ e CH_2Cl_2 .

A análise por CPG revelou que havia uma espécie do polímero de baixo peso molecular, pelo que se dissolveu o polímero em clorofórmio e se fez precipitar em CH_2Cl_2 e depois filtrou-se e secou-se *in vacuo* durante 12 horas. A quantidade final obtida foi de 0,41 g com um rendimento de 41%. $M_n = 151\,796$ e $M_p = 367\,507$. A análise de RMN dos prótons revelou que o éster de norborneno tinha sido incorporado no polímero ($\delta = 4,0$ ppm) (correspondente em termos gerais ao $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$). A integração do sinal a 0,9 ppm (CH_3) permite calcular uma percentagem molar de unidades éster incorporadas igual a 18%.

Exemplo 6

Introduziu-se num balão de Schlenk uma quantidade de 0,516 g ($5,49 \times 10^{-3}$ mol) de norborneno e 0,38 g ($1,37 \times 10^{-3}$ mol) de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico (exo/endo 20/80) (proporção entre monómeros 80:20) e colocou-se num armário estanque, sob uma atmosfera de um gás inerte. Depois juntou-se à mistura 0,5 mL de clorobenzeno. Introduziu-se 25 mg ($6,83 \times 10^{-5}$ mol) de complexo de $((\text{alil})\text{PdCl})_2$ e 35 mg ($17,9 \times 10^{-5}$ mol) de AgBF_4 num frasco de amostras, juntou-se à mistura 1,5 mL de clorobenzeno anidro e agitou-se durante 10 minutos para se obter uma solução de

f. L. A.

catalisador. Removeu-se o AgCl da solução de catalisador utilizando para tal um filtro de seringa microporosa. Depois juntou-se a totalidade de solução de catalisador à solução monomérica.

A mistura de reacção ficou muito viscosa ao fim de 15 minutos. Deixou-se prosseguir a reacção da mistura de um dia para o outro e fez-se precipitar em metanol o polímero formado. O período de reacção foi de 12 horas. Filtrou-se o polímero e secou-se *in vácuo* a 70°C durante 12 horas. Obteve-se uma quantidade de 9,84 g de polímero com um rendimento de 94%. O polímero era solúvel em CHCl₃ e C₆H₅Cl. Mn = 40 351 e Mp = 103 447. A análise de RMN dos prótons (δ = 0,9 ppm) indica que o polímero contém 18% de moles de unidades éster de norborneno incorporadas.

Exemplo 7

Introduziu-se num balão de Schlenk uma quantidade de 0,247 g ($2,63 \times 10^{-3}$ mol) de norborneno e 0,103 g ($0,68 \times 10^{-3}$ mol) de éster metílico de norborneno (proporção 80:20). Acrescentou-se à mistura 3 mL de clorobenzeno. Introduziu-se noutro balão de Schlenk, colocado num armário estanque sob uma atmosfera de um gás inerte, uma quantidade de 12,3 mg ($3,289 \times 10^{-5}$ mol) de complexo de ((alil)PdCl)₂ e 30 mg ($8,73 \times 10^{-5}$ mol) de AgSbF₆, juntou-se à solução de catalisador 2 mL de clorobenzeno e agitou-se durante 25 minutos. À solução monomérica acrescentou-se 13 μ L de água destilada. Agitou-se a solução durante 20 minutos sob uma atmosfera de N₂. Removeu-se o precipitado de AgCl por filtração a partir da solução de catalisador que foi depois acrescentada à solução monomérica sob uma atmosfera de N₂ e agitou-se durante 24 horas. Fez-se precipitar o polímero resultante em metanol, filtrou-se e secou-se *in vácuo* durante 12 horas. Obteve-se uma quantidade de polímero de 0,275 g com um rendimento de 78,5%. O polímero era solúvel em CHCl₃ e C₆H₅Cl. Mn = 66 193 e Mp = 183 665. A análise de RMN dos prótons revelou a existência de um sinal a δ = 3,6 ppm, correspondente aos prótons de C(O)OCH₃. A integração revelou que o polímero continha 12% de moles de unidades éter incorporadas.

f L A

Exemplo 8

Introduziu-se num balão de Schlenk, contido num armário estanque, sob uma atmosfera de um gás inerte, uma quantidade de 0,247 g ($2,631 \times 10^{-3}$ mol) de norborneno e 0,10 g ($0,65 \times 10^{-3}$ mol) de éster metílico do ácido 5-norborneno-2-carboxílico (proporção entre monómeros 20:80). Depois acrescentou-se 3 mL de C_6H_5Cl à mistura monomérica. Introduziu-se num frasco de amostras uma quantidade de 12,3 mg ($3,289 \times 10^{-5}$ mol) de complexo de $((alil)PdCl)_2$ e 20 mg ($10,2 \times 10^{-5}$ mol) de $AgBF_4$, acrescentou-se então 2 mL de C_6H_5Cl e agitou-se durante 10 minutos. Filtrou-se um precipitado de $AgCl$, utilizando para tal um filtro de seringa microporosa. A solução de catalisador preparada anteriormente foi então acrescentada à solução monomérica. Retirou-se a mistura de reacção do armário estanque e manteve-se sob agitação durante 25 horas. Fez-se precipitar em metanol o polímero obtido, filtrou-se e secou-se *in vacuo* a $70^\circ C$ durante 5 horas.

Obteve-se uma quantidade de 0,360 g de polímero com um rendimento de 100%. O polímero era solúvel em $CHCl_3$ e C_6H_5Cl . $M_n = 10\ 688$ e $M_p = 51\ 116$. A integração do sinal de RMN dos prótons ao valor de desvio $\delta = 3,6$ ppm revelou que o polímero continha 8% de moles de unidades éter de norborneno incorporadas.

Exemplo 9

Introduziu-se num balão de Schlenk, contido num armário estanque, em atmosfera de gás inerte, uma quantidade de 0,2 g ($2,13 \times 10^{-3}$ mol) de norborneno e 0,293 g ($2,13 \times 10^{-3}$ mol) de ácido 5-norborneno-2-carboxílico (endoisómero) (proporção entre monómeros 50:50). Acrescentou-se 1 mL de clorobenzeno. Introduziu-se num frasco de amostras uma quantidade de 16,2 mg ($6,64 \times 10^{-5}$ mol) de $((alil)PdCl)_2$ e 35 mg ($10,18 \times 10^{-5}$ mol) de $AgSbF_6$ a que se havia acrescentado 3 mL de clorobenzeno para formar uma solução de catalisador. Agitou-se a solução de catalisador durante 20 minutos. Removeu-se da solução de catalisador o precipitado de $AgCl$. Depois acrescentou-se a solução de catalisador à solução monomérica e agitou-se durante

f L A

21 horas. Fez-se precipitar em metanol o polímero formado, filtrou-se e secou-se *in vácuo* durante 12 horas.

Obteve-se uma quantidade de 0,264 g de polímero com um rendimento de 53,8%. O polímero era solúvel em THF e insolúvel em CHCl_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. A análise por infravermelhos revelou a existência de um sinal a 1690 cm^{-1} , o que comprova que o ácido norborneno-carboxílico estava incorporada no polímero.

Exemplo 10

Introduziu-se num balão de Schlenk, contido num armário estanque, uma quantidade de 0,531 g ($5,64 \times 10^{-3}$ mol) de norborneno e 0,183 g ($1,33 \times 10^{-3}$ mol) de ácido 5-norborneno-2-carboxílico (endoisómero) (proporção entre monómeros 80:20). Depois acrescentou-se à solução monomérica 2 mL de clorobenzeno. Introduziu-se noutro balão de Schlenk uma quantidade de 24,3 mg ($6,65 \times 10^{-5}$ mol) de $((\text{alil})\text{PdCl})_2$ e 55 mg (16×10^{-5} mol) de AgSbF_6 , a que se havia acrescentado 2 mL de clorobenzeno. Agitou-se a solução de catalisador durante 20 minutos e depois removeu-se por filtração o AgCl precipitado. Acrescentou-se à solução monomérica 23 μL de água destilada e agitou-se durante 20 minutos. Depois acrescentou-se a solução de catalisador à solução monomérica, sob uma atmosfera de azoto. A solução ficou muito viscosa ao fim de 5 minutos e formou um gel. Decorridos 45 minutos de reacção, juntou-se metanol para fazer precipitar o polímero que foi recuperado sob a forma de um concentrado branco. Lavou-se o polímero e secou-se *in vácuo* a 60°C durante 12 horas. Obteve-se uma quantidade de 0,467 g de polímero com um rendimento de 65%. O polímero era insolúvel em $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, CHCl_3 , tetracloroetileno e THF. Um sinal obtido por infravermelhos a 1690 cm^{-1} comprovou que o ácido de norborneno estava incorporado no polímero.

QUADRO 1

Exemplo n°	Monómeros	proporção entre monómeros	solvente	catalisador	catalisador: monómero	tempo de reacção	rendimento (%)	M _n	M _p
3	NB-CH ₂ COOC ₉ H ₁₉	100	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1:100	24 horas	98	26 870	58 868
4	NB-CH ₂ COOC ₉ H ₁₉	100	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgBF ₄	1:100	48 horas	97	9 641	23 049
5	NB-CH ₂ COOC ₉ H ₁₉	80:20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1:250	24 horas	84	151 796	367 507
6	NB-CH ₂ COOC ₉ H ₁₉	80:20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgBF ₄	1:100	12 horas	94	40 351	103 667
7	NB-COOMe (1:20 água)	80:20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1:100	24 horas	78,5	64 193	183 665
8	NB-COOMe	80:20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgBF ₄	1:100	25 horas	100	10 488	51 116
9	NB-COOH	50:50	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1:100	21 horas	53,8	solúvel em THF	solúvel em THF
10	NB-COOH (1:20 água)	80:20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1:100	45 minutos	65	insolúvel	

NB significa norbornenilo

Exemplo 11

Copolímero de NB e de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido pentanóico.

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com vareta de agitação revestida com 'Teflon'®, introduziu-se 2,21 g (23,5 mmol) de norborneno, 40 mL de 1,2-dicloroetano e 1,11 g (5,3 mmol) de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido pentanóico (exo/endo 20/80). A esta solução agitada à temperatura ambiente acrescentou-se uma solução de catalisador, preparada fazendo reagir 73 mg (138 µmol) de componente A catalítico (dímero de cloreto de metoxi-norbornenil-paládio) com 95 mg (277 µmol) de hexafluoroantimonato de prata em 3 mL de 1,2-dicloroetano durante 30 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção prosseguir durante 16 horas antes de se verter o conteúdo do reactor num excesso de metanol. Lavou-se o polímero com um excesso de metanol e secou-se. Obteve-se uma quantidade de polímero de 2,73 g. A presença de monómero portador de grupos éster no copolímero foi verificada por análise de infravermelhos que revelou bandas a 1741 cm⁻¹ (risca de C=O) e a 1171 cm⁻¹ (risca de C-O-C) e a ausência de monómero não convertido (RMN dos protões).

Exemplo 12

Copolímero de NB e do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido pentanóico.

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com vareta de agitação revestida com 'Teflon'®, introduziu-se 2,17 g (23 mmol) de norborneno, 40 mL de 1,2-dicloroetano e 1,11 g (5,3 mmol) de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido pentanóico (exo/endo 20/80). A esta solução agitada à temperatura ambiente acrescentou-se uma solução de catalisador, preparada fazendo reagir 38 mg (141 μ mol) de dicloreto de norbornadieno-paládio com 96 mg (279 μ mol) de hexafluoroantimonato de prata em 3 mL de 1,2-dicloroetano durante 30 minutos, e depois filtrou-se através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção decorrer durante 16 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Lavou-se o polímero com excesso de metanol e secou-se. A produção de copolímero foi de 2,087 g. A presença de monómero portador de grupos éster no copolímero foi verificada por análise de infravermelhos que revelou a existência de bandas a 1741 cm^{-1} (risca de C=O) e a 1171 cm^{-1} (risca de C-O-C) e a ausência de monómero não convertido (RMN dos prótons).

Exemplo 13

Copolímero de NB e do éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido pentanóico.

Num frasco de vidro de 100 mL, equipado com vareta de agitação revestida com 'Teflon'®, introduziu-se 4,15 g (44 mmol) de norborneno, 50 mL de 1,2-dicloroetano e 1 g (4,8 mmol) de éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido pentanóico (exo/endo 20/80). A esta solução agitada à temperatura ambiente acrescentou-se uma solução de catalisador, preparada fazendo reagir 9 mg (25 μ mol) de dímero de cloreto de alil-paládio com 18 mg (52 μ mol) de hexafluoroantimonato de prata em 3 mL de 1,2-dicloroetano durante 30 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção prosseguir durante 20 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Lavou-se o polímero com excesso de metanol e

f l A

secou-se. Obteve-se 4,61 g de copolímero. Determinou-se o peso molecular do copolímero por métodos de CPG, tendo sido encontrado um valor M_p igual a 46 250 com uma polidispersidade de 2,6. Verificou-se a presença de monómero portador de grupos éster no copolímero por análise de infravermelhos que revelou bandas a 1741 cm^{-1} (risca de C=O) e a 1171 cm^{-1} (risca de C-O-C) e a ausência de monómero não convertido (RMN dos prótons).

Exemplo 14

Copolímero de NB e de éster 5-t-butílico do ácido norborneno-carboxílico.

Num frasco de vidro de 100 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 4,1 g (42,6 mmol) de norborneno, 50 mL de 1,2-dicloroetano e 2 g (10,3 mmol) do éster 5-t-butílico do ácido norborneno-carboxílico (mistura exo/endo). A esta solução agitada à temperatura ambiente acrescentou-se uma solução de catalisador, preparada fazendo reagir 10 mg (27,3 μmol) do dímero de cloreto de alil-paládio com 19,6 mg (57 μmol) de hexafluoroantimonato de prata em 3 mL de 1,2-dicloroetano durante 30 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção prosseguir durante 20 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Lavou-se o polímero com excesso de metanol e secou-se. Obteve-se uma quantidade de 4,15 g de copolímero. Determinou-se o peso molecular do copolímero recorrendo a métodos de CPG, tendo sido obtido um valor M_p igual a 618 000 com uma polidispersidade de 7,1.

Exemplo 15

Copolímero de NB e de éster 5-t-butílico do ácido norborneno-carboxílico.

Num frasco de vidro de 100 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 3,75 g (39,8 mmol) de norborneno, 50 mL de 1,2-dicloroetano e 2 g (10,3 mmol) de éster 5-t-butílico de norborneno (mistura exo/endo). A esta solução agitada à tempe-

f L A

ratura ambiente acrescentou-se etil-hexanoato de paládio (12 μmol), tris(borato de perfluorofenilo) (108 μmol) e trietil-alumínio (120 μmol). Deixou-se a reacção decorrer durante 72 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Lavou-se o polímero com excesso de metanol e secou-se. Dissolveu-se novamente em clorobenzeno e novamente se fez precipitar com excesso de metanol, filtrou-se e lavou-se com metanol antes da secagem final numa mufla *in vácuo*, de um dia para o outro à temperatura de 80°C. Obteve-se uma quantidade de copolímero de 1,66 g. O peso molecular do copolímero foi determinado por métodos de CPG, tendo sido obtido o valor M_p igual a 1948 000 com uma polidispersidade de 2,3. A presença do monómero portador de grupos éster no copolímero foi verificada por análise de infravermelhos que revelou a existência de bandas a 1730 cm^{-1} (risca de C=O) e a 1154 cm^{-1} (risca de C-O-C) e a ausência de monómero não convertido (RMN dos prótons).

Exemplo 16

Copolímero de NB e de éster fenilcinâmico de 5-norborneno-2-metanol.

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 2,11 g (22,4 mmol) de norborneno, 30 mL de 1,2-dicloroetano e 1,02 g (4 mmol) do éster fenilcinamato de 5-norborneno-2-metanol (mistura *exo/endo*). A esta solução agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador, preparada fazendo reagir 36,7 mg (100 μmol) do dímero de cloreto de alil-paládio com 76 mg (208 μmol) de hexafluoroantimonato de prata em 3 mL de 1,2-dicloroetano durante 30 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção decorrer durante 3,5 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Lavou-se o polímero com excesso de metanol e secou-se numa mufla hipobárica de um dia para o outro a 80°C. A quantidade de copolímero que se obteve foi de 2,78 g. A presença do monómero portador de grupos éster no copolímero foi verificada por análise de infravermelhos que revelou a existência de bandas a

f L A

1719 cm^{-1} (risca de C=O) e a 1167 cm^{-1} (risca de C-O-C) e a ausência de monómero não convertido (RMN dos prótons).

Exemplo 17

Copolímero de NB e de N-fenil-norborneno-dicarboximida.

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 1,72 g (18,3 mmol) de norborneno, 30 mL de 1,2-dicloroetano e 1,01 g (4,2 mmol) de N-fenil-norborneno-dicarboximida (endoisómero). A esta solução agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador preparada fazendo reagir 38,5 mg (106 μmol) do dímero de cloreto de alil-paládio com 78,5 mg (228 μmol) de hexafluoroantimonato de prata em 3 mL de 1,2-dicloroetano durante 30 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção decorrer durante 3,5 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Lavou-se o polímero com excesso de metanol e secou-se numa mufla hipobárica de um dia para o outro a 80°C. A quantidade obtida de copolímero foi de 1,71 g. A presença do monómero funcional no copolímero foi verificada por análise de infravermelhos que revelou a existência de bandas a 1722 cm^{-1} (risca de C=O) e a 1172 cm^{-1} (risca de C-O-C) e a ausência de monómero não convertido (RMN dos prótons).

Exemplo 18

Copolímero de NB e de N-fenil-norborneno-dicarboximida.

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 2,08 g (22,1 mmol) de norborneno, 40 mL de 1,2-dicloroetano e 1,01 g (4,2 mmol) de N-fenil-norborneno-dicarboximida (exoisómero). A esta solução agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador preparada fazendo reagir 39 g (107 μmol) do dímero de cloreto de alil-paládio com 73 mg (212 μmol) de hexafluoroantimonato de prata em 3 mL de 1,2-dicloroetano durante 30 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção decorrer durante 70 horas antes

de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Lavou-se o polímero com excesso de metanol e secou-se numa mufla hipobárica de um dia para o outro a 80°C. A quantidade obtida de copolímero foi de 2,11 g. Verificou-se a presença do monómero funcional no copolímero por análise de infravermelhos que revelou a existência de bandas a 1725 cm⁻¹ (risca de C=O) e a 1161 cm⁻¹ (risca de C-O-C) e a ausência de monómero não convertido (RMN dos prótons).

Exemplo 19

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 2,2 g (11,3 mmol) de éster 5-t-butílico de norborneno (mistura exo/endo). A esta solução agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador preparada fazendo reagir 27 mg (74 µmol) do dímero de cloreto de alil-paládio em 6 mL de 1,2-dicloroetano com 60,6 mg (311 µmol) de tetrafluoroborato de prata em 8 mL de 1,2-dicloroetano durante 5 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção decorrer durante 36 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Fez-se precipitar o polímero e lavou-se com excesso de hexano e depois secou-se de um dia para o outro numa mufla hipobárica a 60°C. Obteve-se uma quantidade de 1,4 g de copolímero com um rendimento de 64%. Caracterizou-se o polímero por métodos de RMN dos prótons e por métodos de infravermelhos. O espectro de IV revelou a existência de riscas atribuíveis ao grupo éster butílico terciário e uma ausência completa de riscas atribuíveis ao ácido carboxílico livre (indicando a ausência de perdas de isobutileno durante os passos de polimerização, subsequentes tratamentos ou dessecação). A análise termogravimétrica (ATG, 10°C por minuto, entre 30°C e 800°C em atmosfera de azoto) confirmou esta conclusão, indicando um início de perda de massa a cerca de 230°C a que se seguiu uma rápida perda de massa de 29% (perda de massa teórica para o isobutileno igual a 28,8% em peso). Determinou-se o peso

f L A

molecular do homopolímero recorrendo a métodos de CPG, tendo sido obtidos os valores M_p igual a 54 150 e M_n igual a 14 900.

Exemplo 20

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 2,2 g (11,3 mmol) de éster 5-t-butilíco de norborneno (mistura exo/endo). A esta solução agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador preparada fazendo reagir 6,75 mg (18 μ mol) do dímero de cloreto de alil-paládio em 6 mL de 1,2-dicloroetano com 15,1 mg (77 μ mol) de tetrafluoroborato de prata em 8 mL de 1,2-dicloroetano durante 5 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção decorrer durante 36 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Fez-se precipitar o polímero e lavou-se com excesso de hexano e depois secou-se de um dia para o outro numa mufla hipobárica a 60°C. Obteve-se uma quantidade de 0,5 g de copolímero com um rendimento de 23%. Caracterizou-se o polímero por métodos de RMN dos prótons. Determinou-se o peso molecular do homopolímero recorrendo a métodos de CPG, tendo sido obtidos os valores de M_p igual a 31 200, M_n igual a 23 100 e uma polidispersidade igual a 1,35.

Exemplo 21

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 1,0 g (5,2 mmol) de éster 5-t-butilíco de norborneno (mistura exo/endo). A esta solução agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador preparada fazendo reagir 6,75 mg (18 μ mol) do dímero de cloreto de alil-paládio com 15,1 mg (77 μ mol) de tetrafluoroborato de prata em 10 mL de clorobenzeno durante 5 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção decorrer durante 36 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Fez-se precipitar o polímero e lavou-se com excesso de hexano e depois secou-se de um dia para o outro numa mufla hipobárica à

60°C. Obteve-se uma quantidade de 0,3 g de copolímero com um rendimento de 30%. Caracterizou-se o polímero por métodos de RMN dos prótons. Determinou-se o peso molecular do homopolímero recorrendo a métodos de CPG, tendo sido obtidos os valores de M_p igual a 14 570, M_n igual a 11 180 e uma polidispersidade igual a 1,30.

Exemplo 22

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 2,0 g (10,3 mmol) de éster 5-t-butílico de norborneno (mistura exo/endo). A esta solução agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador preparada fazendo reagir 9,4 mg (25,8 μ mol) do dímero de cloreto de alil-paládio com 24,9 mg (72 μ mol) de hexafluoroantimonato de prata em 10 mL de 1,2-dicloroetano durante 5 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Deixou-se a reacção decorrer durante 36 horas antes de se verter o conteúdo do reactor sobre um excesso de metanol. Fez-se precipitar o polímero e lavou-se com excesso de hexano e depois secou-se de um dia para o outro numa mufla hipobárica a 60°C. Obteve-se uma quantidade de 1,0 g de copolímero com um rendimento de 50%. Caracterizou-se o polímero por métodos de RMN dos prótons. Determinou-se o peso molecular do homopolímero recorrendo a métodos de CPG, tendo sido obtidos os valores de M_p igual a 30 400, M_n igual a 20 500 e uma polidispersidade igual a 1,40.

Exemplo 23

Num frasco de vidro de 100 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 10,0 g (52 mmol) de éster 5-t-butílico de norborneno (mistura exo/endo) e 2,5 g (27 mmol) de norborneno. A esta solução agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador preparada fazendo reagir 119 mg (325 μ mol) do dímero de cloreto de alil-paládio com 311 mg (900 μ mol) de hexafluoroantimonato de prata em 50 mL de 1,2-dicloroetano durante 5 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. A

Exemplo 25

Num balão de fundo redondo com a capacidade de 500 mL, equipado com vareta de agitação revestida com 'Teflon'®, introduziu-se 9,0 g (46 mmol) de éster 5-t-butílico de norborneno (mistura exo/endo), 4,3 g (46 mmol) de norborneno e 180 mL de 1,2-dicloroetano. A esta solução agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador preparada fazendo reagir 168 mg (460 μ mol) do dímero de cloreto de alil-paládio com 316 mg (920 μ mol) de hexafluoroantimonato de prata em 20 mL de 1,2-dicloroetano durante 5 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Aqueceu-se a 50°C a solução amarela resultante e deixou-se a reacção prosseguir durante 16 horas antes de se juntar a solução polimérica resultante a um excesso de hexano que fez com que o polímero precipitasse. Isolou-se o copolímero por filtração, lavou-se com um excesso de hexano e secou-se de um dia para o outro a 80°C numa mufla hipobárica. A quantidade isolada de copolímero foi de 6,97 g com um rendimento de 52%. Para se remover os resíduos do catalisador de paládio do polímero dissolveu-se novamente o polímero em THF e fez-se borbulhar monóxido de carbono gasoso através da solução, o que induziu a precipitação do paládio metálico sob a forma de um fino pó negro e depois centrifugou-se a suspensão resultante e recuperou-se a solução polimérica utilizando uma cânula. Repetiu-se o tratamento com o monóxido de carbono uma segunda vez e juntou-se a solução final de THF a um excesso de hexano para fazer precipitar o copolímero branco que foi depois separado por filtração, lavado com um excesso de hexano e seco de um dia para o outro numa mufla hipobárica a 80°C.

Exemplo 26

Num balão de fundo redondo com a capacidade de 500 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 9,0 g (46 mmol) de éster 5-t-butílico de norborneno (mistura exo/endo), 4,3 g (46 mmol) de norborneno, 40,7 mL (184 μ mol) de 2,6-di-t-butil-piridina e 180 mL de 1,2-dicloroetano. A esta solução

f. L. A.

agitada à temperatura ambiente juntou-se uma solução de catalisador preparada fazendo reagir 168 mg (460 μ mol) do dímero de cloreto de alil-paládio com 316 mg (920 μ mol) de hexafluoroantimonato de prata em 20 mL de 1,2-dicloroetano durante 5 minutos, filtrando depois através de um filtro microporoso. Aqueceu-se a 55°C a solução amarela resultante e deixou-se a reacção prosseguir durante 20 horas antes de se acrescentar a solução polimérica resultante a uma quantidade em excesso de metanol, o que fez precipitar o polímero. Isolou-se o copolímero por filtração, lavou-se com excesso de metanol e secou-se de um dia para o outro a 80°C numa mufla hipobárica. A quantidade isolada de copolímero foi de 7,12 g com um rendimento de 53%. Para se remover os resíduos do catalisador de paládio da parte restante do polímero, dissolveu-se novamente o polímero em THF e fez-se borbulhar monóxido de carbono gasoso na solução durante 4 horas, o que fez precipitar o paládio metálico sob a forma de um fino pó negro que ficou depois em repouso de um dia para o outro à temperatura ambiente, tendo a suspensão resultante sido centrifugada e a solução polimérica recuperada por meio de uma cânula. Juntou-se a solução de THF resultante a uma quantidade em excesso de hexano para fazer precipitar o copolímero branco que foi separado por filtração, lavado com um excesso de hexano e seco de um dia para o outro numa mufla hipobárica a 80°C. Foram utilizados métodos de RMN e de IV para caracterizar o material, tendo-se concluído que era o copolímero desejado.

Exemplo 27

Num frasco de vidro de 25 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 8,1 g (34,18 mmol) de éster dietílico do ácido biciclo[2.2.1]hepta-5-eno-exo,exo-2,3-dicarboxílico e 2,27 g (11,7 mmol) de éster t-butílico de norborneno, a que se seguiu a adição de 50 mL de dicloroetano recentemente destilado, tendo os gases da solução sido removidos sob uma atmosfera de árgon. Num frasco de vidro de 10 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 0,328 g (0,0895 mmol) de dímero

f L A

de cloreto de alil-paládio numa proporção entre monómero e catalisador correspondente a 500/1 e 2 mL de cloreto de metileno. Num outro frasco de vidro de 10 mL introduziu-se 0,0615 g (0,179 mmol) de hexafluoroantimonato de prata e 2 mL de cloreto de metileno. Preparou-se a solução de catalisador misturando a solução de dímero de cloreto de alil-paládio com hexafluoroantimonato de prata dentro do armário exsiccado. Observou-se a precipitação imediata do cloreto de prata que se filtrou para se obter uma solução amarelo claro. Juntou-se a solução catalítica activa amarelada à solução de monómero por meio de uma seringa a 60°C e deixou-se a mistura de reacção em agitação durante 15 horas à temperatura ambiente. Não foi observado nenhum aumento apreciável de viscosidade e filtrou-se a solução através de um filtro de 0,5 μ , fez-se borbular monóxido de carbono filtrado através de um filtro de 0,55 μ e finalmente concentrou-se por evaporação rotativa. Dissolveu-se em metanol a solução espessa assim obtida e fez-se precipitar em água para se obter um sólido branco com um rendimento de 28,7% a que correspondeu uma produção de 2,98 g. Os valores verificados para os pesos moleculares foram $M_n = 4\,900$ g/mol e $M_p = 7\,230$ g/mol (CPG em THF, padrões de polistireno). Tanto o espectro de RMN¹H como o de IV indicaram a presença de grupos t-butilo e a existência da funcionalidade éster dietílico no polímero.

Exemplo 28

Num frasco de vidro de 25 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 1,23g (13,1 mmol) de norborneno, 6,2 g (26,10 mmol) de éster dietílico do ácido biciclo-[2.2.1]hepta-5-eno-exo,exo-2,3-dicarboxílico puro e 2,61 g (13,43 mmol) de éster t-butilico de norborneno, a que se seguiu a adição de 50 mL de diclorometano recentemente destilado, tendo os gases da solução sido removidos sob uma atmosfera de árgon. Num frasco de vidro de 10 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 0,381 g (0,104 mmol) de dímero de cloreto de alil-paládio segundo uma proporção entre monómero e catalisador corres-

f L A

pondente a 500/1, e 2 mL de cloreto de metileno. Num outro frasco de vidro de 10 mL introduziu-se 0,0715 g (0,208 mmol) de hexafluoroantimonato de prata e 2 mL de cloreto de metileno. Preparou-se a solução de catalisador misturando a solução de dímero de cloreto de alil-paládio com hexafluoroantimonato de prata dentro do armário exsiccado. Observou-se a precipitação imediata do sal cloreto de prata que se filtrou para se obter uma solução amarelo claro. Acrescentou-se a solução catalítica activa amarelada à solução de monómero por meio de uma seringa a 60°C e deixou-se a mistura de reacção em agitação durante 15 horas à temperatura ambiente. Não se observou nenhum aumento apreciável de viscosidade, filtrou-se a solução através de um filtro de 0,5 μ e depois concentrou-se por evaporação rotativa. Juntou-se a uma quantidade de hexano a solução espessa assim preparada para se obter um sólido branco com um rendimento de 78,1%, a que correspondeu uma produção de 7,85 g. Os pesos moleculares observados foram $M_n = 3\,056$ g/mol e $M_p = 12\,900$ g/mol (CPG em THF, padrões de polistireno). Tanto o espectro de RMN^1H como o de IV indicaram a presença de grupos t-butilo, norborneno e funcionalidade éster dietílico no polímero.

Exemplo 29

Num frasco de vidro de 25 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 1,23g (5,04 mmol) de éster dietílico do ácido biciclo[2.2.1]hepta-5-eno-exo,exo-2,3-dicarboxílico puro, seguindo-se a adição de 25 mL de diclorometano recentemente destilado, tendo os gases da solução sido removidos sob uma atmosfera de argon. Num frasco de vidro de 10 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 0,00615 g (0,0168 mmol) de dímero de cloreto de alil-paládio, segundo uma proporção entre monómero e catalisador correspondente a 500/1, e 2 mL de cloreto de metileno. Num outro frasco de vidro de 10 mL introduziu-se 0,0115 g (0,336 mmol) de hexafluoroantimonato de prata e 2 mL de cloreto de metileno. Preparou-se a solução de catalisador misturando a solução de dímero de cloreto de alil-

f L A

-paládio com a solução de hexafluoroantimonato de prata dentro do armário exsiccado. Observou-se a precipitação imediata do sal cloreto de prata e filtrou-se para se obter uma solução amarelo claro. Juntou-se a solução catalítica activa amarelada à solução de monómero por meio de uma seringa a 50°C e deixou-se a mistura de reacção em agitação durante 15 horas à temperatura ambiente. Não foi observado nenhum aumento apreciável de viscosidade, filtrou-se a solução através de um filtro de 0,5 μ e a seguir concentrou-se por evaporação rotativa. Dissolveu-se em metanol a solução espessa e fez-se precipitar numa mistura de metanol/água para se obter um sólido branco com um rendimento de 65%, a que corresponde uma produção de 0,75 g. Os pesos moleculares observados foram $M_n = 2\,715$ g/mol e $M_p = 3\,780$ g/mol (CPG em THF, padrões de polistireno).

Exemplo 30

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 7,25g (37,5 mmol) de éster t-butilico de norborneno, 1,9 g (12,5 mmol) de éster metílico de norborneno e 50 mL de diclorometano recentemente destilado e efectuou-se a remoção dos gases da solução sob uma atmosfera de argon. Num frasco de vidro de 10 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 0,0365 g (0,1 mmol) de dímero de cloreto de η^3 -alil-paládio (para proporcionar em última instância uma proporção entre monómero e catalisador correspondente a 500/1) e 2 mL de dicloroetano. Noutro frasco de vidro de 10 mL introduziu-se 0,0344 g (0,1 mmol) de hexafluoroantimonato de prata e 2 mL de dicloroetano. Preparou-se a solução de catalisador misturando a solução de dímero de cloreto de alil-paládio com hexafluoroantimonato de prata dentro do armário exsiccado. Observou-se a precipitação imediata do sal cloreto de prata e depois filtrou-se para se obter uma solução amarelo claro. Acrescentou-se a solução catalítica activa amarelada à solução de monómero por meio de uma seringa e deixou-se a mistura de reacção em agitação durante 20 horas a 60°C. Não se observou nenhum aumento apreciável de visco-

f. l. A

sidade, mas ocorreu a precipitação dos sólidos na solução, arrefeceu-se a solução, concentrou-se por evaporação rotativa e fez-se precipitar em hexano para se obter um polímero branco. Produção de 2,3 g com um rendimento de 26%. Secou-se o polímero *in vácuo* à temperatura ambiente e efectuou-se a análise por CPG para determinação do peso molecular. A CPG foi realizada em THF utilizando padrões de polistireno. Os pesos moleculares observados foram $M_n = 1\ 950$ g/mol e $M_p = 3\ 150$ g/mol. O espectro de RMN^1H indicou a presença dos ésteres metílico e t-butílico de norborneno e também a existência de uma pequena quantidade do produto t-butílico hidrolisado, o ácido.

Exemplo 31

Num frasco de vidro de 50 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 2,42 g (12,5 mmol) de éster t-butílico de norborneno, 5,7 g (37,5 mmol) de éster metílico de norborneno e 50 mL de diclorometano recentemente destilado e efectuou-se a remoção dos gases da solução sob uma atmosfera de árgon. Num frasco de vidro de 10 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 0,0365 g (0,1 mmol) de dímero de cloreto de alil-paládio, segundo uma proporção entre monómero e catalisador correspondente a 500/1, e 2 mL de dicloroetano. Noutro frasco de vidro de 10 mL introduziu-se 0,0344 g (0,1 mmol) de hexafluoroantimonato de prata e 2 mL de dicloroetano. Preparou-se a solução de catalisador misturando a solução de dímero de cloreto de alil-paládio com hexafluoroantimonato de prata dentro do armário exsiccado. Observou-se a precipitação imediata do sal cloreto de prata e depois filtrou-se para se obter uma solução amarelo claro. Acrescentou-se a solução catalítica activa amarelada à solução de monómero por meio de uma seringa e deixou-se a mistura de reacção em agitação durante 20 horas a 60°C. Não foi observado nenhum aumento apreciável de viscosidade, mas ocorreu a precipitação dos sólidos na solução, arrefeceu-se a solução, concentrou-se por evaporação rotativa e fez-se precipitar em hexano para se obter um

polímero branco. Produção de 2,05 g com um rendimento de 25%. Secou-se o polímero *in vacuo* à temperatura ambiente e efectuou-se a análise por CPG para determinação dos pesos moleculares. A CPG foi realizada em THF, utilizando padrões de polistireno. Foram observados os pesos moleculares $M_n = 1\,440$ g/mol e $M_p = 2\,000$ g/mol. O espectro de RMN^1H indicou a presença dos ésteres metílico e t-butílico de norborneno e também a existência de uma pequena quantidade do produto t-butílico hidrolisado, o ácido.

Exemplo 32

Num frasco de vidro de 25 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 2g (7,94 mmol) de éster biciclo[2.2.1]hepta-5-eno-exo,-2-t-butil,exo-3-metilílico do ácido dicarboxílico puro, a que se seguiu a adição de 15 mL de cloreto de metileno recentemente destilado e de 10 mL de metanol, tendo os gases da solução sido removidos sob uma atmosfera de árgon. Num frasco de vidro de 10 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 0,00588 g (0,0158 mmol) de dímero de cloreto de η^3 -alil-paládio, segundo uma proporção entre monómero e catalisador correspondente a 500/1, e 2 mL de dicloroetano. Noutro frasco de vidro de 10 mL introduziu-se 0,0108 g (0,0312 mmol) de hexafluoroantimonato de prata e 2 mL de cloreto de metileno. Preparou-se a solução de catalisador misturando a solução do dímero de cloreto de η^3 -alil-paládio com a solução de hexafluoroantimonato de prata dentro do armário exsiccado. Observou-se a precipitação imediata do sal cloreto de prata e depois filtrou-se para se obter uma solução amarelo claro. Juntou-se a solução catalítica activa amarelada à solução de monómero por meio de uma seringa a 50°C e deixou-se a mistura de reacção sob agitação durante 16 horas à temperatura ambiente. Não se observou nenhum aumento apreciável de viscosidade, filtrou-se a solução através de um filtro de 0,5 μ e depois concentrou-se por evaporação rotativa. Dissolveu-se em metanol a solução espessa e fez-se precipitar numa mistura de

f L A

metanol/água para se obter um sólido branco com um rendimento de 65%. Os valores dos pesos moleculares observados foram $M_n = 10\,250$ g/mol e $M_p = 19\,700$ g/mol (CPG em THF, padrões de polistireno). O espectro de RMN¹H indica a presença dos ésteres metílico e t-butílico de norborneno.

Exemplo 33

Num frasco de vidro de 25 mL, equipado com uma vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 3,06 g (12,8 mmol) de éster dietílico do ácido biciclo[2.2.1]hepta-5-eno-exo,exo-2,3-dicarboxílico puro e 2,5 g (12,8 mmol) de éster t-butílico de norborneno, a que se seguiu a adição de 15 mL de cloreto de metileno recentemente destilado e 10 mL de metanol, tendo os gases da solução sido removidos sob uma atmosfera de argon. Num frasco de vidro de 10 mL, equipado com vareta de agitação recoberta com 'Teflon'®, introduziu-se 0,0188 g (0,052 mmol) de dímero de cloreto de alil-paládio (para se obter uma proporção entre monómero e catalisador correspondente a 500/1) e 2 mL de dicloroetano. Noutro frasco de vidro de 10 mL introduziu-se 0,0357 g (0,104 mmol) de hexafluoroantimonato de prata e 2 mL de cloreto de metileno. Preparou-se a solução de catalisador misturando a solução do dímero de cloreto de alil-paládio com a solução de hexafluoroantimonato de prata dentro do armário exsiccado. Observou-se a precipitação imediata do sal cloreto de prata e depois filtrou-se para se obter uma solução amarelo claro. Juntou-se a solução catalítica activa amarelada à solução de monómero por meio de uma seringa a 50°C e deixou-se a mistura de reacção sob agitação durante 16 horas à temperatura ambiente. Não se observou nenhum aumento apreciável de viscosidade, filtrou-se a solução através de um filtro de 0,5 µ e depois concentrou-se por evaporação rotativa. Dissolveu-se em metanol a solução viscosa resultante e fez-se precipitar numa mistura de metanol/água para se obter um sólido branco com um rendimento de 23%. Os valores observados para os pesos moleculares foram $M_n = 15\,700$ g/mol e $M_p = 32\,100$ g/mol (CPG em THF, padrões de

polistireno). O espectro de RMN-¹H indica a presença dos ésteres metílico e t-butílico de norborneno. A análise termogravimétrica (ATG), sob uma atmosfera de azoto (aquecimento à razão de 10°C/minuto), comprovou que o polímero era termicamente estável até cerca de 155°C e que depois havia uma perda de aproximadamente 20% em peso por volta dos 290°C (indicando isto uma perda nítida dos grupos t-butilo, sob a forma de isobutileno, para dar origem ao homopolímero de ácido 5-norborneno-carboxílico), com degradação subsequente do polímero por volta dos 450°C.

Lisboa, 27 de Setembro de 2000

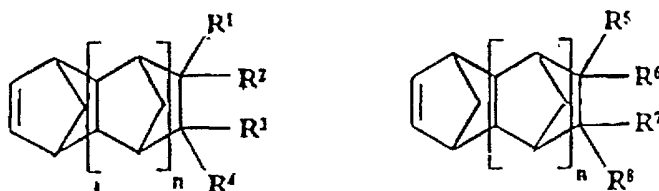
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

h - A

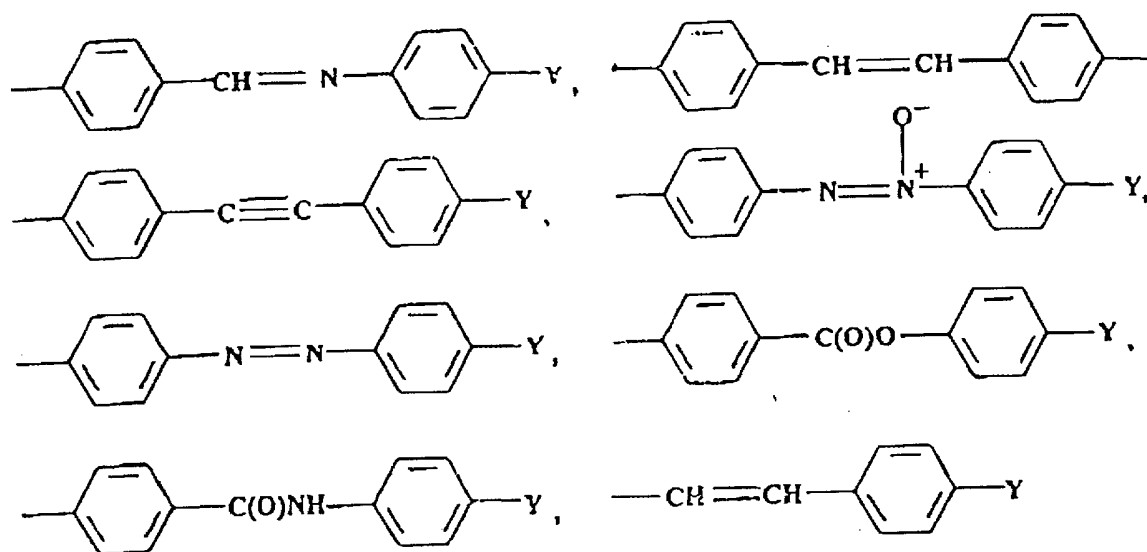
f l A

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero de adição policíclico com um peso molecular superior a 10 000 (M_n), constituído essencialmente por unidades repetitivas polimerizadas de uma ou várias policicloolefinas funcionalmente substituídas, por si sós ou em combinação com uma ou várias policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo, em que as referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas e as referidas policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo são representadas pelas fórmulas estruturais:



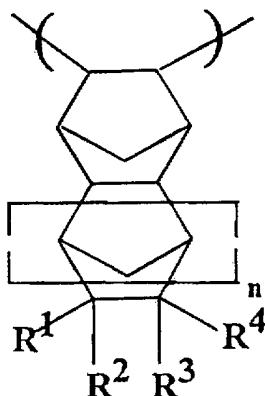
em que uma proporção maior (% mol/peso) das referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas, incorporadas no referido polímero, é polimerizada a partir do endoisómero em vez do exoisómero, e em que cada um dos símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por radicais de cadeia linear ou ramificada alquilo(C_1 - C_{20}) ou arilo(C_6 - C_{12}); ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído pelos radicais $-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)OR''$, $-(CH_2)_m-OR''$, $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$, $-(CH_2)_m-C(O)R''$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_mOR''$, em que o símbolo m representa independentemente um número compreendido entre 0 e 10 e o símbolo R'' representa um grupo alquilo(C_1 - C_{10}) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo de uma das fórmulas estruturais



em que o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio ou um grupo C_zH_{2z+1} , $C_zH_{2z+1}O$ ou $C_zH_{2z+1}OC(O)$, ou $-CN$, em que o símbolo z representa um número inteiro compreendido entre 1 e 12; os substituintes R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 podem ser considerados em conjunto para representarem um grupo alquilideno(C_1-C_{10}); os substituintes R^1 e R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel ao qual estão ligados para formarem um grupo anidrido ou dicarboximida; em que há pelo menos um dos substituintes R^1 a R^4 que tem de ser um substituinte funcional; cada um dos símbolos R^5 a R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo(C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo, insubstituído ou substituído por hidrocarbilo, do conjunto cicloalquilo(C_5-C_{12}), arilo(C_6-C_{40}), aralquilo(C_7-C_{15}), alquinilo(C_3-C_{20}), alcenilo(C_3-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada ou vinilo; quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno(C_1-C_{10}); os substituintes R^5 e R^8 , considerados em conjunto com os dois átomos de carbono do anel ao qual estão ligados, podem representar grupos cíclicos, saturados ou insaturados, que possuam entre 4 e 12 átomos de carbono, ou um anel aromático que possua entre 6 e 17 átomos de carbono; e o símbolo n representa 0, 1, 2, 3 ou 4.

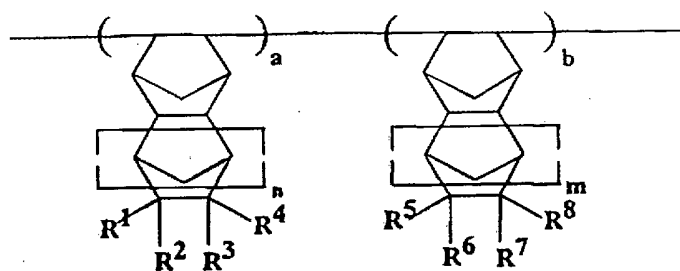
f l a

2. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que as unidades repetitivas resultantes da policicloolefina funcionalmente substituída possuem a fórmula estrutural seguinte:



em que os símbolos R^1 a R^4 e n possuem as significações definidas antes.

3. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que as unidades repetitivas resultantes da policicloolefina funcionalmente substituída e da policicloolefina substituída por radicais hidrocarbilo possuem as seguintes fórmulas estruturais:

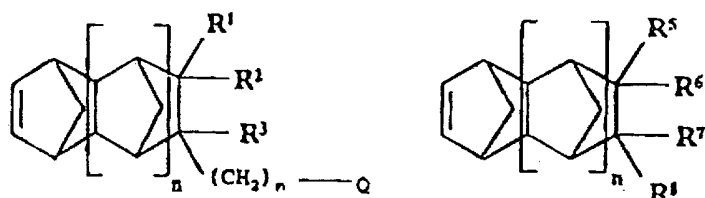


em que os símbolos R^1 a R^8 possuem as significações definidas antes, cada um dos símbolos n e m representa independentemente os números 0, 1, 2, 3 ou 4 e os símbolos a e b representam um número de unidades repetitivas aleatórias na estrutura do polímero.

4. Polímero de adição policíclico com um peso molecular superior a 10 000 (M_n) constituído essencialmente por unidades repetitivas polimerizadas de uma ou várias policicloolefinas funcionalmente

f l A

substituídas, por si sós ou em combinação com uma ou várias policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo, em que as referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas e as referidas policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo são representadas por uma das fórmulas estruturais:

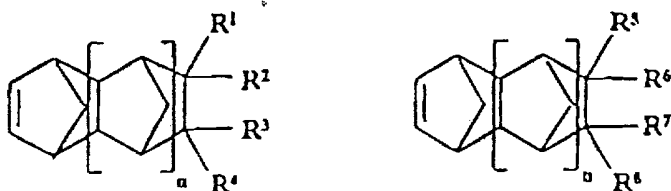


em que uma proporção maior (% mol/peso) das referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas, incorporadas no referido polímero, é polimerizada a partir do endoisómero em vez do exoisómero, e em que o símbolo n representa 0 ou 1; o símbolo m representa um número entre 0 e 10, cada um dos símbolos R^1 a R^3 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por grupos alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada; arilo (C_6-C_{12}); os substituintes R^1 e R^2 considerados em conjunto representam um grupo alquilideno (C_1-C_{10}) e o símbolo Q representa um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído pelos radicais $-OH$, $-C(O)-OH$, $-C(O)OR''$, $-OR''$, $-OC(O)OR''$, $-C(O)R''$, $-O-(CH_2)_m-OH$, $-OR''$ e $-O-C(O)-R''$, em que o símbolo R'' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada, com a condição de o endoisómero do referido radical, no caso de ser m igual a 1 e Q representar o radical $-OC(O)-R$ (se R representar alquilo ou arilo), estar presente numa proporção maior (% mol/peso) do que o exoisómero do referido radical; cada um dos símbolos R^5 a R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada; alcenilo (C_2-C_{20}); quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 são considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^5 e R^8 são considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel aos quais estão

f L A

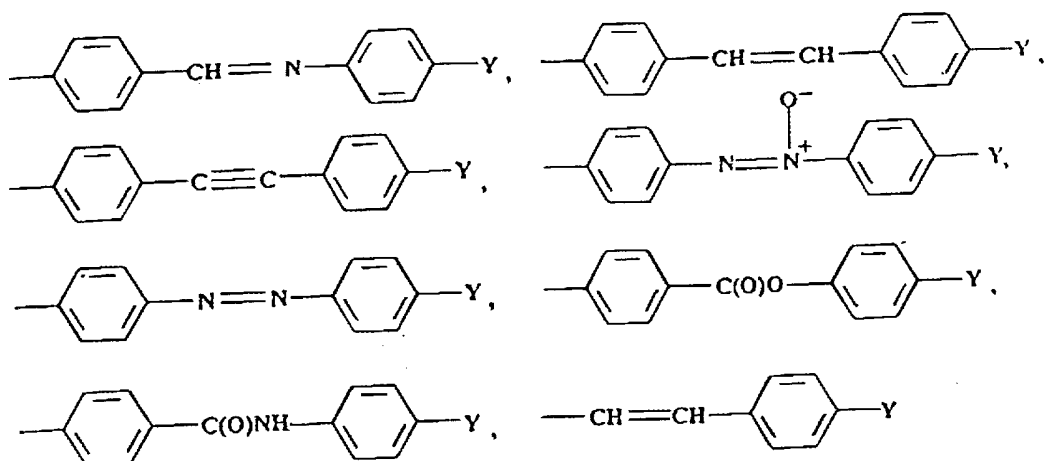
acoplados para formarem um grupo cíclico, saturado ou insaturado, que possui entre 4 e 12 átomos de carbono.

5. Polímero de adição policíclico constituído essencialmente por unidades repetitivas formadas a partir de uma ou várias polícicloolefinas funcionalmente substituídas, por si sós ou em combinação com uma ou várias polícicloolefinas substituídas por hidrocarbilo, terminado com um radical olefínico obtido a partir de um composto que possua uma ligação dupla olefínica terminal entre átomos de carbono adjacentes, com exclusão dos estirenos, éteres vinílicos e dienos conjugados, em que há pelo menos um dos referidos átomos de carbono adjacentes ao qual estão ligados dois átomos de hidrogénio, e em que o radical obtido a partir do referido agente de transferência de cadeia está localizado exclusivamente no fim de uma extremidade do referido polímero, em que as referidas polícicloolefinas funcionalmente substituídas e as referidas polícicloolefinas substituídas por hidrocarbilo são representadas por uma das fórmulas estruturais:



em que cada um dos símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por alquilo (C_1-C_{20}) ou arilo (C_6-C_{12}) de cadeia linear ou ramificada; ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído pelos radicais $-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)OR''$, $-(CH_2)_m-OR''$, $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$, $-(CH_2)_m-C(O)R''$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$, e $-(CH_2)_mOR''$, em que o símbolo m representa independentemente um número compreendido entre 0 e 10 e o símbolo R'' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo de uma das fórmulas estruturais

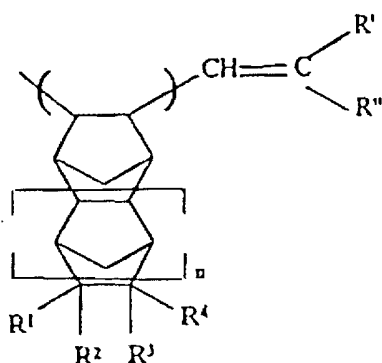
Fig. 5



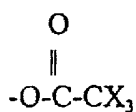
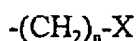
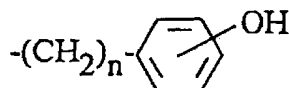
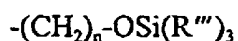
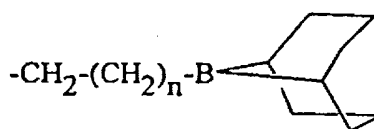
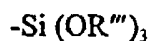
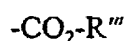
em que o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio ou um radical $\text{C}_z\text{H}_{2z+1}$, $\text{C}_z\text{H}_{2z+1}\text{O}$ ou $\text{C}_z\text{H}_{2z+1}\text{OC(O)}$, ou —CN , em que o símbolo z representa um número inteiro compreendido entre 1 e 12; os substituintes R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 considerados em conjunto representam um grupo alquilideno ($\text{C}_1\text{—C}_{10}$); os substituintes R^1 e R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel aos quais estão ligados para formarem um grupo anidrido ou dicarboximida; em que há pelo menos um dos substituintes R^1 a R^4 que tem de ser um substituinte funcional; cada um dos símbolos R^5 , R^6 , R^7 e R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo ($\text{C}_1\text{—C}_{20}$) de cadeia linear ou ramificada, um grupo, insubstituído ou substituído por hidrocarbilo, do conjunto cicloalquilo ($\text{C}_5\text{—C}_{12}$), arilo ($\text{C}_6\text{—C}_{40}$), aralquilo ($\text{C}_7\text{—C}_{15}$), alquinilo ($\text{C}_3\text{—C}_{20}$), alcenilo ($\text{C}_3\text{—C}_{20}$) de cadeia linear ou ramificada ou vinilo; quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno ($\text{C}_1\text{—C}_{10}$); os substituintes R^5 e R^8 considerados em conjunto com os dois átomos de carbono do anel aos quais estão ligados podem representar grupos cíclicos, saturados e insaturados, que possuam entre 4 e 12 átomos de carbono, ou um anel aromático que possua entre 6 e 17 átomos de carbono; e o símbolo n representa 0, 1, 2, 3 ou 4.

6. Polímero de acordo com a reivindicação 5, em que as unidades repetitivas provenientes da policicloolefina funcionalmente substituída possuem a fórmula estrutural seguinte:

f L A



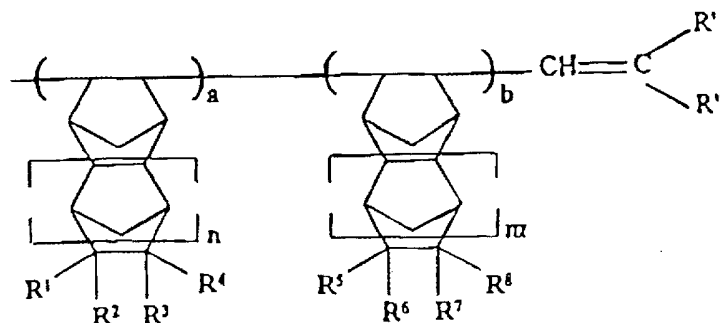
em que os símbolos R^1 a R^4 e n possuem as significações definidas antes e cada um dos símbolos R' e R'' representa independentemente um átomo de hidrogénio ou de halogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_{40}) de cadeia ramificada ou não ramificada, um grupo alcenilo (C_2-C_{40}) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo de uma das fórmulas seguintes:



em que o símbolo R''' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo alcenilo (C_3-C_{90}) de cadeia não ramificada ou um grupo arilo (C_6-C_{15}) substituído ou insubstituído em que os referidos substituintes, se estiverem presentes, são seleccionados entre grupos de cadeia ramificada ou não ramificada alquilo ou haloalquilo (C_1-C_{10}) e átomos de halogénio, o símbolo X representa um átomo de cloro, flúor, bromo ou iodo e o símbolo n' representa um número entre 0 e 20.

f. l. A

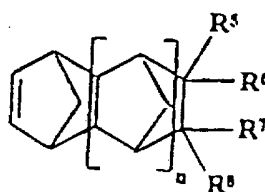
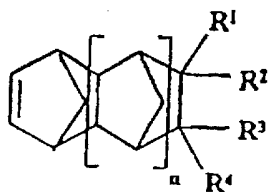
7. Polímero de acordo com a reivindicação 5, em que as unidades repetitivas resultantes da policicloolefina funcionalmente substituída e da policicloolefina substituída por radicais hidrocarbilo possuem as seguintes fórmulas estruturais:



em que os símbolos R^1 a R^8 e R' e R'' possuem as significações definidas antes, cada um dos símbolos n e m representa independentemente os números 0, 1, 2, 3 ou 4 e os símbolos a e b representam o número de unidades repetitivas aleatórias na estrutura do polímero.

8. Oligómero policíclico de adição, constituído essencialmente por 4 a 50 unidades repetitivas ligadas entre si, formadas a partir de uma ou várias policicloolefinas funcionalmente substituídas, por si sós ou em combinação com uma ou várias policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo, terminado com um radical olefínico obtido a partir de um composto que possua uma ligação dupla olefínica terminal entre átomos de carbono adjacentes, com exclusão dos estirenos, dos éteres vinílicos e dos dienos conjugados, e em que há pelo menos um desses átomos de carbono adjacentes ao qual estão ligados dois átomos de hidrogénio, e em que um radical obtido a partir do referido agente de transferência de cadeia está localizado exclusivamente no fim de uma extremidade do referido polímero, em que as referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas e as referidas policicloolefinas substituídas por hidrocarbilo são representadas por uma das fórmulas estruturais:

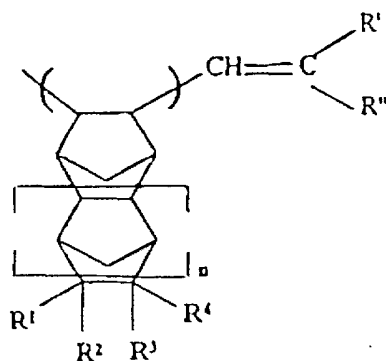
f l A



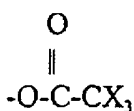
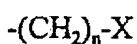
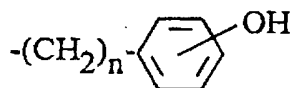
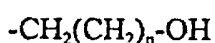
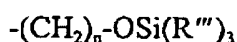
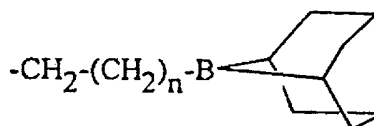
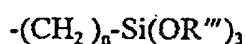
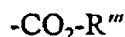
em que cada os símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por grupos de cadeia linear ou ramificada alquilo(C_1-C_{20}) e arilo(C_6-C_{12}); ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto de radicais $-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)OR''$, $-(CH_2)_m-OR''$, $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$, $-(CH_2)_m-C(O)R''$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_mOR''$ ou $-(CH_2)_m-OC(O)R''$, em que o símbolo m representa independentemente um número entre 0 e 10 e o símbolo R'' representa um grupo alquilo(C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada; os substituintes R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 considerados em conjunto representam um grupo alquilideno(C_1-C_{10}); os substituintes R^1 e R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel aos quais estão ligados para formarem um grupo anidrido maleico ou dicarboximida; em que há pelo menos um dos substituintes R^1 a R^4 que tem de ser um substituinte funcional; cada um dos símbolos R^5 , R^6 , R^7 e R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo alquilo(C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada; um grupo, insubstituído ou substituído por hidrocarbilo, do conjunto cicloalquilo(C_5-C_{12}), arilo(C_6-C_{40}), aralquilo(C_7-C_{15}), alquinilo(C_3-C_{20}), alcenilo(C_3-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada ou vinilo; quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno(C_1-C_{10}); os substituintes R^5 e R^8 quando considerados em conjunto com os dois átomos de carbono do anel aos quais estão ligados podem representar grupos cíclicos saturados e insaturados que possuam entre 4 e 12 átomos de carbono ou um anel aromático que possua entre 6 e 17 átomos de carbono; e o símbolo n representa 0, 1, 2, 3 ou 4.

f. l. A

9. Oligómero de acordo com a reivindicação 8, em que as unidades repetitivas provenientes da policicloolefina funcionalmente substituída possuem a fórmula estrutural seguinte:



em que os símbolos R^1 a R^4 e n possuem as significações definidas antes e cada um dos símbolos R' e R'' representa independentemente um átomo de hidrogénio ou de halogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_{40}) de cadeia ramificada ou não ramificada, um grupo alcenilo (C_2-C_{40}) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo de uma das fórmulas seguintes:

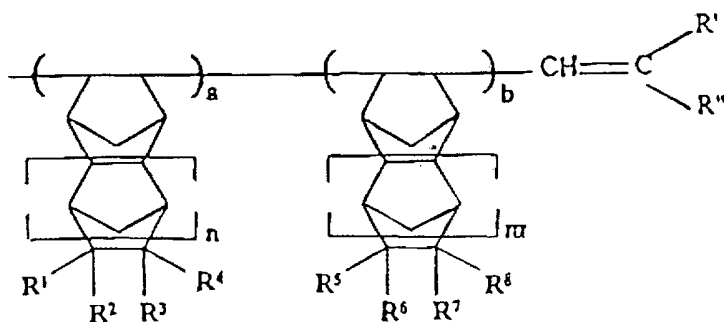


em que o símbolo R''' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo alcenilo (C_3-C_{90}) de cadeia não ramificada ou um grupo arilo (C_6-C_{15}) substituído ou insubstituído em que os referidos substituintes, se estiverem presentes, são seleccionados entre grupos de cadeia ramificada ou não ramificada alquilo ou haloalquilo (C_1-C_{10}) e átomos de

f l A

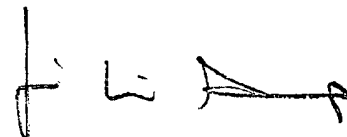
halogénio, o símbolo X representa um átomo de cloro, flúor, bromo ou iodo e o símbolo n' representa um número entre 0 e 20.

10. Oligómero de acordo com a reivindicação 9, em que as unidades repetitivas resultantes da policicloolefina funcionalmente substituída e da policicloolefina substituída por radicais hidrocarbilo possuem as seguintes fórmulas estruturais:

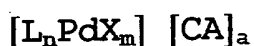


em que os símbolos R^1 a R^8 e R' e R'' possuem as significações definidas antes, cada um dos símbolos n e m representa independentemente os números 0, 1, 2, 3 ou 4 e os símbolos a e b representam o número de unidades repetitivas aleatórias na estrutura do polímero.

11. Polímero de acordo com as reivindicações 5 ou 8, em que o referido radical olefínico terminal provém de um composto escolhido entre o conjunto constituído por α -olefinas que possuam entre 2 e 30 átomos de carbono, isobutileno, 1,7-octadieno e 1,6-octadieno.
12. Polímero de acordo com a reivindicação 11, em que o referido radical olefínico terminal é escolhido entre o conjunto constituído por etileno, propileno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-deceno e 1-dodeceno.
13. Mistura de reacção para a polimerização de um polímero policíclico de adição, compreendendo um ou vários monómeros policicloolefínicos funcionalmente substituídos, conforme definido na reivindicação



1, facultativamente em combinação com um ou vários monómeros policicloolefínicos substituídos por hidrocarbilo, em que há uma proporção maior (% mol/peso) das unidades repetitivas funcionais incorporadas no referido polímero que é polimerizada a partir do referido endoisómero em vez do exoisómero; um solvente orgânico; e um sistema catalítico de um só componente, seleccionado entre os catalisadores representados pela fórmula geral



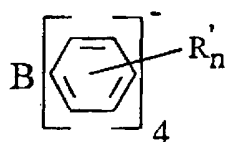
em que o símbolo L representa um ligando que possui uma, duas ou três ligações em π , o símbolo X representa um ligando que possui uma ligação em σ e entre 0 e 3 ligações em π , o símbolo n representa 0, 1 ou 2 e o símbolo m representa 0 ou 1, e em que n e m não podem ser os dois simultaneamente iguais a 0, e se for n igual a 0, então é a igual a 2, e se for m igual a 1, então é a igual a 1, e em que CA designa um anião simétrico de coordenação fraca.

14. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 13, em que o substituinte L é seleccionado entre o conjunto constituído por monoolefinas (C_2-C_{12}), diolefinas cíclicas e lineares (C_4-C_{12}) e compostos aromáticos (C_6-C_{20}).
15. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 14, em que o substituinte L é seleccionado entre o conjunto constituído por 2,3-dimetil-2-butenos, ciclooctadieno, norbornadieno e dibenzeno-COD.
16. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 13, em que o substituinte X é seleccionado entre o conjunto constituído por grupos alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada, grupos alcenilo (C_3-C_{20}) não cíclicos, monocíclicos ou policíclicos insubstituídos ou substituídos, em que os referidos substituintes são seleccionados entre o conjunto constituído por átomos de

f L A

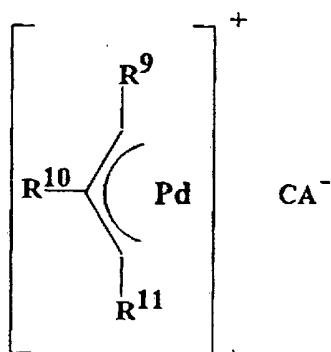
halogénio ou grupos ariloxi(C₆-C₁₅) ou alcoxi(C₁-C₂₀) de cadeia linear ou ramificada.

17. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 13, em que o referido anião simétrico fracamente coordenante é escolhido entre o conjunto constituído por BF₄⁻, PF₆⁻, AlF₃O₃SCF₃⁻, SbF₆⁻, SbF₅SO₃F⁻, AsF₆⁻, trifluoroacetato (CF₃CO₂⁻), perfluoropropionato (C₂F₅CO₂⁻), perfluorobutirato (CF₃CF₂CF₂CO₂⁻), perclorato (ClO₄⁻•H₂O), p-tolueno-sulfonato (p-CH₃C₆H₄SO₃⁻) e os tetrafenil-boratos representados pela fórmula estrutural:



em que o símbolo R' representa independentemente um átomo de hidrogénio ou flúor ou um grupo trifluorometilo e o símbolo n representa um número compreendido entre 1 e 5.

18. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 13, em que o referido sistema catalítico de um só componente é escolhido entre catalisadores representados pela fórmula estrutural:

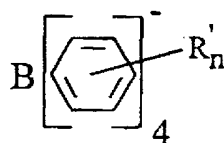


em que cada um dos símbolos R⁹, R¹⁰ e R¹¹ representa independentemente um átomo de hidrogénio ou cloro ou um grupo de cadeia ramificada ou não ramificada alquilo(C₁-C₅), arilo(C₆-C₁₄), aralquilo(C₇-C₁₀), -COOR¹³, -(CH₂)_nOR¹³ ou um grupo cicloalifático(C₅-C₆), em que o símbolo R¹³ representa um grupo alquilo(C₁-C₅), o símbolo

f. L. A.

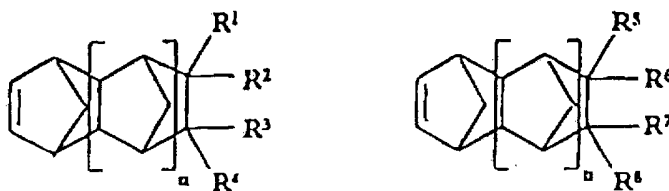
n representa um número compreendido entre 1 e 5, quaisquer dois dos substituintes R^9 , R^{10} e R^{11} podem estar ligados conjuntamente para formarem um anel heterocíclico ou carbocíclico (C_5-C_{20}) e em que o símbolo CA representa um anião simétrico fracamente coordenante.

19. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 18, em que o referido anião simétrico fracamente coordenante é seleccionado entre o conjunto constituído por BF_4^- , PF_6^- , $AlF_3O_3SCF_3^-$, SbF_6^- , $SbF_5SO_3F^-$, AsF_6^- , perfluoroacetato ($CF_3CO_2^-$), perfluoropropionato ($C_2F_5CO_2^-$), perfluorobutirato ($CF_3CF_2CF_2CO_2^-$), perclorato ($ClO_4^- \cdot H_2O$), p-tolueno-sulfonato ($p-CH_3C_6H_4SO_3^-$) e os tetrafenil-boratos representados pela fórmula estrutural:



em que o símbolo R' representa independentemente um átomo de hidrogénio ou flúor ou um grupo trifluorometilo e o símbolo n representa um número entre 1 e 5.

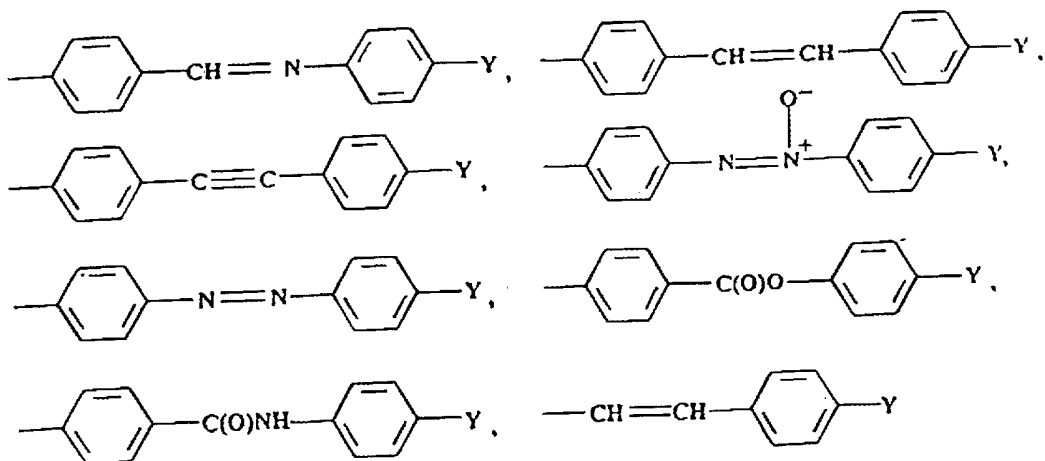
20. Mistura de reacção de acordo com uma qualquer das reivindicações 13, 14, 15, 16, 17, 18 e 19, em que os referidos monómeros policicloolefínicos são seleccionados entre os compostos representados pelas fórmulas estruturais:



em que cada um dos símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por alquilo (C_1-C_{20}) ou arilo (C_6-C_{12}) de cadeia linear ou ramificada; ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído pelos radicais $-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)-OH$,

file

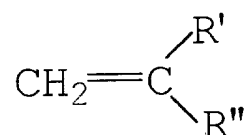
$-(CH_2)_m-C(O)OR''$, $-(CH_2)_m-OR''$, $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$, $-(CH_2)_m-C(O)R''$,
 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$, e $-(CH_2)_mOR''$, em que o símbolo m representa
independentemente um número compreendido entre 0 e 10 e o
símbolo R'' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia linear
ou ramificada ou um grupo de uma das fórmulas estruturais



em que o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio ou um
radical C_zH_{2z+1} , $C_zH_{2z+1}O$ ou $C_zH_{2z+1}OC(O)$, ou $-CN$, em que o símbolo
 z representa um número inteiro compreendido entre 1 e 12; os
substituintes R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 considerados em conjunto
representam um grupo alquilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^1 e
 R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono
do anel aos quais estão ligados para formarem um grupo anidrido
ou dicarboximida; em que há pelo menos um dos substituintes R^1
a R^4 que tem de ser um substituinte funcional; cada um dos
símbolos R^5 , R^6 , R^7 e R^8 representa independentemente um átomo de
hidrogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou
ramificada, um grupo, insubstituído ou substituído por hidro-
carbilo, do conjunto cicloalquilo (C_5-C_{12}), arilo (C_6-C_{40}), aral-
quilo (C_7-C_{15}), alquinilo (C_3-C_{20}), alcenilo (C_3-C_{20}) de cadeia linear
ou ramificada ou vinilo; quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou
 R^7 e R^8 podem ser considerados em conjunto para formarem um
grupo alquilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^5 e R^8 considerados
em conjunto com os dois átomos de carbono do anel aos quais
estão ligados podem representar grupos cíclicos, saturados e
insaturados, que possuam entre 4 e 12 átomos de carbono, ou um
anel aromático que possua entre 6 e 17 átomos de carbono; e o
símbolo n representa 0, 1, 2, 3 ou 4.

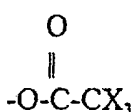
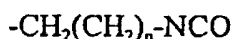
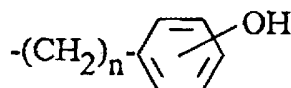
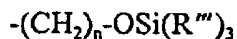
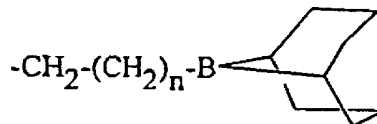
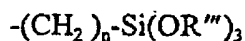
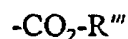
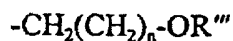
f L A

21. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 20, em que o referido monómero policicloolefínico é seleccionado entre o conjunto constituído por 5-hidroxi-2-norborneno, 5-hidroximetil-2-norborneno, 5-metoxi-2-norborneno, 5-t-butoxicarbonil-2-norborneno, 5-metoxycarbonil-2-norborneno, 5-carboxi-2-norborneno, 5-carboximetil-2-norborneno, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido pentanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido fenilcinamínico; N-fenil-norborneno-dicarboximida e anidrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico; 2-norborneno, 5-fenil-2-norborneno, 5-naftil-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, vinil-norborneno, diciclopentadieno, di-hidro-diciclopentadieno, tetraciclododeceno, metil-tetraciclododeceno, tetraciclododecadieno, dimetil-tetraciclododeceno, etil-tetraciclododeceno, etilideno-tetraciclododeceno, fenil-tetraciclododeceno e trímeros de ciclopentadieno.
22. Mistura de reacção de acordo com uma qualquer das reivindicações 13 e 18, a qual compreende também um agente de transferência de cadeia seleccionado entre os compostos representados pela fórmula estrutural:



em que cada um dos símbolos R' e R'' representa independentemente um átomo de hidrogénio ou de halogénio ou um grupo alquilo (C₁-C₄₀) de cadeia ramificada ou não ramificada, um grupo alcenilo (C₂-C₄₀) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo de uma das fórmulas gerais:

f L A



em que o símbolo R''' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo alcenilo (C_3-C_{90}) de cadeia não ramificada ou um grupo arilo (C_6-C_{15}) substituído ou insubstituído em que os referidos substituintes, se estiverem presentes, são seleccionados entre grupos de cadeia ramificada ou não ramificada alquilo ou haloalquilo (C_1-C_{10}) e átomos de halogénio, o símbolo X representa um átomo de cloro, flúor, bromo ou iodo e o símbolo n' representa um número entre 0 e 20.

23. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 22, em que o referido agente de transferência de cadeia é um composto seleccionado entre o conjunto constituído por α -olefinas que possuam entre 2 e 30 átomos de carbono, isobutileno, 1,7-octadieno e 1,6-octadieno.
24. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 23, em que o referido agente de transferência de cadeia é seleccionado entre o conjunto constituído por etileno, propileno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-deceno e 1-dodeceno.
25. Mistura de reacção para a polimerização de um polímero policíclico de adição, compreendendo um ou vários monómeros policicloolefínicos funcionalmente substituídos, conforme definido na reivindicação

f l A

1, facultativamente em combinação com um ou vários monómeros policicloolefínicos substituídos com hidrocarbilo, em que uma proporção superior (% mol/peso) das referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas, incorporadas no referido polímero, é polimerizada a partir do referido endoisómero em vez do exoisómero; um solvente orgânico; e um sistema catalítico de multicomponentes constituído por:

uma fonte de iões metálicos de paládio em combinação com um, ou com os dois, dos produtos seguintes:

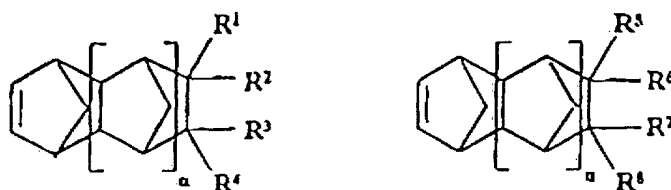
- (i) um composto organoalumínico;
- (ii) um terceiro componente seleccionado entre o conjunto constituído por ácidos de Lewis, ácidos fortes de Brönsted, compostos halogenados, compostos dadores de electrões seleccionados entre diolefinas alifáticas e cicloalifáticas e suas misturas.

26. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 25, em que os referidos ácidos de Lewis são seleccionados entre o conjunto constituído por $\text{BF}_3 \cdot \text{eterato}$, TiCl_4 , SbF_5 , BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ e tris(perfluorofenil)-boro, os referidos ácidos fortes de Brönsted são seleccionados entre o conjunto constituído por HSbF_6 , HPF_6 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$, $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ e ácido paratolueno-sulfónico e em que os referidos compostos halogenados são seleccionados entre o conjunto constituído por hexacloroacetona, hexafluoroacetona, éster 2,2,3,4,4-pentaclorobutílico do ácido 3-butenóico, ácido hexafluoroglutárico, hexafluoroisopropanol e cloranil, sendo os referidos compostos dadores de electrões escolhidos entre diolefinas alifáticas e cicloalifáticas, fosfinas e fosfitos e suas misturas.

27. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 25, em que o composto organoalumínico é seleccionado entre o conjunto constituído por trialquilalumínios, halogenetos de dialquilalumínio, dialogenetos de monoalquilalumínio e sesquialogenetos de alquilalumínio e suas misturas.

f l A

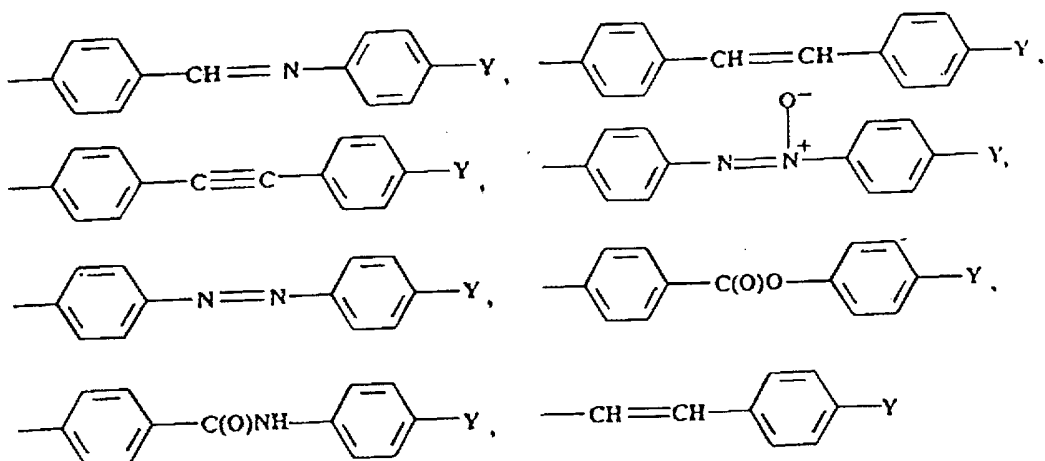
28. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 25, em que o composto de paládio metálico compreende um ião metálico de paládio ligado a um ou vários radicais seleccionados entre o conjunto constituído por ligandos monodentados, bidentados e multidentados, iónicos ou neutros e suas misturas.
29. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 28, em que o composto de paládio metálico é escolhido entre o conjunto constituído por etil-hexanoato de paládio, *trans*-PdCl₂(PPh₃)₂, bis(trifluoroacetato) de paládio (II), bis(acetilacetato) de paládio (II), 2-etil-hexanoato de paládio (II), Pd(acetato)₂(PPh₃)₂, brometo de paládio (II), cloreto de paládio (II), iodeto de paládio (II), óxido de paládio (II), tetrafluoroborato de monoacetonitrilo-tris(trifenilfosfina)-paládio (II), tetrafluoroborato de tetraquis(acetonitrilo)-paládio (II), diclorobis(acetonitrilo)-paládio (II), diclorobis(trifenilfosfina)-paládio (II), diclorobis(benzonitrilo)-paládio (II), acetilacetato de paládio, bis(acetonitrilo)-dicloreto de paládio e bis(dimetilsulfóxido)-dicloreto de paládio.
30. Mistura de reacção de acordo com uma qualquer das reivindicações 25, 26, 27, 28 e 29, em que os referidos monómeros policiclo-olefínicos são seleccionados entre os compostos representados pelas fórmulas estruturais



em que cada um dos símbolos R¹ a R⁴ representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por alquilo(C₁-C₂₀) ou arilo(C₆-C₁₂) de cadeia linear ou ramificada; ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído pelos radicais - (CH₂)_m-OH, - (CH₂)_m-C(O)-OH, - (CH₂)_m-C(O)OR'', - (CH₂)_m-OR'',

f. L. A.

$-(CH_2)_m-OC(O)OR''$, $-(CH_2)_m-C(O)R''$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$, e $-(CH_2)_mOR''$, em que o símbolo m representa independentemente um número compreendido entre 0 e 10 e o símbolo R'' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo de uma das fórmulas estruturais

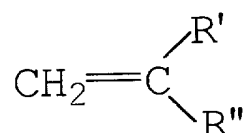


em que o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio ou um radical C_zH_{2z+1} , $C_zH_{2z+1}O$ ou $C_zH_{2z+1}OC(O)$, ou $-CN$, em que o símbolo z representa um número inteiro compreendido entre 1 e 12; os substituintes R^1 e R^2 ou R^3 e R^4 considerados em conjunto representam um grupo alquilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^1 e R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel aos quais estão ligados para formarem um grupo anidrido ou dicarboximida; em que há pelo menos um dos substituintes R^1 a R^4 que tem de ser um substituinte funcional; cada um dos símbolos R^5 , R^6 , R^7 e R^8 representa independentemente um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada, um grupo, insubstituído ou substituído por hidrocarbilo, do conjunto cicloalquilo (C_5-C_{12}), arilo (C_6-C_{40}), aralquilo (C_7-C_{15}), alquinilo (C_3-C_{20}), alcenilo (C_3-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada ou vinilo; quaisquer dos substituintes R^5 e R^6 ou R^7 e R^8 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno (C_1-C_{10}); os substituintes R^5 e R^8 considerados em conjunto com os dois átomos de carbono do anel aos quais estão ligados podem representar grupos cíclicos, saturados e insaturados, que possuam entre 4 e 12 átomos de carbono, ou um anel aromático que possua entre 6 e 17 átomos de carbono; e o símbolo n representa 0, 1, 2, 3 ou 4.

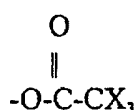
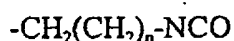
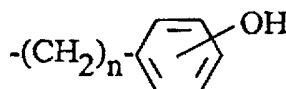
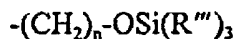
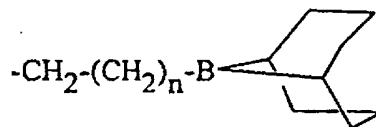
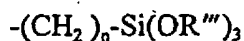
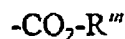
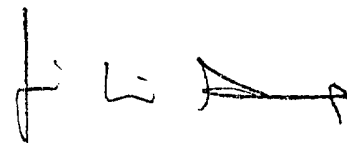
f l A

31. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 30, em que o referido monómero policiclolefinico é seleccionado entre o conjunto constituído por 5-hidroxi-2-norborneno, 5-hidroximetil-2-norborneno, 5-metoxi-2-norborneno, 5-t-butoxicarbonil-2-norborneno, 5-metoxi-carbonil-2-norborneno, 5-carboxi-2-norborneno, 5-carboxi-metil-2-norborneno, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido pentanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido fenilcinamínico; N-fenil-norborneno-dicarboximida e anidrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico; 2-norborneno, 5-fenil-2-norborneno, 5-naftil-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, vinil-norborneno, di-ciclopentadieno, di-hidro-diciclopentadieno, tetraciclododeceno, metil-tetraciclododeceno, tetraciclododecadieno, dimetil-tetraciclododeceno, etil-tetraciclododeceno, etilideno-tetraciclododeceno, fenil-tetraciclododeceno e trímeros de ciclopentadieno.

32. Mistura de reacção de acordo com uma qualquer das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29 e 31, a qual compreende também um agente de transferência de cadeia seleccionado entre os compostos representados pela fórmula estrutural:



em que cada um dos símbolos R' e R'' representa independentemente um átomo de hidrogénio ou de halogénio ou um grupo alquilo (C₁-C₄₀) de cadeia ramificada ou não ramificada, um grupo alcenilo (C₂-C₄₀) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo de uma das fórmulas seguintes:



em que o símbolo R''' representa um grupo alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo alcenilo (C_3-C_{90}) de cadeia não ramificada ou um grupo arilo (C_6-C_{15}) substituído ou insubstituído em que os referidos substituintes, se estiverem presentes, são seleccionados entre grupos de cadeia ramificada ou não ramificada alquilo ou haloalquilo (C_1-C_{10}) e átomos de halogénio, o símbolo X representa um átomo de cloro, flúor, bromo ou iodo e o símbolo n' representa um número entre 0 e 20.

33. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 32, em que o referido agente de transferência de cadeia é um composto seleccionado entre o conjunto constituído por α -olefinas que possuam entre 2 e 30 átomos de carbono, isobutileno, 1,7-octadieno e 1,6-octadieno.
34. Mistura de reacção de acordo com a reivindicação 33, em que o referido agente de transferência de cadeia é seleccionado entre o conjunto constituído por etileno, propileno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-deceno e 1-dodeceno.
35. Processo para a polimerização de um polímero policíclico de adição constituído essencialmente por unidades repetitivas de uma ou várias policicloolefinas funcionalmente substituídas,

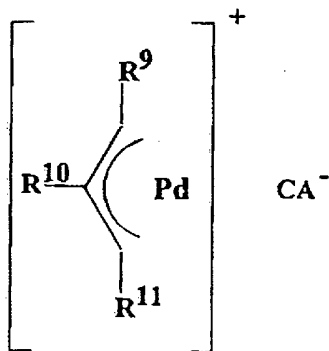
f. l. A

tal como definido na reivindicação 1, por si sós ou em combinação com uma ou várias policicloolefinas substituídas com radicais hidrocarbilo, em que há uma proporção superior (% mol/peso) de unidades repetitivas funcionais incorporadas no referido polímero que são polimerizadas a partir do endoisómero em vez do exoisómero, consistindo tal processo em polimerizar um ou vários monómeros policicloolefínicos funcionalmente substituídos, facultativamente em combinação com um ou vários monómeros policicloolefínicos substituídos com hidrocarbilo, em que a parte principal das referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas na referida mistura de reacção está presente sob a forma endoisomérica na presença de um sistema catalítico de um só componente seleccionado entre compostos de fórmula geral:



em que o símbolo L representa um ligando que possui uma, duas ou três ligações π ; o símbolo X representa um ligando que possui uma ligação σ e entre 0 e 3 ligações π ; o símbolo n representa 0, 1 ou 2 e o símbolo m representa 0 ou 1, e em que n e m não podem ser os dois simultaneamente iguais a 0, e se for n igual a 0, então é a igual a 2 e se for m igual a 1, então é a igual a 1; e o símbolo CA representa um anião simétrico fracamente coordenante; na presença de um solvente orgânico.

36. Processo de acordo com a reivindicação 35, em que o catalisador de um só componente é representado pela fórmula estrutural:



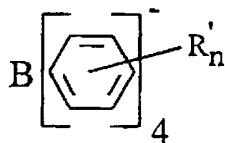
f L A

em que cada um dos símbolos R^9 , R^{10} e R^{11} representa independentemente um átomo de hidrogénio ou cloro ou um grupo de cadeia ramificada ou não ramificada alquilo (C_1-C_5), arilo (C_6-C_{14}), aralquilo (C_7-C_{10}), $-COOR^{13}$, $-(CH_2)_nOR^{13}$ ou um grupo cicloalifático (C_5-C_6), em que o símbolo R^{13} representa um grupo alquilo (C_1-C_5), o símbolo n representa um número compreendido entre 1 e 5, quaisquer dois dos substituintes R^9 , R^{10} e R^{11} podem estar ligados conjuntamente para formarem um anel heterocíclico ou carbocíclico (C_5-C_{20}) e em que o símbolo CA representa um anião simétrico fracamente coordenante.

37. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 35 ou 36, em que o substituinte L é seleccionado entre o conjunto constituído por monoolefinas (C_2-C_{12}), diolefinas cíclicas e lineares (C_4-C_{12}) e compostos aromáticos (C_6-C_{20}).
38. Processo de acordo com a reivindicação 37, em que o substituinte L é seleccionado entre o conjunto constituído por 2,3-dimetil-2-butenos, ciclooctadieno, norbornadieno e dibenzo-COD.
39. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 35 a 36, em que o substituintes X é seleccionado entre o conjunto constituído por grupos alquilo (C_1-C_{10}) de cadeia linear ou ramificada, grupos alcenilo (C_3-C_{20}) não cíclicos, monocíclicos ou policíclicos insubstituídos ou substituídos, em que os referidos substituintes são seleccionados entre o conjunto constituído por átomos de halogénio ou grupos ariloxi (C_6-C_{15}) ou alcoxi (C_1-C_{20}) de cadeia linear ou ramificada.
40. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 35 ou 36, em que o referido anião simétrico fracamente coordenante é escolhido entre o conjunto constituído por BF_4^- , PF_6^- , $AlF_3O_3SCF_3^-$, SbF_6^- , $SbF_5SO_3F^-$, AsF_6^- , trifluoroacetato ($CF_3CO_2^-$), perfluoropropionato ($C_2F_5CO_2^-$), perfluorobutirato ($CF_3CF_2CF_2CO_2^-$), perclorato

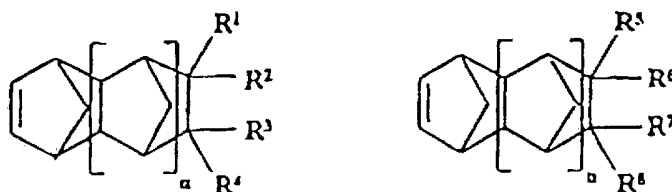
f l A

($\text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$), p-tolueno-sulfonato ($\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) e os tetrafenil-boratos representados pela fórmula estrutural:

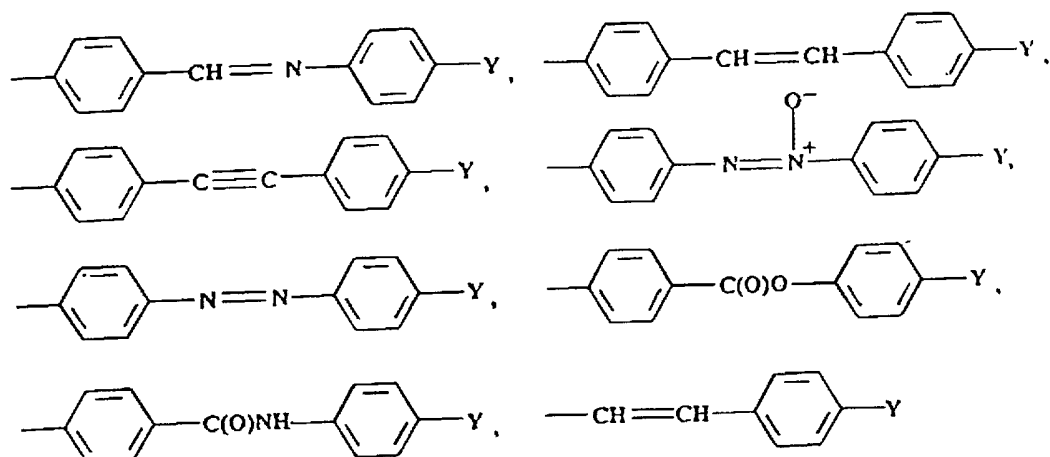


em que o símbolo R' representa independentemente um átomo de hidrogénio ou flúor ou um grupo trifluorometilo e o símbolo n representa um número compreendido entre 1 e 5.

41. Processo de acordo com a reivindicação 40, em que as referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas e as referidas policicloolefinas substituídas com radicais hidrocarbilo são representadas pelas fórmula estruturais:



em que cada um dos símbolos R^1 a R^4 representa independentemente um átomo de hidrogénio; um grupo hidrocarbilo seleccionado entre o conjunto constituído por alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) ou arilo ($\text{C}_6\text{-C}_{12}$) de cadeia linear ou ramificada; ou um substituinte funcional seleccionado entre o conjunto constituído pelos radicais $-(\text{CH}_2)_m\text{-OH}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-C(O)-OH}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-C(O)OR''}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-OR''}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-OC(O)OR''}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-C(O)R''}$, $-(\text{CH}_2)_m\text{-O-(CH}_2)_m\text{-OH}$, e $-(\text{CH}_2)_m\text{OR''}$, em que o símbolo m representa independentemente um número compreendido entre 0 e 10 e o símbolo R'' representa um grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{10}$) de cadeia linear ou ramificada ou um grupo de uma das fórmulas estruturais

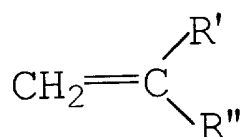


em que o símbolo Y representa um átomo de hidrogénio ou um radical C_zH_{2z+1} , $C_zH_{2z+1}O$ ou $C_zH_{2z+1}OC(O)$, ou $-CN$, em que o símbolo z representa um número inteiro compreendido entre 1 e 12; os substituintes R^1 e R^2 podem ser considerados em conjunto para formarem um grupo alquilideno (C_1-C_{10}), os substituintes R^1 e R^4 podem ser considerados em conjunto com os átomos de carbono do anel aos quais estão ligados para formarem um grupo anidrido ou dicarboxiimida e em que há pelo menos um dos substituintes R^1 e R^4 que tem de ser um substituinte funcional.

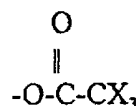
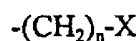
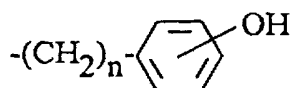
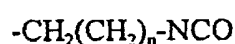
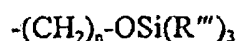
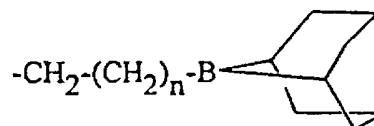
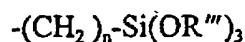
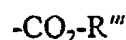
42. Processo de acordo com a reivindicação 41, em que as referidas policicloolefinas funcionalmente substituídas e substituídas com radicais hidrocarbilo são seleccionadas entre o conjunto constituído por 5-hidroxi-2-norborneno, 5-hidroximetil-2-norborneno, 5-metoxi-2-norborneno, 5-t-butoxicarbonil-2-norborneno, 5-metoxi-carbonil-2-norborneno, 5-carboxi-2-norborneno, 5-carboxi-metil-2-norborneno, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido decanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido octanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido pentanóico, éster 5-norborneno-2-metanólico do ácido fenilcinamínico; N-fenil-norborneno-dicarboximida e anidrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico; 2-norborneno, 5-fenil-2-norborneno, 5-naftil-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, vinil-norborneno, dicitlopentadieno, di-hidro-dicitlopentadieno, tetraciclododeceno, metil-tetraciclododeceno, tetraciclododecadieno, dimetil-tetraciclododeceno,

etil-tetraciclododeceno, etilideno tetraciclododeceno, fenil-tetraciclododeceno e trímeros de ciclopentadieno.

43. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 35, 36 e 41, em que o referido processo é também realizado na presença de um agente de transferência de cadeia seleccionado entre os compostos representados pela fórmula estrutural:



em que cada um dos símbolos R' e R'' representa independentemente um átomo de hidrogénio ou de halogénio ou um grupo alquilo (C₁-C₄₀) de cadeia ramificada ou não ramificada, um grupo alcenilo (C₂-C₄₀) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo de uma das fórmulas gerais:



em que o símbolo R''' representa um grupo alquilo (C₁-C₁₀) de cadeia ramificada ou não ramificada ou um grupo alcenilo (C₃-C₉₀) de cadeia não ramificada ou um grupo arilo (C₆-C₁₅) substituído ou insubstituído em que os referidos substituintes, se estiverem presentes, são seleccionados entre grupos de cadeia ramificada ou não ramificada alquilo ou haloalquilo (C₁-C₁₀) e átomos de

halogénio, o símbolo X representa um átomo de cloro, flúor, bromo ou iodo e o símbolo n' representa um número entre 0 e 20.

44. Processo de acordo com a reivindicação 43, em que o referido agente de transferência de cadeia é um composto seleccionado entre o conjunto constituído por α -olefinas que possuam entre 2 e 30 átomos de carbono, isobutileno, 1,7-octadieno e 1,6-octadieno.
45. Processo de acordo com a reivindicação 44, em que o referido agente de transferência de cadeia é seleccionado entre o conjunto constituído por etileno, propileno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-deceno e 1-dodeceno.
46. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que há pelo menos um dos substituintes R^1 a R^4 que é seleccionado entre os substituintes de fórmula geral $-(CH_2)_m-C(O)OR''$.
47. Polímero de acordo com a reivindicação 46, em que o símbolo R^4 representa um grupo terc-butoxi-carbonilo e cada um dos símbolos R^1 a R^3 representa um átomo de hidrogénio.

Lisboa, 27 de Setembro de 2000

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

Handwritten signature