(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 805 289**

(51) Int. CI.:

C08G 61/08 (2006.01)
C08F 32/02 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)
C08L 45/00 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2012 PCT/US2012/042850**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12174502**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2012 E 12801260 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 2721106**

(54) Título: **Promotores de la adherencia y modificadores de la gelificación para composiciones de metátesis de olefinas**

(30) Prioridad:

17.06.2011 US 201161498528 P
01.06.2012 US 201261654744 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2021

(73) Titular/es:

MATERIA, INC. (100.0%)
60 North San Gabriel Boulevard
Pasadena, CA 91107, US

(72) Inventor/es:

WANG, LI-SHENG;
STEPHEN, ANTHONY, R.;
BOOTHE, PAUL, W.;
SCHULZE, TESSA;
GIARDELLO, MICHAEL, A.;
TRIMMER, MARK, S.;
CRUCE, CHRISTOPHER, J.;
MOTAMEDI, FARSHAD, J. y
EDGECOMBE, BRIAN

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

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

DESCRIPCIÓN

Promotores de la adherencia y modificadores de la gelificación para composiciones de metátesis de olefinas

Solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos Núm. 61/498.528, presentada el 17 de junio de 2011 y de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos Núm. 61/654.744, presentada el 1 de junio de 2012.

Campo técnico

La presente invención se refiere a métodos y composiciones para mejorar la adherencia de composiciones de metátesis de olefinas a materiales sustrato, y para catalizar y controlar reacciones de metátesis de olefinas. Más particularmente, la invención se refiere a métodos y composiciones para mejorar la adherencia de composiciones de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) a materiales sustrato, y para catalizar y controlar reacciones de ROMP y a la fabricación de artículos de polímeros a ROMP. Los productos poliméricos producidos a través de las reacciones de metátesis de la invención se pueden utilizar para una amplia gama de materiales y aplicaciones de materiales compuestos. La invención tiene utilidad en los campos de catálisis, síntesis orgánica y química y fabricación de polímeros y materiales.

Antecedentes

Los materiales compuestos de matrices poliméricas ofrecen combinaciones únicas de propiedades y son útiles en una amplia gama de aplicaciones. Tales materiales compuestos se pueden fabricar utilizando materiales de matrices poliméricas termoendurecibles o termoplásticas con una variedad de cargas o refuerzos particulados o fibrosos. En general, es ventajoso tener una fuerte adherencia entre el material de matriz polimérica y las superficies de los diversos sustratos particulados o fibrosos y existe una considerable técnica relacionada con los acabados de sustratos y otros tratamientos para optimizar la adherencia a las matrices poliméricas. Por ejemplo, en la producción de materiales compuestos reforzados con fibra larga, la mejora de la adherencia entre la matriz polimérica y el refuerzo de fibra conduce a un mayor rendimiento del material. La buena adherencia es particularmente importante cuando es probable que ocurran fallos por deslaminación u otros modos de fallo de la adherencia.

Como se describe en, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.840.238, 6.310.121 y 6.525.125 Los polímeros generados por los procesos de metátesis de olefinas son atractivos como materiales compuestos de matrices. Tienen un uso particularmente beneficioso los polímeros generados por la ROMP de olefinas cíclicas. La baja viscosidad de las formulaciones de resinas de olefinas cíclicas y la capacidad para controlar la cinética de ROMP(p. ej., las Patentes de Estados Unidos Núm. 4.708.969 y 5.939.504) facilitan el procesamiento y la fabricación de compuestos, y la resistencia a la corrosión y la alta tenacidad de los polímeros ROMP conducen a una buena durabilidad de los compuestos. Además, ciertas propiedades de los polímeros ROMP, por ejemplo, resistencia mecánica y rigidez, temperatura de distorsión térmica y resistencia a los disolventes, se pueden mejorar adicionalmente mediante el entrecruzamiento inducido mediante tratamiento térmico (p. ej., Patente de Estados Unidos Núm. 4.902.560) o químicamente mediante la adición de peróxidos (p. ej., Patente de Estados Unidos Núm. 5.728.785).

Las formulaciones de resinas ROMP comercialmente importantes se basan generalmente en olefinas cíclicas fácilmente asequibles y de bajo coste, tales como diciclopentadieno (DCPD), norbornenos, ciclooctadieno (COD) y diversos cicloalquenos. Sin embargo, en contraste con los sistemas tradicionales de resinas (p. ej., resinas epoxídicas, de acrilato, de uretano y de poliéster) basadas en químicas de grupos funcionales polares, estas resinas ROMP no polares tienen una escasa adherencia intrínseca a las superficies relativamente polares de las cargas y refuerzos de carbón, vidrio o minerales comunes. La adición de diversos silanos a tales formulaciones de resina para mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de los polímeros ROMP se describe en las Patentes de Estados Unidos Núm. 5.840.238, 6.001.909 y 7.339.006. Sin embargo, muchos silanos comerciales ampliamente utilizados no proporcionan propiedades óptimas con los polímeros ROMP, y las mayores mejoras solo se obtienen cuando los silanos comprenden grupos con alta actividad de metátesis (la reactividad relativa de varios grupos activos de metátesis se describe en J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 11360-11370).

Los polímeros generados por ROMP son particularmente adecuados para la fundición de piezas moldeadas y la infusión de materiales compuestos de resina-vidrio y resina-madera, como ejemplos no limitantes. De acuerdo con un procedimiento del método, el monómero de olefina cíclico se mezcla con aditivos y cargas apropiados, y a continuación, se mezcla con un catalizador de metátesis de olefinas. La mezcla de resina inicial es típicamente un líquido de baja viscosidad, lo que permite una amplia gama de técnicas de infusión y fundición de resina. A medida que avanza la polimerización, la resina en primer lugar se "gelifica" (aumenta la viscosidad de manera que ya no fluye libremente) y a continuación se "cura" a medida que la resina alcanza el pico de conversión de monómero. La

cinética de la velocidad de gelificación y curado de las polimerizaciones de metátesis de olefinas depende del monómero, el catalizador y la temperatura.

Cuando se fabrican artículos utilizando polimerización de metátesis de olefinas, cualquier vertido o infusión de resina catalizada se debe completar antes de que la viscosidad de la resina aumente hasta el punto de que la resina ya no fluya para cargar el molde en las condiciones de fabricación. El vertido o la infusión de resina altamente viscosa (pre-gelificada) o gelificada puede conducir a la inclusión de aire atrapado o producir otros defectos o condiciones que disminuyan las propiedades mecánicas o la apariencia visual de la pieza fabricada. Por lo tanto, sería deseable controlar el procedimiento de formación del gel, en particular para retrasar el inicio del aumento de la viscosidad y el inicio de la gelificación de la resina y los estados de curado, mediante el uso de un agente de modificación del gel. Una vez que se completa el vertido o la infusión, sería más ventajoso que el inicio de la polimerización comience dentro de un tiempo razonable después de que se cargue el molde, y que prosiga a una velocidad de curado deseable.

El tiempo durante el cual la mezcla líquida de monómero/catalizador se puede trabajar después de mezclar el monómero y el catalizador se denomina "vida útil" de la mezcla de reacción de polimerización. La capacidad para controlar la "vida útil" se vuelve aún más importante para el moldeo de piezas grandes y para lograr una infusión sin defectos de materiales porosos. Sería particularmente útil poder controlar el procedimiento de formación del gel, especialmente el inicio del estado de gelificación, de las reacciones ROMP catalizadas cuando se van a producir piezas tan grandes, o cuando se reducen o eliminan los defectos que surgen del aumento de viscosidad.

Se han descrito ciertos tipos limitados de agentes de modificación de la gelificación para polimerizaciones de metátesis de olefinas. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Núm. 5.939.504 describe el uso de fosfinas, piridinas y otras bases de Lewis como modificadores de la gelificación. Si bien es útil, el efecto de tales modificadores de la gelificación en las reacciones ROMP puede ser difícil de controlar, particularmente cuando se desean cambios relativamente pequeños en el inicio de la polimerización. Por ejemplo, si bien la adición de pequeñas cantidades de tributilfosfina, un aditivo comercialmente atractivo debido a su bajo coste, puede no producir un cambio notable en la vida útil, la adición de una cantidad ligeramente mayor puede exceder el efecto deseado al crear un retraso significativamente más largo de lo deseado en el inicio de polimerización. Desde una perspectiva práctica, la incapacidad para controlar finamente el procedimiento de formación de gel hace que estos modificadores de la gelificación sean menos útiles en la fabricación de artículos de dimensiones grandes o variables. Ciertos modificadores de la gelificación, tales como las fosfinas, también se oxidan bastante rápido en la resina, lo que disminuye la capacidad del modificador para prolongar la vida útil. Las composiciones de resina que dependen de compuestos de fosfina para la modificación del gel, por lo tanto, no se pueden almacenar durante un período de tiempo apreciable sin reformulación con un aditivo de modificación de la gelificación de nueva aportación.

Si bien actúan como activadores en algunos sistemas (p. ej., Patentes de Estados Unidos Núm. 4.380.617 y 4.049.616), generalmente se considera que los compuestos que contienen oxígeno activo, incluidos los hidroperóxidos, tienen un impacto negativo sobre el funcionamiento del catalizador de metátesis. Las olefinas destinadas a utilizarse en reacciones de metátesis a menudo se tratan químicamente (p. ej., Patente de Estados Unidos Núm. 5.378.783) o pretratan con un adsorbente tal como alúmina o zeolitas (p. ej., Patentes de Estados Unidos Núm. 7.700.698; 4.943.397; y 4.584.425) para reducir la concentración de impurezas que contienen oxígeno, tales como hidroperóxidos. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Núm. 4.584.425 muestra que los compuestos hidroperóxido tienen un impacto negativo significativo en la ROMP de DCPD con un catalizador de metátesis de tungsteno de dos partes y la Patente de Estados Unidos Núm. 7.576.227 ilustra que es ventajoso eliminar los hidroperóxidos y otros venenos del catalizador para mejorar la tasa de recambio de la metátesis cruzada cuando se utilizan catalizadores de rutenio alquilideno.

Se han sugerido aditivos hidroperóxido como iniciadores de entrecruzamiento de radicales después de la polimerización para polímeros ROMP (p. ej., Patentes de Estados Unidos Núm. 7.025.851 y 7.476.716). Sin embargo, la Patente de Estados Unidos Núm. 5.728.785 muestra específicamente que ROMP de diciclopentadieno falla en presencia de 1% en peso (respecto al diciclopentadieno) de peróxido de *terc*-butilo, un nivel típicamente útil para efectuar el entrecruzamiento posterior a la polimerización. Otras ilustran que los aditivos utilizados en las formulaciones de ROMP no deben contener funcionalidades hidroperóxido, para evitar interacciones adversas con los catalizadores de metátesis (p. ej., Patentes de Estados Unidos Núm. 6.323.296 y 6.890.650).

A pesar de los avances logrados en la técnica, particularmente en las propiedades de los polímeros de metátesis de olefinas y sus aplicaciones asociadas, existe por lo tanto una necesidad continua de mejoras adicionales en una serie de áreas, incluida la adherencia de composiciones de metátesis de olefinas, en particular, composiciones de ROMP, a materiales sustrato, especialmente la amplia variedad de materiales sustrato existentes que se han utilizado con sistemas de resina tradicionales, y el uso de ciertos modificadores de la gelificación para controlar el procedimiento de formación de gel de las composiciones de ROMP de polimerización.

Compendio de la invención

La invención se refiere a la resolución de una o más de los problemas mencionados anteriormente y se refiere al uso de un promotor de la adherencia en una composición de resina, tal como una composición de ROMP, o como un pretratamiento de material sustrato para proporcionar mejoras útiles en la adherencia de un composición catalizada por metátesis al material sustrato, y al uso de un modificador de la gelificación de hidroperóxido en una composición de ROMP para proporcionar mejoras útiles en la capacidad para controlar una reacción de ROMP. Más particularmente, los autores de la presente invención han descubierto que la adición de un promotor de la adherencia según la invención a una composición de resina, particularmente una composición de ROMP, permite mejoras en la adherencia de la composición polimerizada (resina) al material sustrato, sin afectar negativamente a las propiedades mecánicas de la resina polimerizada. Alternativamente, un material sustrato puede tratarse previamente con un promotor de la adherencia de acuerdo con la invención para mejorar la adherencia de la composición polimerizada (resina) al material sustrato, sin afectar negativamente a las propiedades mecánicas de la resina polimerizada. Además, los autores de la presente invención han descubierto que la adición de un hidroperóxido a la mezcla de reacción de una composición de ROMP permite un control superior sobre la gelificación de la resina y el procedimiento de formación de curado, sin afectar negativamente a las propiedades mecánicas del material ROMP polimerizado. Además, el efecto de modificación de la gelificación de los hidroperóxidos es notablemente estable en la resina en comparación con otros agentes de modificación de la gelificación conocidos en la técnica.

La presente invención se refiere a un método para mejorar la adherencia de una composición de resina a un material sustrato, que comprende: combinar un promotor de la adherencia, una olefina cíclica y un catalizador de metátesis de olefinas para formar la composición de resina, poner en contacto la composición de resina con el material sustrato seleccionado entre material de vidrio y carbono adecuado para su uso con la resina epoxídica y metacrilato, y someter la composición de resina a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis de olefinas de la olefina cíclica, en donde el promotor de la adherencia contiene al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato y un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa, en donde la olefina cíclica se selecciona entre diciclopentadieno, triciclopentadieno y oligómeros de ciclopentadieno, tetraciclododeceno, norborneno y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C2-C12 de orden superior; en donde el al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato se selecciona entre diisocianato de difenilmetano MDI que incluye cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; MDI polimérico; prepolímero de MDI; carbodiimida líquida modificada 4,4'-MDI; en donde el al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa se selecciona entre 5-norborneno-2-metanol (NB-MeOH), biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo (HENB) y alcohol alílico; y en donde la concentración del promotor de la adherencia es de 0,5 a 4,0 phr, que se refiere al peso del promotor de la adherencia por cien gramos de resina base. En una realización, la invención proporciona un método para mejorar la adherencia de una reacción de metátesis de olefinas, por ejemplo, una reacción de ROMP, de una olefina cíclica catalizada por un catalizador de metátesis de olefinas (p. ej., un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas) a un material sustrato, en el que un promotor de la adherencia se combina con una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefinas (p. ej., un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas) y un material sustrato formando así una composición de resina con propiedades mecánicas mejoradas. En otra realización, la invención proporciona un método para mejorar la adherencia de una reacción de metátesis de olefinas, por ejemplo, una reacción de ROMP, de una olefina cíclica catalizada por un catalizador de metátesis de olefinas (p. ej., un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas) a un material sustrato, tal como, por ejemplo, un material sustrato de vidrio, en el que un promotor de la adherencia se combina con una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefinas (p. ej., un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas) y un material sustrato, tal como, por ejemplo, un material sustrato de vidrio, formando así un material compuesto de sustrato de resina con propiedades mejoradas. La descripción se refiere adicionalmente a una composición de ROMP de una olefina cíclica, que puede estar funcionalizada o no funcionalizada y puede estar sustituida o no, un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas, un modificador de la gelificación de hidroperóxido y un promotor de la adherencia. Las composiciones de ROMP de la invención son fáciles de manejar y utilizar y, cuando se combinan con un material sustrato y se curan, forman materiales compuestos de sustrato de resina con propiedades mejoradas. El promotor de la adherencia según la invención, comentado más abajo, generalmente está formado de un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato. En la composición de ROMP está presente un compuesto de metátesis activa que contiene al menos un heteroátomo. La composición de resina se somete a continuación a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis de olefinas de la olefina cíclica en presencia del catalizador de metátesis de olefinas, el promotor de la adherencia y el material sustrato. La composición de resina también se puede poner en contacto con un material sustrato, en lugar de, o además del material sustrato añadido a la composición de resina, y a continuación se puede someter a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis de olefinas de la olefina cíclica en presencia del catalizador de metátesis de olefinas, el promotor de la adherencia y el material sustrato adicional opcional y/o en contacto con el material sustrato.

La presente invención se refiere a una composición de resina que comprende una olefina cíclica, en donde la olefina cíclica se selecciona entre diciclopentadieno, triciclopentadieno y oligómeros de orden superior de ciclopentadieno, tetraciclododeceno, norborneno y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C2-C12; un catalizador de metátesis de olefinas; y un promotor de la adherencia que contiene al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos

isocianato y un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa, en donde el al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato se selecciona entre diisocianato de difenilmetano MDI que incluye cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; MDI polimérico; prepolímero de MDI; 4,4'-MDI modificado con carbodiimida líquida, y en donde el al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa se selecciona entre 5-norborneno-2-metanol (NB-MeOH), biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo (HENB) y alcohol alílico; y en donde la concentración del promotor de la adherencia es de 0,5 a 4 phr, que se refiere al peso del promotor de la adherencia por cien gramos de resina base. La invención se refiere adicionalmente a una composición de resina, por ejemplo, una composición de ROMP, de una olefina cíclica, que puede estar funcionalizada o no funcionalizada y puede estar sustituida o no sustituida, un catalizador de metátesis de olefinas, un promotor de la adherencia y un material sustrato, tal como, por ejemplo, un material sustrato de vidrio. En general, el promotor de la adherencia comprende un compuesto con al menos dos grupos isocianato. El promotor de la adherencia debe estar presente en una cantidad eficaz para aumentar la adherencia de la composición de resina a un material sustrato cuando la composición de resina se somete a condiciones de catálisis de metátesis en presencia del material sustrato. El promotor de la adherencia también puede comprender una mezcla de compuestos, en donde cada compuesto contiene al menos dos isocianatos. En otra realización, el promotor de la adherencia contiene al menos dos isocianatos y contiene un grupo activo de metátesis de olefinas. De acuerdo con la invención, el promotor de la adherencia también contiene un compuesto que comprende un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa.

La adición del promotor de la adherencia de la invención proporciona mejoras beneficiosas en la adherencia de una composición de metátesis de olefinas (p. ej., ROMP) al material sustrato, tal como, por ejemplo, un material sustrato de vidrio, en comparación con una composición de resina que es el la misma con la excepción de que no está incluido el promotor de la adherencia de la invención.

En otra realización, la descripción proporciona un método para modificar el inicio de una reacción de ROMP de una olefina cíclica catalizada por un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas, en el que un modificador de la gelificación de hidroperóxido se combina con una olefina cíclica y un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas, formando así una composición de ROMP. La composición de ROMP se somete a continuación a condiciones eficaces para promover una reacción de ROMP de la olefina cíclica en presencia del catalizador de metátesis de olefinas cíclicas y el modificador de la gelificación de hidroperóxido añadido.

La descripción se refiere adicionalmente a una composición de ROMP de una olefina cíclica, que puede estar funcionalizada o no funcionalizada y puede estar sustituida o no sustituida, un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas y un modificador de la gelificación de hidroperóxido. La invención también se refiere a una composición que comprende una olefina cíclica, que puede estar funcionalizada o no funcionalizada y puede estar sustituida o no, un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas, un modificador de la gelificación de hidroperóxido y un promotor de la adherencia de la invención.

En general, el modificador de la gelificación de hidroperóxido se añade en una cantidad eficaz para aumentar el tiempo de gelificación de una reacción de ROMP de la olefina cíclica catalizada por el catalizador de metátesis de olefinas cíclicas en presencia del hidroperóxido añadido en comparación con una reacción de ROMP de la misma olefina cíclica catalizada por el mismo catalizador de metátesis de olefinas cíclicas en ausencia del hidroperóxido añadido.

Si bien la invención es particularmente beneficiosa para las reacciones de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), también puede encontrar uso combinada con otras reacciones de metátesis, tales como una reacción de metátesis cruzada de apertura de anillo, una reacción de metátesis cruzada, una reacción de autometátesis, una reacción de etenólisis, una reacción de alquenólisis o una reacción de polimerización de metátesis de dieno acíclico, así como combinaciones de tales reacciones de metátesis.

Estos y otros aspectos de la invención serán evidentes para el experto en la técnica a la luz de la siguiente descripción detallada y ejemplos.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 representa el efecto del hidroperóxido de cumilo (CHP) sobre el tiempo de exotermia como se describe en los Ejemplos.
La FIG. 2 representa el perfil de viscosidad para ROMP de la resina DCPD modificada con CHP como se describe en los Ejemplos.

Descripción detallada de la invención

Terminología y definiciones

A menos que se indique lo contrario, la invención no se limita a reactivos, sustituyentes, catalizadores, condiciones de reacción o similares específicos, ya que estos pueden variar. También se debe entender que la terminología utilizada en la presente memoria tiene el propósito de describir únicamente realizaciones concretas y no se debe interpretar como si fuera limitante.

Como se emplea en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno", “una”, “el” y "la" incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Así, por ejemplo, la referencia a "una α-olefina" incluye una sola α-olefina, así como una combinación o mezcla de dos o más α-olefinas, la referencia a "un sustituyente" abarca un único sustituyente, así como dos o más sustituyentes y similares.

Como se emplea en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, se pretende que los términos "por ejemplo", "tal como" o "incluyendo" introduzcan ejemplos que aclaren adicionalmente el tema general. A menos que se especifique lo contrario, estos ejemplos se proporcionan solo como una ayuda para comprender la invención, y no se pretende que sean limitantes de ninguna manera.

En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a una serie de términos, que se definirán con los siguientes significados:

El término "alquilo" como se emplea en la presente memoria se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado lineal, ramificado o cíclico, que contiene típicamente, aunque no necesariamente, de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, *t*-butilo, octilo, decilo y similares, así como grupos cicloalquilo tales como ciclopentilo, ciclohexilo y similares. Generalmente, aunque de nuevo no necesariamente, los grupos alquilo en la presente memoria contienen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término "alquilo inferior" se refiere a un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, y el término específico "cicloalquilo" se refiere a un grupo alquilo cíclico, que tiene típicamente de 4 a 8, preferiblemente de 5 a 7 átomos de carbono. El término "alquilo sustituido" se refiere a alquilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "alquilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquilo" se refieren a alquilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. Si no se indica lo contrario, los términos "alquilo" y "alquilo inferior" incluyen alquilo lineal, ramificado, cíclico, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomos y alquilo inferior, respectivamente.

El término "alquileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico difuncional, donde "alquilo" se define como antes.

El término "alquenilo", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un grupo hidrocarbonado lineal, ramificado o cíclico de 2 a aproximadamente 24 átomos de carbono que contiene al menos un doble enlace, tal como etenilo, n-propenilo, isopropenilo, *n*-butenilo, isobutenilo, octenilo, decenilo, tetradecenilo, hexadecenilo, eicosenilo, tetracosenilo y similares. Los grupos alquenilo preferidos en la presente memoria contienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término "alquenilo inferior" se refiere a un grupo alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono, y el término específico "cicloalquenilo" se refiere a un grupo alquenilo cíclico, que preferiblemente tiene de 5 a 8 átomos de carbono. El término "alquenilo sustituido" se refiere a alquenilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "alquenilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquenilo" se refieren a alquenilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. Si no se indica lo contrario, los términos "alquenilo" y "alquenilo inferior" incluyen alquenilo y alquenilo inferior, lineal, ramificado, cíclico, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomos, respectivamente.

El término "alquenileno" como se emplea en la presente memoria se refiere a un grupo alquenilo difuncional lineal, ramificado o cíclico, donde "alquenilo" se define como antes.

El término "alquinilo" como se emplea en la presente memoria se refiere a un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado de 2 a aproximadamente 24 átomos de carbono que contiene al menos un triple enlace, tal como etinilo, *n*-propinilo, y similares. Los grupos alquinilo preferidos en la presente memoria contienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. El término "alquinilo inferior" se refiere a un grupo alquinilo de 2 a 6 átomos de carbono. El término "alquinilo sustituido" se refiere a alquinilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "alquinilo que contiene heteroátomos" y "heteroalquinilo" se refieren a alquinilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. Si no se indica lo contrario, los términos "alquinilo" y "alquinilo inferior" incluyen alquinilo lineal, ramificado, no sustituido, sustituido y/o que contiene heteroátomos y alquinilo inferior, respectivamente.

El término "alcoxi" como se emplea en la presente memoria se refiere a un grupo alquilo unido a través de una sola conexión éter terminal; es decir, un grupo "alcoxi" se puede representar como -O-alquilo donde alquilo se define como antes. Un grupo "alcoxi inferior" se refiere a un grupo alcoxi que contiene de 1 a 6 átomos de carbono. Análogamente, "alqueniloxi" y "alquenil(inferior)oxi" se refieren respectivamente a un grupo alquenilo y alquenilo

inferior unidos a través de una sola conexión éter terminal, y "alquiniloxi" y "alquinil(inferior)oxi" se refieren respectivamente a un grupo alquinilo y alquinilo inferior unido a través de una sola conexión éter terminal.

El término "arilo", como se emplea en la presente memoria, y a menos que se especifique lo contrario, se refiere a un sustituyente aromático que contiene un solo anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que están fusionados, conectados directamente o conectados indirectamente (de modo que los diferentes anillos aromáticos están conectados a un grupo común tal como un radical metileno o etileno). Los grupos arilo preferidos contienen de 5 a 24 átomos de carbono, y los grupos arilo particularmente preferidos contienen de 5 a 14 átomos de carbono. Los grupos arilo ejemplares contienen un anillo aromático o dos anillos aromáticos fusionados o conectados, por ejemplo, fenilo, naftilo, bifenilo, difeniléter, difenilamina, benzofenona y similares. "Arilo sustituido" se refiere a un radical arilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "arilo que contiene heteroátomos" y "heteroarilo" se refieren a sustituyentes arilo en los que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo, como se describirá con más detalle más abajo.

El término "ariloxi" como se emplea en la presente memoria se refiere a un grupo arilo unido a través de una sola conexión éter terminal, en donde "arilo" se define como antes. Un grupo "ariloxi" se puede representar como -O-arilo donde arilo se define como antes. Los grupos ariloxi preferidos contienen de 5 a 24 átomos de carbono, y los grupos ariloxi particularmente preferidos contienen de 5 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos ariloxi incluyen, sin limitación, fenoxi, o-halo-fenoxi, m-halo-fenoxi, p-halo-fenoxi, o-metoxi-fenoxi, m-metoxi-fenoxi, p-metoxi-fenoxi, 2,4-dimetoxi-fenoxi, 3,4,5-trimetoxi-fenoxi y similares.

El término "alcarilo" se refiere a un grupo arilo con un sustituyente alquilo, y el término "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo con un sustituyente arilo, en donde "arilo" y "alquilo" se definen como antes. Los grupos alcarilo y aralquilo preferidos contienen de 6 a 24 átomos de carbono, y los grupos alcarilo y aralquilo particularmente preferidos contienen de 6 a 16 átomos de carbono. Los grupos alcarilo incluyen, por ejemplo, p-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, p-ciclohexilfenilo, 2,7-dimetilnaftilo, 7-ciclooctilnaftilo, 3-etil-ciclopenta-1,4-dieno, y similares. Los ejemplos de grupos aralquilo incluyen, sin limitación, bencilo, 2-fenil-etilo, 3-fenil-propilo, 4-fenil-butilo, 5-fenil-pentilo, 4-fenilciclohexilo, 4-bencilciclohexilo, 4-fenilciclohexilmetilo, 4-bencilciclohexilmetilo, y similares. Los términos "alcariloxi" y "aralquiloxi" se refieren a sustituyentes de la fórmula -OR en donde R es alcarilo o aralquilo, respectivamente, como se acaba de definir.

El término "acilo" se refiere a sustituyentes que tienen la fórmula -(CO)-alquilo, -(CO)-arilo, o -(CO)-aralquilo, y el término "aciloxi" se refiere a sustituyentes que tienen la fórmula -O(CO)-alquilo, -O(CO)-arilo u -O(CO)-aralquilo, en donde "alquilo", "arilo" y "aralquilo" se definen como antes. Además, el término "acilo" también se refiere a sustituyentes que tienen la fórmula -(CO)-alcarilo, -(CO)-alquenilo, o -(CO)-alquinilo y el término "aciloxi" también se refiere a sustituyentes que tienen la fórmula -O(CO)-alcarilo, -O(CO)-alquenilo u -O(CO)-alquinilo en donde "alcarilo", "alquenilo" y "alquinilo" se definen como antes.

Los términos "cíclico" y "anillo" se refieren a grupos alicíclicos o aromáticos que pueden estar o no sustituidos y/o que contienen heteroátomos, y que pueden ser monocíclicos, bicíclicos o policíclicos. El término "alicíclico" se utiliza en el sentido convencional para referirse a un radical cíclico alifático, en oposición a un radical cíclico aromático, y puede ser monocíclico, bicíclico o policíclico.

Los términos "halo" y "halógeno" se utilizan en el sentido convencional para referirse a un sustituyente cloro, bromo, flúor o yodo.

"Hidrocarbilo" se refiere a radicales hidrocarbilo univalentes que contienen de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, incluidas especies lineales, ramificadas, cíclicas, saturadas e insaturadas, tales como grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos arilo y similares. El término "hidrocarbilo inferior" se refiere a un grupo hidrocarbilo de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y el término "hidrocarbileno" se refiere a un radical hidrocarbilo divalente que contiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono átomos, lo más preferiblemente de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, que incluye especies lineales, ramificadas, cíclicas, saturadas e insaturadas. El término "hidrocarbileno inferior" se refiere a un grupo hidrocarbileno de 1 a 6 átomos de carbono. "Hidrocarbilo sustituido" se refiere a hidrocarbilo sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "hidrocarbilo que contiene heteroátomos" y "heterohidrocarbilo" se refieren a hidrocarbilo en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. De manera similar, "hidrocarbileno sustituido" se refiere a hidrocarbileno sustituido con uno o más grupos sustituyentes, y los términos "hidrocarbileno que contiene heteroátomos" y "heterohidrocarbileno" se refieren a hidrocarbileno en el que al menos un átomo de carbono se reemplaza por un heteroátomo. A menos que se indique lo contrario, se debe interpretar que los términos "hidrocarbilo" e "hidrocarbileno" incluyen radicales hidrocarbilo e hidrocarbileno sustituidos y/o que contienen heteroátomos, respectivamente.

El término "que contiene heteroátomos" como en un "grupo hidrocarbilo que contiene heteroátomos" se refiere a una molécula hidrocarbonada o un fragmento molecular hidrocarbilo en el que uno o más átomos de carbono se reemplazan por un átomo distinto de carbono, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo o silicio, típicamente nitrógeno, oxígeno o azufre. De manera similar, el término "heteroalquilo" se refiere a un sustituyente alquilo que contiene heteroátomos, el término "heterocíclico" se refiere a un sustituyente cíclico que contiene heteroátomos, los términos "heteroarilo" y "heteroaromático" se refieren respectivamente a "arilo" y sustituyentes "aromáticos" que contienen heteroátomos y similares. Se debe observar que un grupo o compuesto "heterocíclico" puede o no ser aromático, y además que los "heterociclos" pueden ser monocíclicos, bicíclicos o policíclicos como se describió anteriormente con respecto al término "arilo". Los ejemplos de grupos heteroalquilo incluyen alcoxiarilo, alquilo sustituido con alquilsulfanilo, aminoalquilo N-alquilado y similares. Los ejemplos de sustituyentes heteroarilo incluyen pirrolilo, pirrolidinilo, piridinilo, quinolinilo, indolilo, pirimidinilo, imidazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, etc., y los ejemplos de grupos alicíclicos que contienen heteroátomos son pirrolidino, morfolino, piperazino, piperidino, etc.

Por "sustituido" como en "hidrocarbilo sustituido", "alquilo sustituido", "arilo sustituido" y similares, como se alude en algunas de las definiciones mencionadas anteriormente, se entiende que en el radical hidrocarbilo, alquilo, arilo u otro radical, al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono (u otro) se reemplaza por uno o más sustituyentes que no son hidrógeno. Los ejemplos de tales sustituyentes incluyen, sin limitación: grupos funcionales a los que se hace referencia en la presente memoria como "Fn", tales como halo, hidroxilo, sulfhidrilo, alcoxi C_1-C_{24}, alquenil(C_2-C_{24})oxi, alquinil(C_2-C_{24})oxi, aril(C_5-C_{24})oxi, aralquil(C_6-C_{24})oxi, alcaril(C_6-C_{24})oxi, acilo (incluido alquil(C_2-C_{24})carbonilo (-CO-alquilo) y aril(C_6-C_{24})carbonilo (-CO-arilo)), aciloxi (-O-acilo, incluido alquil(C_2-C_{24})carboniloxi (-O-CO-alquilo) y aril(C_6-C_{24})carboniloxi (-O-CO-arilo)), alcoxi(C_2-C_{24})carbonilo (-(CO)-O-alquilo), aril(C_6-C_{24})oxicarbonilo (-(CO)-O-arilo), halocarbonilo (-CO)-X donde X es halo), alquil(C_2-C_{24})carbonato (-O-(CO)-O-alquilo), aril(C_6-C_{24})carbonato (-O-(CO)-O-arilo), carboxi (-COOH), carboxilato (-COO^-), carbamoilo (-(CO)-NH_2), carbamoilo sustituido con mono-(alquilo C_1-C_{24}) (-(CO)-NH(alquilo C_1-C_{24})), carbamoilo sustituido con di-(alquilo C_1-C_{24}) (-(CO)-N(C_1-C_{24} alquilo)$_2$), carbamoilo sustituido con mono-(haloalquilo C_1-C_{24}) (-(CO)-NH(haloalquilo C_1-C_{24})), carbamoilo sustituido con di-(haloalquilo C_1-C_{24}) (-(CO)-N(haloalquilo C_1-C_{24})$_2$), carbamoilo sustituido con mono-(arilo C_5-C_{24}) (-(CO)-NH-(ariloC_5-C_{24})), carbamoilo sustituido con di-(arilo C_5-C_{24}) (-(CO)-N(C_5-C_{24})$_2$), carbamoilo sustituido con di-N-(alquilo C_1-C_{24}),N-(arilo C_5-C_{24}) (-(CO)-N(alquilo C_1-C_{24})(arilo C_5-C_{24})), tiocarbamoilo (-(CS)-NH_2), tiocarbamoilo sustituido con mono-(alquilo C_1-C_{24}) (-(CS)-NH(alquilo C_1-C_{24})), tiocarbamoilo sustituido con di-(alquilo C_1-C_{24}) (-(CS)-N(alquilo C_1-C_{24})$_2$), tiocarbamoilo sustituido con mono-(arilo C_5-C_{24}) (-(CS)-NH-(arilo C_5-C_{24})), tiocarbamoilo sustituido con di-(arilo C_5-C_{24}) (-(CS)-N(arilo C_5-C_{24})$_2$), tiocarbamoilo sustituido con di-N-(alquilo C_1-C_{24}),N-(arilo C_5-C_{24}) (-(CS)-N(alquilo C_1-C_{24})(arilo C_5-C_{24})), carbamido (-NH-(CO)-NH_2), ciano (-C≡N), cianato (-O-C≡N), tiocianato (-S-C≡N), formilo (-(CO)-H), tioformilo (-(CS)-H), amino (-NH_2), amino sustituido con mono-(alquilo C_1-C_{24} (-NH(alquilo C_1-C_{24})), amino sustituido con di-(alquilo C_1-C_{24}) (-N(alquilo C_1-C_{24})$_2$), amino sustituido con mono-(arilo C_5-C_{24}) (-NH(arilo C_5-C_{24})), amino sustituido con di-(arilo C_5-C_{24}) (-N(arilo C_5-C_{24})$_2$), alquil(C_2-C_{24})amido (-NH-(CO)-alquilo), aril(C_6-C_{24})amido (-NH-(CO)-arilo), imino (-CR=NH donde R = hidrógeno, alquilo C_1-C_{24}, arilo C_5-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24}, etc.), alquil(C_2-C_{20})imino (-CR=N(alquilo), donde R = hidrógeno, alquilo C_1-C_{24}, arilo C_5-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24}, etc.), arilimino (-CR=N(arilo), donde R = hidrógeno, alquilo C_1-C_{20}, arilo C_5-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24}, etc.), nitro (-NO_2), nitroso (-NO), sulfo (-SO_2-OH), sulfonato (-SO_2-O^-), alquil(C_1-C_{24})sulfanilo (-S-alquilo; también denominado "alquiltio"), aril(C_5-C_{24})sulfanilo (-S-arilo; también denominado "ariltio"), alquil(C_1-C_{24})sulfinilo (-(SO)-alquilo), aril(C_5-C_{24})sulfinilo (-(SO)-arilo), alquil(C_1-C_{24})sulfonilo (-SO_2-alquilo), monoalquil(C_1-C_{24})aminosulfonilo -SO_2-N(H)alquilo), dialquil(C_1-C_{24})aminosulfonilo -SO_2-N(alquilo)$_2$, aril(C_5-C_{24})sulfonilo (-SO_2-arilo), borilo (-BH_2), borono (-B(OH)$_2$), boronato (-B(OR)$_2$ donde R es alquilo u otro hidrocarbilo), fosfono (-P(O)(OH)$_2$), fosfonato (-P(O)(O^-)$_2$), fosfinato (-P(O)(CO^-)), fosfo (-PO_2) y fosfino (-PH_2); y los radicales hidrocarbilo alquilo C_1-C_{24} (preferiblemente alquilo C_1-C_{12}, más preferiblemente alquilo C_1-C_6), alquenilo C_2-C_{24} (preferiblemente alquenilo C_2-C_{12}, más preferiblemente alquenilo C_2-C_6), alquinilo C_2-C_{24} (preferiblemente alquinilo C_2-C_{12}, más preferiblemente alquinilo C_2-C_6), arilo C_5-C_{24} (preferiblemente arilo C_5-C_{14}), alcarilo C_6-C_{24} (preferiblemente alcarilo C_6-C_{16}) y aralquilo C_6-C_{24} (preferiblemente aralquilo C_6-C_{16}). Los grupos funcionales adicionales a los que se hace referencia en la presente memoria como "Fn" incluyen, sin limitación, isocianato (-N=C=O) y tioisocianato (-N=C=S).

Por "funcionalizado" como en "hidrocarbilo funcionalizado", "alquilo funcionalizado", "olefina funcionalizada", "olefina cíclica funcionalizada" y similares, se entiende que, en el hidrocarbilo, alquilo, olefina, olefina cíclica u otro radical, en al menos un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono (u otro) se reemplaza por uno o más grupos funcionales tales como los descritos anteriormente. Se pretende que el término "grupo funcional" incluya cualquier especie funcional que sea adecuada para los usos descritos en la presente memoria. En particular, como se emplea en la presente memoria, un grupo funcional necesariamente tendría la capacidad de reaccionar o unirse a grupos funcionales correspondientes sobre una superficie sustrato.

Además, los grupos funcionales mencionados anteriormente pueden, si un grupo particular lo permite, sustituirse adicionalmente con uno o más grupos funcionales adicionales o con uno o más radicales hidrocarbilo tales como los mencionados específicamente anteriormente. Análogamente, los radicales hidrocarbilo mencionados anteriormente se pueden sustituir adicionalmente con uno o más grupos funcionales o radicales hidrocarbilo adicionales como se indicó anteriormente.

"Opcional" u "opcionalmente" significa que la circunstancia descrita posteriormente puede ocurrir o no, de modo que la descripción incluye casos en los que se produce la circunstancia y casos en los que no se produce. Por ejemplo, la frase "opcionalmente sustituido" significa que un sustituyente que no es hidrógeno puede estar presente o no en un átomo dado, y, por lo tanto, la descripción incluye estructuras en las que está presente un sustituyente que no es hidrógeno y estructuras en las que no está presente un sustituyente que no es hidrógeno.

Se pretende que el término "material sustrato", como se emplea en la presente memoria, signifique generalmente cualquier material con el que las composiciones de resina de la invención puedan ponerse en contacto, puedan aplicarse o tengan el material sustrato incorporado a la resina. Sin limitación, tales materiales incluyen materiales de refuerzo, tales como filamentos, fibras, telas Roving, esteras, tejidos, telas, material de punto, paño u otras estructuras conocidas, fibras y telas de vidrio, fibras y telas de carbono, fibras y telas de aramida, fibras o telas de poliolefinas u otros polímeros. Otros materiales sustrado adecuados incluyen moduladores de la densidad metálicos, moduladores de la densidad microparticulados, tales como microesferas, y moduladores de la densidad macroparticulados, tales como cuentas de vidrio o cerámica.

En referencia a la reacción de ROMP de una olefina cíclica catalizada por el catalizador de metátesis de olefinas cíclicas, el término "inicio de una reacción de ROMP" generalmente se refiere al rápido aumento inicial de la viscosidad de la composición de resina que ocurre durante la polimerización justo antes de la gelificación. El progreso de una polimerización de metátesis de olefinas se puede controlar midiendo el aumento de la viscosidad a medida que la reacción pasa del monómero al estado gelificado.

El progreso de una polimerización de metátesis de olefinas exotérmica también se puede controlar convenientemente midiendo el aumento de temperatura a medida que la reacción de metátesis avanza del monómero al estado curado. En el contexto de la presente invención, y como se describe en los ejemplos en la presente memoria, el término "tiempo hasta la exotermia" (o "tiempo de exotermia") se define como el último punto de tiempo medido después del cual la temperatura de una composición de resina catalizada por metátesis aumenta en más de 1°C/segundo. Como se muestra en la FIG. 1, el aumento inicial en el perfil exotérmico es distinto, lo que permite una medición precisa del inicio exotérmico, el tiempo de exotermia y la temperatura máxima exotérmica. La temperatura máxima exotérmica es la temperatura máxima que alcanza la resina durante la polimerización y está relacionada con la integridad de la reacción de polimerización. Las temperaturas máximas bajas pueden ser una indicación de polimerización incompleta. En general, la medición del perfil exotérmico es conveniente y proporciona una comprensión del comportamiento de curado y cuándo se alcanza el estado curado.

Los términos "vida útil" y "tiempo de gelificación" generalmente se utilizan indistintamente. Se conocen en la técnica diversos mecanismos y equipos útiles para determinar el tiempo de gelificación y se pueden utilizar en la presente invención. Por ejemplo, el comportamiento del gel, incluido el tiempo de gelificación y la vida útil, se puede determinar utilizando un viscosímetro, como se describe en los ejemplos, o por medio de otras técnicas adecuadas. En muchos casos, es conveniente y suficiente estimar el tiempo de gelificación mediante la observación cualitativa de propiedades tales como la capacidad de vertido o la elasticidad. Tales técnicas deben permitir necesariamente que se determine un aumento en el tiempo de gelificación, de modo que, en el contexto de la presente invención, la diferencia en el tiempo de gelificación se pueda determinar entre las composiciones de ROMP que contienen hidroperóxido añadido y las composiciones de ROMP que no contienen hidroperóxido añadido. El experto en la técnica apreciará que la medición del tiempo de gelificación real puede depender del equipo y las técnicas utilizadas, así como del tipo de composición que se evalúe. Sin embargo, en el contexto de la presente invención, una determinación del aumento relativo en el tiempo de gelificación alcanzado mediante la adición de hidroperóxido a una composición de ROMP no debería verse afectada por la técnica o el equipo particulares utilizados para determinar el tiempo de gelificación.

El experto en la técnica también apreciará que el "tiempo de trabajo" (o "vida útil de trabajo") puede variar para diferentes composiciones de ROMP y, para una composición de ROMP concreta, también puede depender de la aplicación o el equipo utilizado. Típicamente, el tiempo de trabajo es mayor que el tiempo de inicio de la polimerización (p. ej., cuando la viscosidad comienza a aumentar rápidamente), pero menor que el tiempo de exotermia.

Promotor de la adherencia

Un aspecto de esta invención se refiere a promotores de la adherencia que generalmente comprenden un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato (tal como, por ejemplo, diisocianato de difenilmetano y diisocianato de hexametileno). En una realización, el promotor de la adherencia es un diisocianato, triisocianato o poliisocianato (es decir, que contiene cuatro o más grupos isocianato). En una realización adicional, el promotor de la adherencia es una mezcla de al menos un diisocianato, triisocianato o poliisocianato. En un aspecto más concreto de la invención, el promotor de la adherencia comprende un compuesto diisocianato, o mezclas de compuestos diisocianato. De acuerdo con la invención, el promotor de la adherencia contiene al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato y un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene

heteroátomos y una olefina de metátesis activa, en donde el al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato se selecciona entre diisocianato de difenilmetano MDI incluyendo cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; MDI polimérico; prepolímero de MDI; 4,4'-MDI modificado con carbodiimida líquida, y en donde el al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa se selecciona entre 5-norborneno-2-metanol (NB-MeOH), biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo (HENB) y alcohol alílico.

En general, se describe que un promotor de la adherencia puede ser cualquier compuesto que tenga al menos dos grupos isocianato. Por ejemplo, los promotores de la adherencia incluyen compuestos isocianato que comprenden al menos dos grupos isocianato, y en donde los compuestos se seleccionan entre hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y compuestos hidrocarbilo funcionalizados. Por ejemplo, los compuestos hidrocarbílicos promotores de la adherencia generalmente incluyen compuestos alquílicos, cicloalquílicos, alquilenílicos, alquenílicos, alquinílicos, arílicos, cicloalquílicos, alquilarílicos y aralquílicos. Los compuestos hidrocarbílicos promotores de la adherencia funcionalizados y que contienen heteroátomos sustituidos incluyen los compuestos hidrocarbílicos mencionados anteriormente, así como las variaciones de los mismos indicadas anteriormente.

Adicionalmente, se describe que el promotor de la adherencia es un diisocianato de alquilo. Un diisocianato de alquilo se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado lineal, ramificado o cíclico que contiene típicamente, aunque no necesariamente de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, preferiblemente un diisocianato que contiene de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono, y más preferiblemente un diisocianato que contiene de 6 a 12 átomos de carbono tal como diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno y similares. Los diisocianatos de cicloalquilo contienen un grupo alquilo cíclico, que normalmente tiene de 4 a 16 átomos de carbono. Por ejemplo, el diisocianato de cicloalquilo que contiene de 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono es diisocianato de ciclohexilo, ciclooctilo, ciclodecilo y similares. Por ejemplo, el diisocianato de cicloalquilo se origina como un producto de condensación de acetona denominado 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, comúnmente conocido como diisocianato de isoforona (IPDI) y los isómeros de isocianato-[(isocianatociclohexil)metil]ciclohexano (H_{12}MDI). El H_{12}MDI se obtiene a partir de la forma hidrogenada del diisocianato de arilo diisocianato de difenilmetano (MDI).

Adicionalmente, se describe que el promotor de la adherencia es un diisocianato de arilo. Los diisocianatos de arilo se refieren a diisocianatos aromáticos que contienen un solo anillo aromático o múltiples anillos aromáticos que se fusionan, se conectan directamente o se conectan indirectamente (de modo que los diferentes anillos aromáticos se unen a un grupo común tal como un radical metileno o etileno). Por ejemplo, los diisocianatos de arilo contienen de 5 a 24 átomos de carbono, y los diisocianatos de arilo particularmente preferidos contienen de 5 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos de diisocianatos de arilo contienen un anillo aromático o dos anillos aromáticos fusionados o conectados, por ejemplo, fenilo, tolilo, xileno, naftilo, bifenilo, difeniléter, benzofenona y similares. Los diisocianatos aromáticos preferidos incluyen diisocianatos de tolueno, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI) y diisocianato de difenilmetano (MDI), que puede comprender cualquier mezcla de sus tres isómeros, 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI.

Adicionalmente, se describe que el promotor de la adherencia es un isocianato que contiene polímero, tal como, por ejemplo, diisocianatos. Los isocianatos que contienen polímero se refieren a dos o más grupos isocianato de alquilo o arilo terminales y/o pendientes que contienen polímero. Los isocianatos que contienen polímero generalmente tienen que tener una solubilidad mínima en la resina para proporcionar propiedades mecánicas mejoradas. Por ejemplo, los isocianatos que contienen polímero incluyen, pero no se limitan a, PM200 (poli MDI), Lupranate® (poli MDI de BASF), prepolímeros de polibutadieno terminados en isocianato Krasol®, tales como, por ejemplo, Krasol® LBD2000 (basado en TDI), Krasol® LBD3000 (basado en TDI), Krasol® NN-22 (basado en MDI), Krasol® NN-23 (basado en MDI), Krasol® NN-25 (basado en MDI) y similares. Los prepolímeros de polibutadieno terminados con isocianato Krasol® están disponibles en Cray Valley.

Se describe que el promotor de la adherencia es un trímero de diisocianatos de alquilo y diisocianatos de arilo. En su forma más simple, cualquier combinación de compuestos poliisocianato se puede trimerizar para formar un anillo de isocianurato que contiene grupos funcionales isocianato. Los trímeros de diisocianato de alquilo y diisocianato de arilo también se pueden denominar isocianuratos de diisocianato de alquilo o diisocianato de arilo. Por ejemplo, los trímeros de diisocianato de alquilo y diisocianato de arilo incluyen, pero no se limitan a, trímero de diisocianato de hexametileno (HDIt), trímero de diisocianato de isoforona, trímero de diisocianato de tolueno, trímero de diisocianato de tetrametilxileno, trímeros de diisocianato de difenilmetano y similares. Por ejemplo, los promotores de la adherencia son diisocianatos de tolueno, diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI) y diisocianato de difenilmetano (MDI), incluida cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; trímero de diisocianato de hexametileno (HDIt); diisocianato de hexametileno (HDI); diisocianato de isoforona (IPDI), bis(ciclohexil isocianato) de 4,4'-metileno (H12MDI); MDI polimérico (PM200); prepolímero de MDI (Lupranate® 5080); carbodiimida líquida modificada 4,4'-MDI (Lupranate® MM103); MDI líquido (Lupranate® MI); MDI líquido (Mondur® ML). Por ejemplo, los promotores de la adherencia son diisocianato de difenilmetano (MDI) que incluye cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; trímero de diisocianato

de hexametileno (HDIt); diisocianato de hexametileno (HDI); diisocianato de isoforona (IPDI), bis (ciclohexil isocianato) de 4,4'-metileno (H12MDI); MDI polimérico (PM200); prepolímero de MDI (Lupranate® 5080); carbodiimida líquida modificada 4,4'-MDI (Lupranate® MM103); MDI líquido (Lupranate® MI); MDI líquido (Mondur® ML).

Según la invención, el promotor de la adherencia incluye un compuesto con un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa. El compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa reacciona con un grupo isocianato y puede proporcionar al compuesto de metátesis de olefinas propiedades mecánicas mejoradas. De acuerdo con la invención, el al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa se selecciona entre 5-norborneno-2-metanol (NB-MeOH), biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo (HENB) y alcohol alílico. Adicionalmente, se describe que el compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa típicamente contiene entre 2 y 20 carbonos con grupos funcionales de oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo o silicio. Los compuestos preferidos que contienen un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa típicamente contienen entre 5 y 10 carbonos con grupos funcionales hidroxilo, amina, tiol, que contienen fósforo o grupos funcionales silano. Los grupos funcionales que contienen fósforo incluyen, por ejemplo, compuestos fosfonato, fosforilo, fosfanilo y fosfino sustituidos con alquilo y arilo. Los compuestos más preferidos que contienen un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa derivan de norbornenos, oxanorbornenos, ciclooctenos y ciclooctadienos, que típicamente contienen entre 7 y 10 carbonos con grupos funcionales hidroxilo, amina, tiol, fósforo, o grupos funcionales silano.

De acuerdo con la invención, la concentración del promotor de la adherencia es de 0,5 a 4 phr, que se refiere al peso del promotor de la adherencia por cien gramos de resina base. Además, se describe que es suficiente cualquier concentración de promotor de la adherencia que mejore las propiedades mecánicas del compuesto olefínico. Además, se describe que las cantidades típicas de promotor de la adherencia varían de 0,001 a 50 phr, particularmente de 0,05 a 10 phr, más particularmente, 0,1-10 phr, o, aún más particularmente, 0,5-4,0 phr.

En una realización, el promotor de la adherencia se pone en contacto con una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefinas y un material sustrato, tal como, por ejemplo, un material sustrato de vidrio, formando así una composición de resina, por ejemplo, una composición de ROMP. La composición de resina se somete a continuación a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis de olefinas. En una realización adicional, el promotor de la adherencia se puede aplicar o poner en contacto con la superficie del sustrato, tal como, por ejemplo, un sustrato de vidrio, para funcionalizar la superficie antes de la aplicación de la composición de resina. En una realización adicional, el promotor de la adherencia se combina con una composición de resina que comprende una olefina cíclica, la composición de resina se combina con un catalizador de metátesis de olefinas y la composición de resina resultante se aplica al material sustrato, tal como, por ejemplo, un sustrato de vidrio.

En una realización adicional, el promotor de la adherencia se pone en contacto con una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefinas, un modificador de la gelificación de hidroperóxido y un material sustrato para formar de ese modo una composición de resina, por ejemplo, una composición de ROMP. La composición de resina se somete a continuación a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis de olefinas. En una realización adicional, el promotor de la adherencia se puede aplicar o poner en contacto con la superficie del sustrato para funcionalizar la superficie antes de la aplicación de la composición de resina. En una realización adicional, el promotor de la adherencia se combina con una composición de resina que comprende una olefina cíclica y un modificador de la gelificación de hidroperóxido, la composición de resina se combina con un catalizador de metátesis de olefinas y la composición de resina resultante se aplica al material sustrato.

Superficies sustrato

La invención es generalmente adecuada para su uso con cualquier material sustrato en el que la adición del promotor de la adherencia proporciona mejoras beneficiosas en la adherencia de una composición de resina (p. ej., ROMP) al material sustrato en comparación con una composición de resina que es la misma con la excepción de que no está incluido el promotor de la adherencia. La invención se refiere al uso de cualquier material sustrato en el que las superficies de dichos materiales sean capaces de reaccionar con los promotores de la adherencia de la invención que tienen al menos dos grupos isocianato. La invención es particularmente beneficiosa para su uso con superficies de vidrio y material de carbono adecuadas para su uso con resinas epoxídicas y de metacrilato, incluidas las que contienen acabados o aprestos, en cuyo caso no es necesario eliminar los acabados o aprestos (p. ej., mediante lavado o limpieza con calor) para que los promotores de la adherencia de la invención sean eficaces. La invención también es adecuada para su uso con materiales de madera y aluminio. Los materiales sustrato adecuados también se pueden seleccionar entre materiales fibrosos, tejidos, microparticulados, cerámicos, metálicos, poliméricos y semiconductores.

Método para modificar la formación de gel

En otro aspecto, la descripción proporciona un método para modificar el inicio de una reacción de ROMP de una olefina cíclica catalizada por un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas, en el que un modificador de la gelificación de hidroperóxido se combina con una olefina cíclica y un catalizador de metátesis de olefinas cíclicas, formando así una composición de ROMP. La composición de ROMP se somete a continuación a condiciones eficaces para promover una reacción de ROMP de la olefina cíclica en presencia del catalizador de metátesis de olefinas cíclicas y el modificador de la gelificación de hidroperóxido añadido.

La adición de un catalizador de metátesis de olefinas a una composición olefínica puede, en condiciones apropiadas, iniciar una reacción de polimerización, formando así una resina catalizada. El período de tiempo durante el cual la resina catalizada tiene una viscosidad suficientemente baja para que la resina fluya durante el procedimiento de fabricación se conoce como vida útil. A medida que avanza la reacción de polimerización, la viscosidad de la resina aumenta de tal manera que la resina ya no puede fluir libremente. Esto se conoce como estado de gelificación. Después de que la resina ha alcanzado un estado de gelificación, la reacción de polimerización continúa hasta que no se consume más monómero en las condiciones de reacción. Esto se conoce como estado curado. En algunas realizaciones, la polimerización puede ser exotérmica, conduciendo la polimerización al estado curado. El progreso de una polimerización de metátesis de olefinas se controla comúnmente midiendo el aumento de la viscosidad desde el monómero hasta el estado gelificado, o controlando el aumento de temperatura de una polimerización exotérmica desde el monómero hasta el estado curado.

El inicio del estado del gel puede variar según muchos factores, incluida la naturaleza química del monómero, el tipo de catalizador de metátesis de olefinas, la concentración del catalizador, la temperatura de reacción y el efecto de varios aditivos. A menudo es útil poder retrasar el inicio del estado del gel y aumentar el tiempo de gelificación de manera controlada para adaptar el procedimiento de polimerización a las condiciones de aplicación o reacción deseadas. El uso de aditivos de modificación de la gelificación permite que la vida útil de la resina catalizada se prolongue de modo que la resina permanezca fluida durante el vertido, la fundición, la inyección o la infusión en el molde. Los aditivos de modificación de la gelificación deben ofrecer cambios controlados en el perfil de viscosidad y el tiempo de exotermia de modo que la resina se polimerice eficazmente una vez que se llena el molde, para minimizar el tiempo del ciclo de moldeo. Idealmente, controlar la cantidad de agente de modificación de la gelificación permite controlar el tiempo de gelificación durante varias horas. Además, es importante que el agente modificador de la gelificación no afecte negativamente a las propiedades mecánicas de la resina curada.

Los solicitantes han descubierto que el uso de compuestos que contienen hidroperóxido permite que el inicio de la gelificación de la resina y los estados de curado en las polimerizaciones de metátesis de olefinas se retrasen de manera controlada. Aunque en general el hidroperóxido puede ser cualquier hidroperóxido orgánico que sea eficaz para retrasar el inicio del estado de gelificación, el hidroperóxido es típicamente un alquilo, por ejemplo, alquil arilo C_2-C_{24}, por ejemplo, arilo C_5-C_{24}, aralquilo o alcarilo, por ejemplo, alcarilo C_6-C_{24}, hidroperóxido, especialmente hidroperóxidos alifáticos o aromáticos secundarios o terciarios. Los hidroperóxidos más específicos adecuados para su uso incluyen peróxido de *terc*-butilo, peróxido de *terc*-amilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de diisopropilbenceno, (2,5-dihidroperoxi)-2,5-dimetilhexano, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de trifenilmetilo, hidroperóxido de pinano (p. ej., Glidox® 500; LyondellBasell) e hidroperóxido de paramentano (p. ej., Glidox® 300; LyondellBasell). Más preferiblemente, los hidroperóxidos adecuados para su uso incluyen hidroperóxido de *terc*-butilo e hidroperóxido de cumeno. Los aditivos de modificación de la gelificación se pueden añadir a la mezcla de reacción en ausencia de disolvente, o como soluciones orgánicas o acuosas. Se puede utilizar un único compuesto hidroperóxido como aditivo de modificación de la gelificación, o se puede utilizar una combinación de dos o más compuestos hidroperóxido diferentes.

Los compuestos de hidroperóxido generalmente se pueden añadir a la mezcla de reacción en cualquier punto antes del inicio del estado de gelificación. Convenientemente, se puede añadir una cantidad apropiada de modificador de la gelificación de hidroperóxido a la resina durante la etapa de formulación, en cuyo momento se pueden incluir otros aditivos antes de entrar en contacto con el catalizador. A diferencia de otros aditivos de modificación de la gelificación conocidos en la técnica, los hidroperóxidos se pueden añadir a una solución de partida de resina y tener una vida útil de muchas semanas o meses a la vez que se mantiene sustancialmente la actividad de modificación de la gelificación. Alternativamente, el compuesto hidroperóxido se puede añadir directamente al catalizador y/o un portador de catalizador y administrar a la resina durante la etapa de catálisis. En otra realización, el hidroperóxido se puede añadir a la mezcla de resina catalizada después de la adición del catalizador.

La descripción incluye todas las concentraciones de hidroperóxido que retrasan el inicio del estado de gelificación de una polimerización de metátesis concreta. Ventajosamente, se ha encontrado que el uso de modificadores de la gelificación de hidroperóxidos mantiene sustancialmente las propiedades del polímero curado, incluyendo la temperatura exotérmica máxima y las propiedades mecánicas. Aunque no está necesariamente limitada, la concentración de hidroperóxido está ventajosamente entre 0,01 y 1000 equivalentes con respecto al catalizador. En otras realizaciones, la concentración de hidroperóxido puede estar entre 0,1 y 20 equivalentes con respecto al catalizador. En general, las concentraciones más altas de hidroperóxido conducirán a una vida útil más larga. Además, en otras realizaciones, la concentración de hidroperóxido puede estar entre 0,05 y 100 equivalentes con

respecto al catalizador. Además, en otras realizaciones, la concentración de hidroperóxido puede estar entre 0,1 y 50 equivalentes con respecto al catalizador.

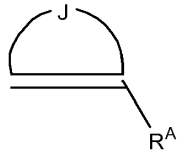
La modificación de polimerizaciones altamente activas (debido a temperaturas de resina más altas, catalizador de metátesis altamente activo u otros factores) típicamente requiere la adición de concentraciones más altas de compuestos hidroperóxido. Sin embargo, si la concentración del agente de modificación del gel es demasiado alta para un catalizador dado o las condiciones de reacción, la polimerización puede ser incompleta y la resina puede no curarse adecuadamente. Esto podría dar como resultado temperaturas exotérmicas más bajas o reducción de las propiedades mecánicas.

El uso de hidroperóxido permite controlar el tiempo hasta el inicio del estado de gelificación en función de la concentración del modificador de la gelificación de hidroperóxido añadido. En general, el tiempo de gelificación (p. ej., según lo registrado por el tiempo de la exotermia) se puede retrasar de manera controlable en aproximadamente 2 minutos o hasta aproximadamente 12 horas. En aspectos más específicos, el tiempo de gelificación (o tiempo de exotermia) puede retrasarse durante aproximadamente 10 minutos hasta aproximadamente 6 horas o, incluso más concretamente, de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 2 horas. El tiempo hasta el inicio del estado de gelificación se ve afectado por la elección de la olefina, el catalizador, la relación olefina/catalizador y la temperatura entre otros factores. El tiempo deseado hasta el inicio del estado de gelificación depende con frecuencia de las condiciones del tipo de fabricación. En algunas condiciones, suele ser suficiente el retraso del inicio del estado del gel en 10-60 minutos, de manera que la resina se pueda verter sin aire atrapado u otros defectos. En otras aplicaciones, tales como el moldeo por transferencia de resina asistida por vacío de piezas grandes, puede ser deseable retrasar el inicio del estado de gelificación en 6-12 horas.

Olefina cíclica

Además del promotor de la adherencia y/o el compuesto hidroperóxido, descrito anteriormente, las composiciones de resina descritas en la presente memoria incluyen una o más olefinas cíclicas. De acuerdo con la invención, la olefina cíclica se selecciona entre diciclopentadieno, triciclopentadieno y oligómeros de orden superior de ciclopentadieno, tetraciclododeceno, norbomeno y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C2-C12. En general, se puede utilizar cualquier olefina cíclica adecuada para las reacciones de metátesis descritas en la presente memoria. Tales olefinas cíclicas pueden ser hidrocarburos C_5 a C_{24} monoinsaturados, diinsaturados o poliinsaturados, opcionalmente funcionalizados, que contienen opcionalmente heteroátomos, opcionalmente sustituidos, que pueden ser mono-, di- o policíclicos. Una olefina cíclica generalmente puede ser cualquier olefina cíclica tensa o no tensa, siempre que la olefina cíclica pueda participar en una reacción de ROMP individualmente o como parte de una composición de olefina cíclica de ROMP. Mientras que generalmente se entiende que ciertas olefinas cíclicas no tensas, tales como el ciclohexeno, no experimentan reacciones de ROMP por sí mismas, en circunstancias apropiadas, tales olefinas cíclicas no tensas pueden no obstante ser activas para ROMP. Por ejemplo, cuando está presente como un comonómero en una composición de ROMP, las olefinas cíclicas no tensas pueden ser activas para ROMP. En consecuencia, tal como se emplea en la presente memoria y como apreciaría el experto en la técnica, el término "olefina cíclica no tensa" se refiere a aquellas olefinas cíclicas no tensas que pueden sufrir una reacción de ROMP en cualquier condición, o en cualquier composición de ROMP, siempre que la olefina cíclica no tensa sea activa para ROMP.

En general, una olefina cíclica puede estar representada por la estructura de fórmula (A)

(A) 

en donde J y R^A representan lo siguiente:

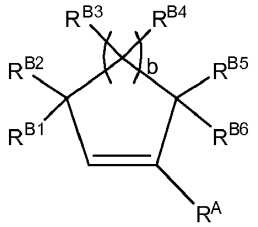
R^A se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo (p. ej., alquil(C_1-C_{20})arilo C_5-C_{20}, aralquilo C_5-C_{30} o alcarilo C_5-C_{30}), hidrocarbilo sustituido (p. ej., alquil(C_1-C_{20})arilo C_5-C_{20} sustituido, aralquilo C_5-C_{30} o alcarilo C_5-C_{30}), hidrocarbilo que contiene heteroátomos (p. ej., heteroalquil(C_1-C_{20})heteroarilo C_5-C_{20}, aralquilo C_5-C_{30} que contiene heteroátomos o alcarilo C_5-C_{30} que contiene heteroátomos) e hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido (p. ej., heteroalquilo C_1-C_{20} sustituido, heteroarilo C_5-C_{20}, aralquilo C_5-C_{30} que contiene heteroátomos o alcarilo C_5-C_{30} que contiene heteroátomos) y, en caso de hidrocarbilo sustituido o hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido, en el que los sustituyentes pueden ser grupos funcionales ("Fn") tales como fosfonato, fosforilo, fosfanilo, fosfino, sulfonato, alquil(C_1-C_{20})sulfanilo, aril(C_5-C_{20})sulfanilo, alquil(C_1-C_{20})sulfonilo, aril(C_3-C_{20})sulfonilo, alquil(C_1-C_{20})sulfinilo, aril(C_3-C_{20})sulfinilo, sulfonamido, amino, amido, imino, nitro, nitroso, hidroxilo, alcoxi C_1-C_{20}, aril(C_5-C_{20})oxi, alcoxi(C_2-C_{20})carbonilo, aril(C_5-C_{20})oxicarbonilo, carboxilo, carboxilato, mercapto, formilo, tioéster C_1-C_{20}, ciano,

cianato, carbamoilo, epoxi, estireno, sililo, sililoxi, silanilo, siloxazanilo, boronato, borilo o halógeno, o un grupo que contiene metal o que contiene metaloide (en donde el metal puede ser, por ejemplo, Sn o Ge). R^A puede ser uno de los grupos mencionados anteriormente, de modo que el radical Fn esté unido directamente al átomo de carbono olefínico indicado en la estructura. Sin embargo, en el último caso, el grupo funcional generalmente no se unirá directamente al carbono olefínico a través de un heteroátomo que contiene uno o más pares de electrones solitarios, p. ej., un átomo de oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo, o a través de un metal o metaloide rico en electrones. tal como Ge, Sn, As, Sb, Se, Te, etc. Con tales grupos funcionales, normalmente habrá una conexión intermedio Z*, de manera que R^A en ese caso tiene la estructura $-(Z^*)_n$-Fn en donde n es 1, Fn es el grupo funcional, y Z* es un grupo conector hidrocarbileno tal como una conexión alquileno, alquileno sustituido, heteroalquileno, heteroalqueno sustituido, arileno, arileno sustituido, heteroarileno o heteroarileno sustituido. Además, los grupos funcionales ("Fn") pueden ser tiocianato, isocianato o tioisocianato.

J es una conexión hidrocarbileno saturado o insaturado, hidrocarbileno sustituido, hidrocarbileno que contiene heteroátomos, o hidrocarbileno que contiene heteroátomos sustituido, en donde cuando J es hidrocarbileno sustituido o hidrocarbileno que contiene heteroátomos sustituido, los sustituyentes pueden incluir uno o más grupos $-(Z^*)_n$-Fn, en donde n es cero o 1, y Fn y Z* se definen como antes. Además, dos o más sustituyentes anclados a átomos de carbono anulares (u otros) dentro de J se pueden conectar para formar una olefina bicíclica o policíclica. J generalmente contendrá un intervalo de aproximadamente 5 a 14 átomos anulares, típicamente de 5 a 8 átomos anulares, para una olefina monocíclica y, para olefinas bicíclicas y policíclicas, cada anillo generalmente contendrá de 4 a 8, típicamente de 5 a 7 átomos anulares

Los reactivos olefínicos cíclicos monoinsaturados abarcados por la estructura (A) pueden estar representados por la estructura (B)

(B)

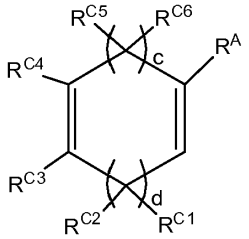


en donde b es un número entero generalmente aunque no necesariamente en el intervalo de 1 a 10, típicamente 1 a 5, R^A se define como antes, y R^{B1}, R^{B2}, R^{B3}, R^{B4}, R^{B5} y R^{B6} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y $-(Z^*)_n$-Fn donde n, Z* y Fn se definen como antes, y en donde si alguno de los radicales R^{B1} a R^{B6} es hidrocarbilo sustituido o hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido, los sustituyentes pueden incluir uno o más grupos $-(Z^*)_n$-Fn. En consecuencia, R^{B1}, R^{B2}, R^{B3}, R^{B4}, R^{B5} y R^{B6} pueden ser, por ejemplo, hidrógeno, hidroxilo, alquilo C_1-C_{20}, arilo C_5-C_{20}, alcoxi C_1-C_{20}, aril(C_5-C_{20})oxi, alcoxi(C_2-C_{20})carbonilo, aril(C_5-C_{20})oxicarbonilo, amino, amido, nitro, etc. Además, cualquiera de los radicales R^{B1}, R^{B2}, R^{B3}, R^{B4}, R^{B5} y R^{B6} se pueden conectar a cualquier otro de los radicales R^{B1}, R^{B2}, R^{B3}, R^{B4}, R^{B5} y R^{B6} para proporcionar una olefina bicíclica o policíclica, y la conexión puede incluir heteroátomos o grupos funcionales, por ejemplo, la conexión puede incluir un radical éter, éster, tioéter, amino, alquilamino, imino o anhídrido.

Los ejemplos de olefinas monoinsaturadas y monocíclicas abarcadas por la estructura (B) incluyen, sin limitación, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, ciclooctено, ciclononeno, ciclodeceno, ciclundeceno, ciclododeceno, triciclodeceno, tetraciclodeceno, octaciclodeceno, y cicloeicoseno, y versiones sustituidas de los mismos, tales como 1-metilciclopenteno, 1-etilciclopenteno, 1-isopropilciclohexeno, 1-cloropenteno, 1-fluorociclopenteno, 4-metilciclopenteno, 4-metoxi-ciclopenteno, 4-etoxi-ciclopenteno, ciclopent-3-eno-tiol, ciclopent-3-eno, 4-metilsulfanilciclopenteno, 3-metilciclohexeno, 1-metilcicloocteno, 1,5-dimetilcicloocteno, etc.

Los reaccionantes diénicos monocíclicos abarcados por la estructura (A) pueden estar generalmente representados por la estructura (C)

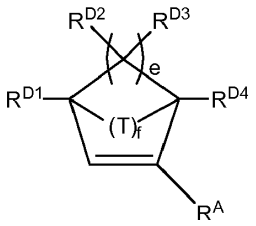
(C)



en donde c y d son independientemente números enteros en el intervalo de 1 a aproximadamente 8, típicamente de 2 a 4, preferiblemente 2 (de manera que el reactivo es un ciclooctadieno), R^A se define como antes, y R^{C1}, R^{C2}, R^{C3}, R^{C4}, R^{C5} y R^{C6} se definen como para R^{B1} a R^{B6}. En este caso, se prefiere que R^{C3} y R^{C4} sean sustituyentes que no sean hidrógeno, en cuyo caso el segundo radical olefínico está tetrasustituido. Los ejemplos de reaccionantes diénicos monocíclicos incluyen, sin limitación, 1,3-ciclopentadieno, 1,3-ciclohexadieno, 5-etil-1,3-ciclohexadieno, 1,3-cicloheptadieno, ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, 1,3-ciclooctadieno y sus análogos sustituidos. Los reaccionantes triénicos son análogos a la estructura de dieno (C), y generalmente contendrán al menos una conexión metileno entre cualquiera de los dos segmentos olefínicos.

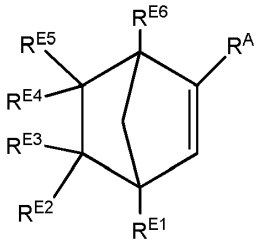
Los reactivos olefínicos bicíclicos y policíclicos abarcados por la estructura (A) pueden estar generalmente representados por la estructura (D)

(D)

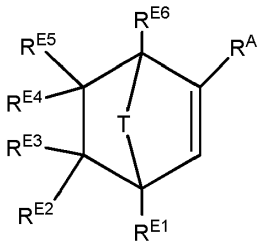


en donde e es un número entero en el intervalo de 1 a 8, típicamente de 2 a 4, f es generalmente 1 o 2, T es alquileno inferior, alquenileno inferior, metilo o etilo generalmente sustituidos o no sustituidos, o heteroátomo, generalmente oxígeno, azufre o nitrógeno opcionalmente sustituido con alquilo inferior o alquileno inferior, R^A se define como antes, y R^{D1}, R^{D2}, R^{D3} y R^{D4} se definen como para R^{B1} a R^{B6}. Los reactivos olefínicos preferidos dentro de este grupo están en las familias de norborneno y oxanorborneno, que tienen la estructura (E) y (F), respectivamente.

(E)



(F)



en donde R^A y T se definen como antes, R^{E1}, R^{E2}, R^{E3} y R^{E6} tienen las mismas definiciones que R^{B1} a R^{B6} y R^{E4} y R^{E5} se definen como para R^{E2} y R^{E3}, respectivamente.

Además, cualquiera de los radicales R^{E1}, R^{E2}, R^{E3}, R^{E4}, R^{E5} y R^{E6} se pueden conectar a cualquier otro de los radicales R^{E1}, R^{E2}, R^{E3}, R^{E4}, R^{E5}, R^{E6} para proporcionar una olefina bicíclica o policíclica, y la conexión puede incluir heteroátomos o grupos funcionales, p. ej., la conexión puede incluir, sin limitación, un radical éter, éster, tioéter, amino, alquilamino, imino o anhídrido.

Los ejemplos de reactivos olefínicos bicíclicos y policíclicos incluyen, sin limitación, diciclopentadieno, triciclopentadieno, diciclohexadieno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, 5-etil-2-norborneno, 5-isobutil-2-norborneno, 5,6-dimetil-2-norborneno, 5-fenilnorborneno, 5-bencilnorborneno, 5-acetilnorborneno, 5-metoxicarbonilnorborneno, 5-etoxicarbonil-1-norborneno, 5-metil-5-metoxi-carbonilnorborneno, 5-cianonorborneno, 5,5,6-trimetil-2-norborneno, ciclo-hexenilnorborneno, endo,exo-5,6-dimetoxinorborneno, endo,endo-5,6-dimetoxinorborneno, endo,exo-5,6-dimetoxicarbonylnorborneno, endo,endo-5,6-dimetoxicarbonilnorborneno, 2,3-dimetoxinorborneno, norbornadieno, triciclоundeceno, tetraciclododeceno, 8-metiltetraciclododeceno, 8-etil-tetraciclododeceno, 8-metoxicarboniltetraciclododeceno, 8-metil-8-tetraciclo-dodeceno, 8-cianotetraciclododeceno, pentaciclopentadeceno. pentaciclohexadeceno, y similares. Los ejemplos adicionales de olefinas bicíclicas y policíclicas incluyen, sin

limitación, oligómeros de ciclopentadieno de orden superior tales como tetrámero de ciclopentadieno, pentámero de ciclopentadieno y similares; y norbornenos C_2-C_{12} sustituidos con hidrocarbilo tales como 5-butil-2-norborneno, 5-hexil-2-norborneno, 5-octil-2-norborneno, 5-decil-2-norborneno, 5-dodecil-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-isopropenil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno y 5-butenil-2-norborneno, y similares.

Las olefinas cíclicas preferidas incluyen hidrocarburos insaturados C_5 a C_{24}. También se prefieren hidrocarburos cíclicos C_5 a C_{24} que contienen uno o más (típicamente 2 a 12) heteroátomos tales como O, N, S o P. Por ejemplo, las olefinas cíclicas de éter corona pueden incluir numerosos heteroátomos de O a lo largo del ciclo. Además, las olefinas cíclicas preferidas son hidrocarburos C_5 a C_{24} que contienen una o más (típicamente 2 o 3) olefinas. Por ejemplo, una olefina cíclica puede ser mono, di o triinsaturada. Los ejemplos de olefinas cíclicas incluyen cicloocteno, ciclododeceno y (c,t,t)-1,5,9-ciclododecatrieno.

Las olefinas cíclicas también pueden comprender múltiples anillos (típicamente 2 o 3). Por ejemplo, la olefina cíclica puede ser mono-, di- o tri-cíclica. Cuando la olefina cíclica comprende más de un anillo, los anillos pueden estar fusionados o no. Los ejemplos preferidos de olefinas cíclicas que comprenden múltiples anillos incluyen norborneno, diciclopentadieno y 5-etilideno-2-norborneno.

La olefina cíclica también puede estar sustituida, por ejemplo, un hidrocarburo cíclico C_5 a C_{24} en donde uno o más (típicamente 2, 3, 4 o 5) de los hidrógenos se reemplazan por sustituyentes que no son hidrógeno. Los sustituyentes que no son hidrógeno adecuados se pueden elegir entre los sustituyentes descritos anteriormente en la presente memoria. Por ejemplo, olefinas cíclicas funcionalizadas, es decir, hidrocarburos cíclicos C_5 a C_{24} en los que uno o más (típicamente 2, 3, 4 o 5) de los hidrógenos se reemplazan por grupos funcionales, están dentro del alcance de la invención. Los grupos funcionales adecuados se pueden elegir entre los grupos funcionales descritos anteriormente. Por ejemplo, se puede utilizar una olefina cíclica funcionalizada con un grupo alcohol para preparar un polímero telequélico que comprende grupos alcohol pendientes. Los grupos funcionales en la olefina cíclica se pueden proteger en casos en los que el grupo funcional interfiere con el catalizador de metátesis, y se puede emplear cualquiera de los grupos protectores comúnmente utilizados en la técnica. Se pueden encontrar grupos protectores aceptables, por ejemplo, en Protective Groups in Organic Synthesis, 3ª Ed. de Greene et al., (Nueva York: Wiley, 1999). Los ejemplos de olefinas cíclicas funcionalizadas incluyen 2-hidroximetil-5-norborneno, 2-[(2-hidroxietil)carboxilato]-5-norborneno, cidecanol, 5-n-hexil-2-norborneno, 5-n-butil-2-norborneno.

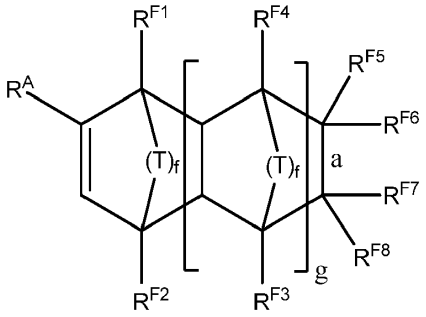
Se describen olefinas cíclicas que incorporan cualquier combinación de las características mencionadas anteriormente (es decir, heteroátomos, sustituyentes, olefinas múltiples, anillos múltiples).

Las olefinas cíclicas útiles en la invención descrita en la presente memoria pueden ser tensas o no tensas. Se apreciará que la cantidad de tensión del anillo varía para cada compuesto olefínico cíclico, y depende de una serie de factores que incluyen el tamaño del anillo, la presencia e identidad de los sustituyentes, y la presencia de múltiples anillos. La tensión del anillo es un factor para determinar la reactividad de una molécula frente a las reacciones de metátesis de olefinas de apertura del anillo. Las olefinas cíclicas altamente tensas, tales como ciertos compuestos bicíclicos, experimentan fácilmente reacciones de apertura de anillo con catalizadores de metátesis de olefinas. Las olefinas cíclicas menos tensas, tales como ciertas olefinas monocíclicas hidrocarbonadas no sustituidas, son generalmente menos reactivas. En algunos casos, las reacciones de apertura de anillo de olefinas cíclicas relativamente no tensas (y, por lo tanto, relativamente no reactivas) pueden ser posibles cuando se realizan en presencia de los compuestos olefínicos descritos en la presente memoria.

Se puede utilizar una pluralidad de olefinas cíclicas para preparar polímeros de metátesis a partir del compuesto olefínico. Por ejemplo, se pueden emplear dos olefinas cíclicas seleccionadas entre las olefinas cíclicas descritas anteriormente para formar productos de metátesis que incorporen ambas olefinas cíclicas. Cuando se utilizan dos o más olefinas cíclicas, un ejemplo de una segunda olefina cíclica es un alquenol cíclico, es decir, un hidrocarburo cíclico C_5-C_{24} en donde al menos uno de los sustituyentes de hidrógeno se reemplaza por un alcohol o radical alcohólico protegido para producir una olefina cíclica funcionalizada.

El uso de una pluralidad de olefinas cíclicas, y en particular cuando al menos una de las olefinas cíclicas está funcionalizada, permite un mayor control sobre el posicionamiento de grupos funcionales dentro de los productos. Por ejemplo, la densidad de los puntos de entrecruzamiento se puede controlar en polímeros y macromonómeros preparados utilizando los métodos descritos en la presente memoria. El control sobre la cantidad y densidad de sustituyentes y grupos funcionales también permite el control sobre las propiedades físicas (p. ej., punto de fusión, resistencia a la tracción, temperatura de transición vítrea, etc.) de los productos. El control sobre estas y otras propiedades es posible para reacciones que utilizan solamente una única olefina cíclica, pero se apreciará que el uso de una pluralidad de olefinas cíclicas mejora adicionalmente el intervalo de posibles productos de metátesis y polímeros formados.

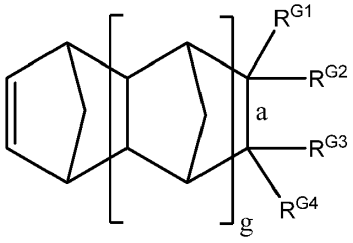
Otras olefinas cíclicas preferidas abarcadas por la estructura (D) que están en la familia del norborneno se pueden representar generalmente mediante la estructura (G):



(G)

en donde R^A y T se definen como antes, R^{F1}, R^{F2}, R^{F3}, R^{F4}, R^{F5}, R^{F6}, R^{F7} y R^{F8} se definen como para R^{B1} a R^{B6}, y "a" representa un enlace sencillo o un enlace doble, f es generalmente 1 o 2, g es un número entero de 0 a 5, y cuando "a" es un enlace doble, no están presentes uno de R^{F5}, R^{F6} y uno de R^{F7}, R^{F8}. Además, cualquiera de los radicales R^{F5}, R^{F6}, R^{F7} y R^{F8} se puede conectar a cualquiera de los otros radicales R^{F5}, R^{F6}, R^{F7} y R^{F8} para proporcionar un grupo alicíclico sustituido o no sustituido que contiene de 4 a 30 átomos de carbono en el anillo o un grupo arilo sustituido o no sustituido que contiene de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo o combinaciones de los mismos y la conexión puede incluir heteroátomos o grupos funcionales, por ejemplo, la conexión puede incluir sin limitación un radical éter, éster, tioéter, amino, alquilamino, imino o anhídrido. El grupo cíclico puede ser monocíclico, bicíclico o policíclico. Cuando está insaturado, el grupo cíclico puede contener monoinsaturación o multiinsaturación, prefiriéndose los grupos cíclicos monoinsaturados. Cuando están sustituidos, los anillos contienen monosustitución o multisustitución en donde los sustituyentes se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, grupos funcionales (Fn), hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y $-(Z^*)_n$-Fn donde n es cero o 1, Z* y Fn se definen como antes.

Las olefinas cíclicas más preferidas que poseen al menos un radical norborneno tienen la estructura (H)

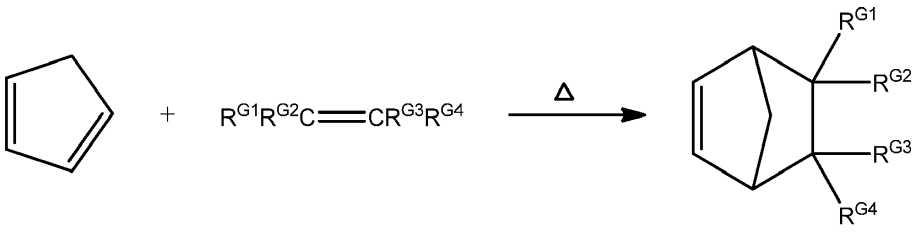


(H)

en donde, R^{G1}, R^{G2}, R^{G3} y R^{G4} se definen como para R^{B1} a R^{B6}, y "a" representa un enlace sencillo o un enlace doble, g es un número entero de 0 a 5, y cuando "a" es un enlace doble, no está presente uno de R^{G1}, R^{G2} y uno de R^{G3}, R^{G4}. Además cualquiera de los radicales R^{G1}, R^{G2}, R^{G3} y R^{G4} se puede conectar a cualquiera de los otros radicales R^{G1}, R^{G2}, R^{G3} y R^{G4} para proporcionar un grupo alicíclico sustituido o no sustituido que contiene de 4 a 30 átomos de carbono o un grupo arilo sustituido o no sustituido que contiene de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo o combinaciones de los mismos y la conexión puede incluir heteroátomos o grupos funcionales, por ejemplo, la conexión puede incluir sin limitación un radical éter, éster, tioéter, amino, alquilamino, imino o anhídrido. El grupo alicíclico puede ser monocíclico, bicíclico o policíclico. Cuando está insaturado, el grupo cíclico puede contener monoinsaturación o multiinsaturación, prefiriéndose los grupos cíclicos monoinsaturados. Cuando están sustituidos, los anillos contienen monosustitución o multisustitución en donde los sustituyentes se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, grupos funcionales (Fn), hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y $-(Z^*)_n$-Fn donde n es cero o 1, Z* y Fn se definen como antes.

Una ruta para la preparación de norbornenos sustituidos con hidrocarbilo y funcionalmente sustituidos emplea la reacción de cicloadición de Diels-Alder en la que el ciclopentadieno o ciclopentadieno sustituido se hace reaccionar con un dienofilo adecuado a temperaturas elevadas para formar el aducto de norborneno sustituido que generalmente se muestra en el siguiente esquema de reacción 1:

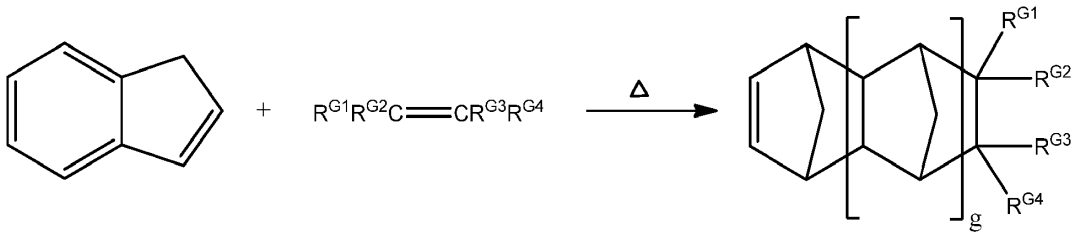
ESQUEMA 1



en donde R^{G1} a R^{G4} se definen como antes.

Se pueden preparar otros aductos de norborneno mediante la pirólisis térmica de diciclopentadieno en presencia de un dienófilo adecuado. La reacción prosigue mediante la pirólisis inicial de diciclopentadieno a ciclopentadieno seguido por la cicloadición de Diels-Alder de ciclopentadieno y el dienófilo para proporcionar el aducto que se muestra a continuación en el Esquema 2:

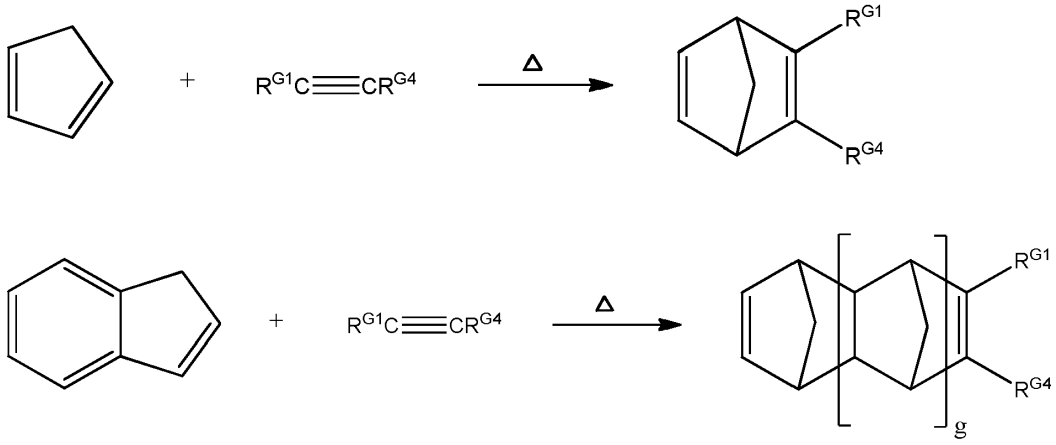
ESQUEMA 2



en donde g es un número entero de 0 a 5, y R^{G1} a R^{G4} se definen como antes.

El norbornadieno y los aductos superiores de Diels-Alder del mismo se pueden preparar de manera similar mediante la reacción térmica de ciclopentadieno y diciclopentadieno en presencia de un reactivo acetilénico como se muestra a continuación en el Esquema 3:

ESQUEMA 3



en donde g es un número entero de 0 a 5, R^{G1} y R^{G4} se definen como antes.

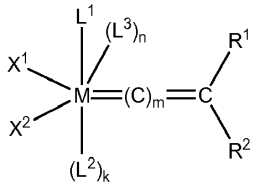
Además, se describe que las olefinas cíclicas incluyen diciclopentadieno, triciclopentadieno, diciclohexadieno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, 5-etil-2-norborneno, 5-isobutil-2-norborneno, 5,6-dimetil-2-norborneno, 5-fenilnorborneno, 5-bencilnorborneno, 5-acetilnorborneno, 5-metoxicarbonilnorborneno, 5-etoxicarbonato-1-norborneno, 5-metil-5-metoxi-carbonilnorborneno, 5-cianonorborneno, 5,5,6-trimetil-2-normetano, ciclohexenilnorborneno, endo,exo-5,6-dimetoxinorborneno, endo,endo-5,6-dimetoxinorborneno, endo,exo-5,6-dimetoxicarbonilnorborneno, endo,endo-5,6-dimetoxicarbonilnorborneno, 2,3-dimetoxinorborneno, norbornadieno, triciclounde ceno, tetraciclododeceno, 8-metiltetraciclododeceno, 8-etil-tetraciclododeceno, 8-metoxicarboniltetraciclododeceno, 8-metil-8-tetraciclo-dodeceno, 8-cianotetraciclododeceno, pentaciclopentadeceno, pentaciclohexadeceno, oligómeros de ciclopentadieno de orden superior, tales como tetrámero de ciclopentadieno,

pentámero de ciclopentadieno y similares; y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C_2-C_{12} tales como 5-butil-2-norborneno, 5-hexil-2-norborneno, 5-octil-2-norborneno, 5-decil-2-norborneno, 5-dodecil-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-isopropenil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno y 5-butenil-2-norborneno, y similares. Adicionalmente, se describe que las olefinas cíclicas incluyen diciclopentadieno, triciclopentadieno y oligómeros de ciclopentadieno de orden superior, tales como tetrámero de ciclopentadieno, pentámero de ciclopentadieno y similares, tetraciclododeceno, norborneno y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C_2-C_{12}, tales como 5-butil-2-norborneno, 5-hexil-2-norborneno, 5-octil-2-norborneno, 5-decil-2-norborneno, 5-dodecil-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-isopropenil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-butenil-2-norborneno y similares.

Catalizador de metátesis de olefinas

El complejo de catalizador de metátesis de olefinas según la invención es preferiblemente un complejo de metal de transición del Grupo 8 que tiene la estructura de fórmula (I)

(I)



en el que:

M es un metal de transición del Grupo 8;
L^1, L^2, y L^3 son ligandos neutros donadores de electrones;
n es 0 o 1, de manera que L^3 puede estar presente o no;
m es 0, 1 o 2;
k es 0 o 1;
X^1 y X^2 son ligandos aniónicos; y
R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales,
en donde dos o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar uno o más grupos cíclicos, y adicionalmente en donde uno o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 puede estar anclado a un soporte.

Además, en la fórmula (I), uno o ambos de R^1 y R^2 puede tener la estructura $-(W)_n-U^+V^-$, en la que W se selecciona entre hidrocarbileno, hidrocarbileno sustituido, hidrocarbileno que contiene heteroátomos o hidrocarbileno que contiene heteroátomos sustituido; U es un elemento del Grupo 15 o del Grupo 16 cargado positivamente sustituido con hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos o hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido; V es un contraión cargado negativamente; y n es cero o 1. Además, R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar un radical indenilideno.

Los catalizadores preferidos contienen Ru u Os como el metal de transición del Grupo 8, siendo Ru particularmente preferido.

Numerosas realizaciones de los catalizadores útiles en las reacciones descritas en la presente memoria se describen con más detalle más abajo. Por conveniencia, los catalizadores se describen en grupos, pero debe enfatizarse que no se pretende que estos grupos sean limitantes de ninguna manera. Es decir, cualquiera de los catalizadores útiles en la invención se puede ajustar a la descripción de más de uno de los grupos descritos en la presente memoria.

Un primer grupo de catalizadores, en ese caso, se conoce comúnmente como catalizadores de tipo Grubbs de primera generación y tienen la estructura de fórmula (I). Para el primer grupo de catalizadores, M y m se describen como antes, y n, X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se describen a continuación.

Para el primer grupo de catalizadores, n es 0 y L^1 y L^2 se seleccionan independientemente entre fosfina, fosfina sulfonada, fosfito, fosfinita, fosfonito, arsina, estibina, éter, amina, amida, imina, sulfóxido, carboxilo, nitrosilo, piridina, piridina sustituida, imidazol, imidazol sustituido, pirazina y tioéter. Los ligandos ilustrativos son fosfinas trisustituidas. Las fosfinas trisustituidas preferidas tienen la fórmula $PR^{H1}R^{H2}R^{H3}$, donde R^{H1}, R^{H2}, R^{H3} son cada uno independientemente arilo o alquilo C_1-C_{10} sustituidos o no sustituidos, particularmente alquilo primario, alquilo secundario o cicloalquilo. En el más preferido, L^1 y L^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en trimetilfosfina (PMe_3), trietilfosfina (PEt_3), tri-n-butilfosfina ($PnBu_3$), tri(orto-tolil)fosfina (P-o-$tolil_3$), tri-*terc*-butilfosfina

(P-*terc*-Bu_3), triciclopentilfosfina (PCiclopentil$_3$), triciclohexilfosfina (PCy_3), triisopropilfosfina (P-i-Pr_3), triisobutilfosfina (P-i-Bu_3), trioctilfosfina ($POct_3$), trifenilfosfina (PPh_3), tri(pentafluorofenil)fosfina ($P(C_6F_5)_3$), metildifenilfosfina ($PMePh_2$), dimetilfenilfosfina (PMe_2Ph) y dietilfenilfosfina (PEt_2Ph). Alternativamente, L^1 y L^2 se seleccionan independientemente entre fosfabicicloalcano (p. ej., 9-fosfabiciclo-[3,3,1]nonano monosustituido, o 9-fosfabiciclo[4,2,1]nonano monosustituido tal como ciclohexilofobano, isopropilfobano, etilfobano, metilfobano, butilfobano, pentilfobano, y similares.

X^1 y X^2 son ligandos aniónicos, y pueden ser iguales o diferentes, o están conectados entre sí para formar un grupo cíclico, típicamente, aunque no necesariamente un anillo de cinco a ocho miembros. En realizaciones preferidas, X^1 y X^2 son cada uno independientemente hidrógeno, haluro o uno de los siguientes grupos: alquilo C_1-C_{20}, arilo C_5-C_{24}, alcoxi C_1-C_{20}, aril(C_5-C_{24})oxi, alcoxi(C_2-C_{20})carbonilo, aril(C_6-C_{24})oxicarbonilo, acilo C_2-C_{24}, aciloxi C_2-C_{24}, alquil(C_1-C_{20})sulfonato, aril(C_5-C_{24})sulfonato, alquil(C_1-C_{20})sulfanilo, aril(C_5-C_{24})sulfanilo, alquil(C_1-C_{20})sulfinilo, o aril(C_5-C_{24})sulfinilo. Opcionalmente, X^1 y X^2 pueden estar sustituidos con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C_1-C_{12}, alcoxi C_1-C_{12}, arilo C_5-C_{24} y haluro, que pueden, a su vez, con la excepción del haluro, sustituirse adicionalmente con uno o más grupos seleccionados entre haluro, alquilo C_1-C_6, alcoxi C_1-C_6 y fenilo. En realizaciones más preferidas, X^1 y X^2 son haluro, benzoato, acilo C_2-C_6, alcoxi(C_2-C_6)carbonilo, alquilo C_1-C_6, fenoxi, alcoxi C_1-C_6, alquil(C_1-C_6)sulfanilo, arilo o alquil(C_1-C_6)sulfonilo. En realizaciones aún más preferidas, X^1 y X^2 son cada uno haluro, CF_3CO_2, $CH_3CO_2CFH_2CO_2$, $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO, MeO, EtO, tosilato, mesilato o trifluorometano-sulfonato. En las realizaciones más preferidas, X^1 y X^2 son cada cloruro Alternativamente X^1 y X^2 son independientemente NO_3, -N=C=O, o -N=C=S.

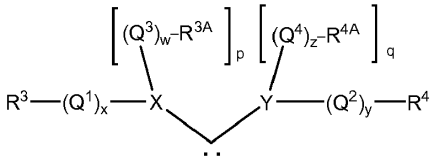
R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo (p. ej., alquilo C_1-C_{20}, alquenilo C_2-C_{20}, alquinilo C_2-C_{20}, arilo C_5-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24}, etc.), hidrocarbilo sustituido (p. ej., alquilo C_1-C_{20} sustituido, alquenilo C_2-C_{20}, alquinilo C_2-C_{20}, arilo C_5-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24}, etc.), hidrocarbilo que contiene heteroátomos (p. ej., alquilo C_1-C_{20} que contiene heteroátomos, alquenilo C_2-C_{20}, alquinilo C_2-C_{20}, arilo C_5-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24}, etc.), e hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido (p. ej., alquilo C_1-C_{20} que contiene heteroátomos sustituido, alquenilo C_2-C_{20}, alquinilo C_2-C_{20}, arilo C_5-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24}, etc.) y grupos funcionales. R^1 y R^2 también se pueden conectar para formar un grupo cíclico, que puede ser alifático o aromático, y puede contener sustituyentes y/o heteroátomos. Generalmente, tal grupo cíclico contendrá de 4 a 12, preferiblemente 5, 6, 7 u 8 átomos en el anillo.

En catalizadores preferidos, R^1 es hidrógeno y R^2 se selecciona entre alquilo C_1-C_{20}, alquenilo C_2-C_{20} y arilo C_5-C_{24}, más preferiblemente alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6 y arilo C_5-C_{14}. Aún más preferiblemente, R^2 es fenilo, vinilo, metilo, isopropilo o t-butilo, opcionalmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C_1-C_6, alcoxi C_1-C_6, fenilo y un grupo funcional Fn como se definió anteriormente en la presente memoria. Lo más preferiblemente, R^2 es fenilo o vinilo sustituido con uno o más radicales seleccionados entre metilo, etilo, cloro, bromo, yodo, flúor, nitro, dimetilamino, metilo, metoxi y fenilo. Óptimamente, R^2 es fenilo o -C=C$(CH_3)_2$.

Dos o más cualesquiera (típicamente dos, tres o cuatro) de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar un grupo cíclico, que incluye ligandos bidentados o multidentados, como se describe, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.312.940. Cuando cualquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se conecta para formar grupos cíclicos, esos grupos cíclicos pueden contener 4 a 12, preferiblemente 4, 5, 6, 7 u 8 átomos, o pueden comprender dos o tres de tales anillos, que pueden estar fusionados o conectados. Los grupos cíclicos pueden ser alifáticos o aromáticos, y pueden contener heteroátomos y/o estar sustituidos. El grupo cíclico puede, en algunos casos, formar un ligando bidentado o un ligando tridentado. Los ejemplos de ligandos bidentados incluyen, pero no se limitan a, bisfosfinas, dialcóxidos, alquildicetonatos y arildicetonatos.

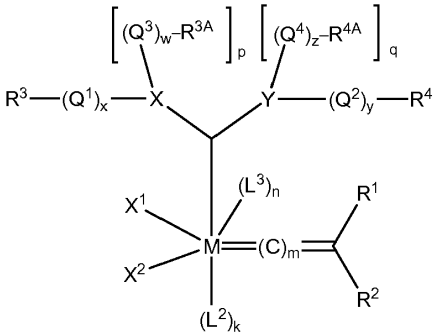
Un segundo grupo de catalizadores, comúnmente conocidos como catalizadores de tipo Grubbs de segunda generación, tienen la estructura de fórmula (I), en donde L^1 es un ligando carbeno que tiene la estructura de fórmula (II)

(II)



de manera que el complejo pueda tener la estructura de fórmula (III)

(III)



en donde M, m, n, X^1, X^2, L^2, L^3, R^1 y R^2 se definen como para el primer grupo de catalizadores, y los sustituyentes restantes son los siguientes;

X e Y son heteroátomos típicamente seleccionados entre N, O, S y P. Dado que O y S son divalentes, p es necesariamente cero cuando X es O o S, q es necesariamente cero cuando Y es O o S, y k es cero o 1. Sin embargo, cuando X es N o P, p es 1, y cuando Y es N o P, q es 1. En una realización preferida, tanto X como Y son N;

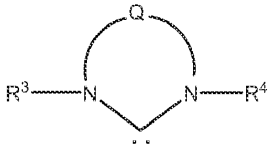
Q^1, Q^2, Q^3 y Q^4 son conectores, por ejemplo, hidrocarbileno (incluyendo hidrocarbileno sustituido, hidrocarbileno que contiene heteroátomos, e hidrocarbileno que contiene heteroátomos sustituido, tal como alquileno sustituido y/o que contiene heteroátomos) o -(CO)-, y w, x, y, y z son independientemente cero o 1, lo que significa que cada conector es opcional. Preferiblemente, w, x, y y z son todos cero. Además, dos o más sustituyentes en átomos adyacentes dentro de Q^1, Q^2, Q^3 y Q^4 pueden estar conectados para formar un grupo cíclico adicional; y

R^3, R^{3A}, R^4 y R^{4A} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos e hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido. Además, X e Y se pueden seleccionar independientemente de carbono y uno de los heteroátomos mencionados anteriormente. Asimismo, L^2 y L^3 se pueden tomar juntos para formar un solo ligando heterocíclico donador de electrones bidentado. Además, R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar un radical indenilideno. Por otra parte, X^1, X^2, L^2, L^3, X e Y se coordinan adicionalmente más con boro o con un carboxilato.

Además, dos o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1, R^2, R^3, R^{3A}, R^4, R^{4A}, Q^1, Q^2, Q^3 y Q^4 se pueden tomar juntos para formar un grupo cíclico, y uno cualquiera o más cualesquiera de X^1, X^2, L^2, L^3, Q^1, Q^2, Q^3, Q^4, R^1, R^2, R^3, R^{3A}, R^4 y R^{4A} se pueden anclar a un soporte. Dos o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1, R^2, R^3, R^{3A}, R^4 y R^{4A} también se pueden tomar como -A-Fn, en donde "A" es un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre alquileno y arilalquileno, en donde la porción alquílica de los grupos alquileno y arilalquileno puede ser lineal o ramificada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, y sustituida o no sustituida, en donde la porción arílica del arilalquileno puede estar sustituida o no, y en donde los heteroátomos y/o grupos funcionales pueden estar presentes en las porciones arílica o alquílica de los grupos alquileno y arilalquileno, y Fn es un grupo funcional, o juntos para formar un grupo cíclico, y uno cualquiera o más cualesquiera de X^1, X^2, L^2, L^3, Q^1, Q^2, Q^3, Q^4, R^1, R^2, R^3, R^{3A}, R^4 y R^{4A} se pueden anclar a un soporte.

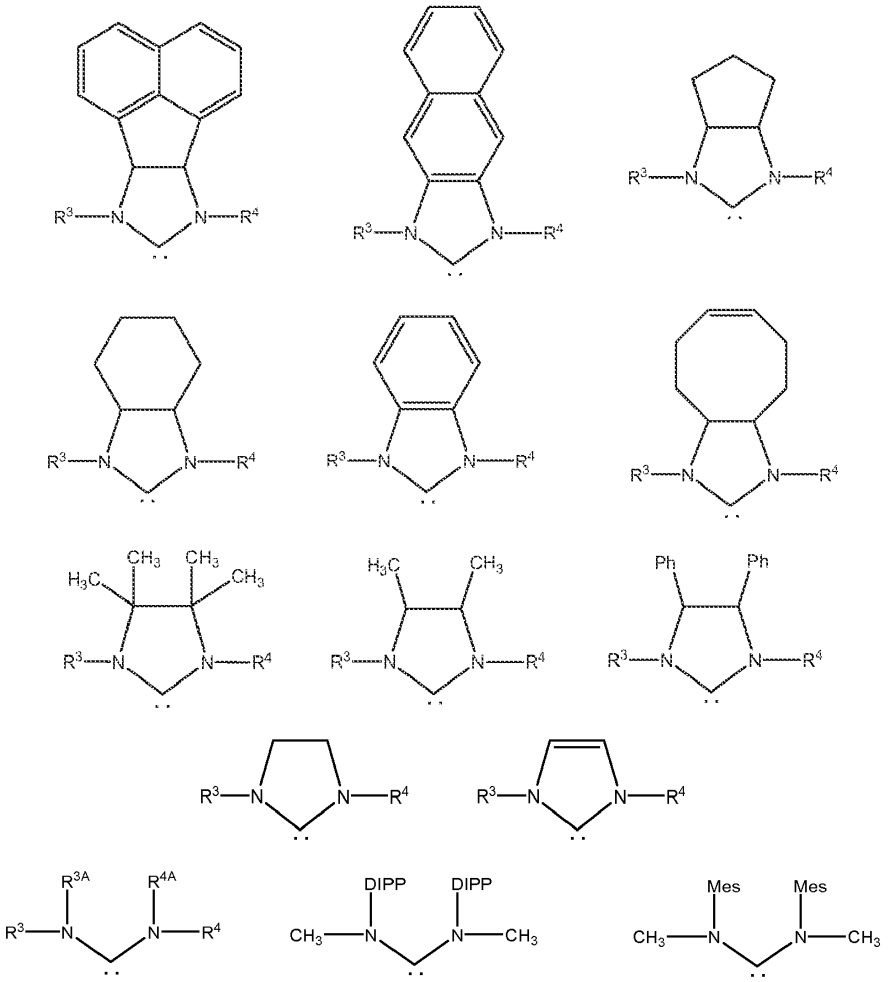
Preferiblemente, R^{3A} y R^{4A} se conectan para formar un grupo cíclico de manera que el ligando de carbeno tenga la estructura de fórmula (IV)

(IV)

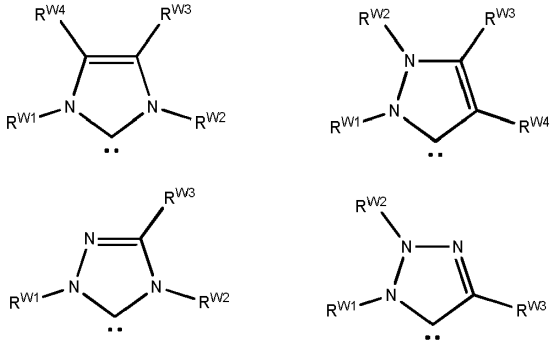


en donde R^3 y R^4 se han definido anteriormente, siendo preferiblemente al menos uno de R^3 y R^4, y más preferiblemente tanto R^3 como R^4, alicíclicos o aromáticos de uno a aproximadamente cinco anillos, y conteniendo opcionalmente uno o más heteroátomos y/o sustituyentes. Q es un conector, típicamente un conector hidrocarbileno, que incluye hidrocarbileno sustituido, hidrocarbileno que contiene heteroátomos y conectores de hidrocarbileno que contienen heteroátomos sustituidos, en donde dos o más sustituyentes en átomos adyacentes dentro de Q también se pueden conectar para formar una estructura cíclica adicional, que puede estar sustituido de manera similar para proporcionar una estructura policíclica fusionada de dos a aproximadamente cinco grupos cíclicos. Q es a menudo, aunque no necesariamente, una conexión de dos átomos o una conexión de tres átomos.

Los ejemplos de ligandos de carbeno N-heterocíclico (NHC) y ligandos de diaminocarbeno acíclico adecuados como L^1 por lo tanto, incluyen, pero no se limitan a, los siguientes donde DIPP es diisopropilfenilo y Mes es 2,4,6-trimetilfenilo:



Los ejemplos adicionales de ligandos de NHC y ligandos de diaminocarbeno acíclicos adecuados como L^1 por lo tanto incluyen, pero no se limitan a los siguientes:

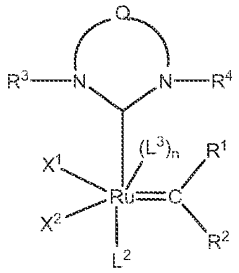


en donde R^{W1}, R^{W2}, R^{W3}, R^{W4} son independientemente hidrógeno, hidrocarbilo no sustituido, hidrocarbilo sustituido o hidrocarbilo que contiene heteroátomos, y donde uno o ambos de R^{W3} y R^{W4} se pueden seleccionar independientemente entre los grupos halógeno, nitro, amido, carboxilo, alcoxi, ariloxi, sulfonilo, carbonilo, tio o nitroso.

Los ejemplos adicionales de ligandos de NHC adecuados como L^1 se describen adicionalmente en las Patentes de Estados Unidos Núm. 7.378.528; 7.652.145; 7.294.717; 6.787.620; 6.635.768; y 6.552.139.

Además, los precursores de carbeno N-heterocíclico activados térmicamente como se describe en Patente de Estados Unidos Núm. 6.838.489, también se pueden utilizar con la presente invención.

Cuando M es rutenio, los complejos preferidos tienen la estructura de fórmula (V)



En una realización más preferida, Q es una conexión de dos átomos que tiene la estructura $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ o $-CR^{11}=CR^{13}-$, preferiblemente $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$, en donde R^{11}, R^{12}, R^{13} y R^{14} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales. Los ejemplos de grupos funcionales aquí incluyen carboxilo, alcoxi C_1-C_{20}, aril(C_5-C_{24})oxi, alcoxi(C_2-C_{20})carbonilo, alcoxi(C_5-C_{24})carbonilo, aciloxi C_2-C_{24}, alquil(C_1-C_{20})tio, aril(C_5-C_{24})tio, alquil(C_1-C_{20})sulfonilo y alquil(C_1-C_{20})sulfinilo, opcionalmente sustituido con uno o más radicales seleccionados entre alquilo C_1-C_{12}, alcoxi C_1-C_{12}, arilo C_5-C_{14}, hidroxilo, sulfhidrilo, formilo y haluro. R^{11}, R^{12}, R^{13} y R^{14} se seleccionan preferiblemente independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_{12}, alquilo C_1-C_{12} sustituido, heteroalquilo C_1-C_{12}, heteroalquilo C_1-C_{12} sustituido, fenilo y fenilo sustituido. Alternativamente, dos de R^{11}, R^{12}, R^{13} y R^{14} se pueden conectar entre sí para formar una estructura anular sustituida o no sustituida, saturada o insaturada, por ejemplo, un grupo alicíclico C_4-C_{12} o un grupo arilo C_5 o C_6, que puede estar sustituido, por ejemplo, con grupos alicíclicos o aromáticos conectados o fusionados, o con otros sustituyentes. En otro aspecto, uno o más de R^{11}, R^{12}, R^{13} y R^{14} comprenden uno o más de los conectores. Además, L^2 puede ser $L^2_{(k)}$, en donde k es cero o 1. R^3 y R^4 pueden ser fenilo no sustituido o fenilo sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo C_1-C_{20}, alquilo C_1-C_{20} sustituido, heteroalquilo C_1-C_{20}, heteroalquilo C_1-C_{20} sustituido, arilo C_5-C_{24}, arilo C_5-C_{24} sustituido, heteroarilo C_5-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24} o haluro. Además, X^1 y X^2 pueden ser halógeno

Cuando R^3 y R^4 son aromáticos, típicamente, aunque no necesariamente están compuestos de uno o dos anillos aromáticos, que pueden estar o no sustituidos, por ejemplo, R^3 y R^4 pueden ser fenilo, fenilo sustituido, bifenilo, bifenilo sustituido o similares. En una realización preferida, R^3 y R^4 son iguales y son cada uno fenilo no sustituido o fenilo sustituido con hasta tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C_1-C_{20}, alquilo C_1-C_{20} sustituido, heteroalquilo C_1-C_{20}, heteroalquilo C_1-C_{20} sustituido, arilo C_5-C_{24}, arilo C_5-C_{24} sustituido, heteroarilo C_5-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24} o haluro. Preferiblemente, cualquier sustituyente presente es hidrógeno, alquilo C_1-C_{12}, alcoxi C_1-C_{12}, arilo C_5-C_{14}, arilo o haluro C_5-C_{14} sustituido. Como ejemplo, R^3 y R^4 son mesitilo (es decir, Mes como se define en la presente memoria).

En un tercer grupo de catalizadores que tienen la estructura de fórmula (I), M, m, n, X^1, X^2, R^1 y R^2 se definen como para el primer grupo de catalizadores, L^1 es un ligando donador de electrones neutro fuertemente coordinado, tal como cualquiera de los descritos para el primer y segundo grupo de catalizadores, y L^2 y L^3 son ligandos donadores de electrones neutros que se coordinan débilmente en forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. De nuevo, n es cero o 1, de modo que L^3 puede estar presente o no. Generalmente, en el tercer grupo de catalizadores, L^2 y L^3 son grupos monocíclicos de cinco o seis miembros opcionalmente sustituidos que contienen de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 3, lo más preferiblemente de 1 a 2 heteroátomos, o son estructuras bicíclicas o policíclicas opcionalmente sustituidas compuestas de 2 a 5 de tales grupos monocíclicos de cinco o seis miembros. Si el grupo heterocíclico está sustituido, no debe estar sustituido en un heteroátomo de coordinación, y cualquier radical cíclico dentro de un grupo heterocíclico generalmente no estará sustituido con más de 3 sustituyentes.

Para el tercer grupo de catalizadores, ejemplos de L^2 y L^3 incluyen, sin limitación, heterociclos que contienen nitrógeno, azufre, oxígeno o una mezcla de los mismos.

Los ejemplos de heterociclos que contienen nitrógeno apropiados para L^2 y L^3 incluyen piridina, bipiridina, piridazina, pirimidina, bipiridamina, pirazina, 1,3,5-triazina, 1,2,4-triazina, 1,2,3-triazina, pirrol, 2H-pirrol, 3H-pirrol, pirazol, 2H -imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, indol, 3H-indol, 1H-isoindol, ciclopenta(b)piridina, indazol, quinolina, bisquinolina, isoquinolina, bisisoquinolina, cinolina, quinazolina, naftiridina, piperidina, piperazina, pirrolidina, pirazolidina, quinuclidina, imidazolidina, picolilimina, purina, benzimidazol, bisimidazol, fenazina, acridina y carbazol. Los heterociclos que contienen nitrógeno pueden estar opcionalmente sustituidos en un heteroátomo no coordinador con un sustituyente que no sea hidrógeno.

Los ejemplos de heterociclos que contienen azufre apropiados para L^2 y L^3 incluyen tiofeno, 1,2-ditiol, 1,3-ditiol, tiepina, benzo(b)tiofeno, benzo(c)tiofeno, tiionafteno, dibenzotiofeno, 2H-tiopirano, 4H-tiopirano y tioantreno.

Los ejemplos de heterociclos que contienen oxígeno apropiados para L^2 y L^3 incluyen 2H-pirano, 4H-pirano, 2-pirona, 4-pirona, 1,2-dioxina, 1,3-dioxina, oxepina, furano, 2H-1-benzopymn, cumarina, cumarona, cromeno, croman-4-ona, isocromen-1-ona, isocromen-3-ona, xanteno, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano y dibenzofurano.

Los ejemplos de heterociclos mixtos apropiados para L^2 y L^3 incluyen isoxazol, oxazol, tiazol, isotiazol, 1,2,3-oxadiazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3,4-oxatriazol, 1,2,3,5-oxatriazol, 3H-1,2,3-dioxazol, 3H-1,2-oxatiol, 1,3-oxatiol, 4H-1,2-oxazina, 2H-1,3-oxazina, 1,4-oxazina, 1,2,5-oxatiazina, o-isooxazina, fenoxazina, fenotiazina, pirano[3,4-b]pirrol, indoxazina, benzoxazol, antranilo y morfolina.

Los ligandos L^2 y L^3 preferido son heterociclos aromáticos que contienen nitrógeno y que contienen oxígeno, y los ligandos L^2 y L^3 particularmente preferidos son los ligandos N-heteroarílicos monocíclicos que están opcionalmente sustituidos con 1 a 3, preferiblemente 1 o 2, sustituyentes. Los ejemplos específicos de los ligandos L^2 y L^3 particularmente preferidos son piridina y piridinas sustituidas, tales como 3-bromopiridina, 4-bromopiridina, 3,5-dibromopiridina, 2,4,6-tribromopiridina, 2,6-dibromopiridina, 3-cloropiridina, 4-cloropiridina, 3,5-dicloropiridina, 2,4,6-tricloropiridina, 2,6-dicloropiridina, 4-yodopiridina, 3,5-diyodopiridina, 3,5-dibromo-4-metilpiridina, 3,5-dicloro-4-metilpiridina, 3,5-dimetil-4-bromopiridina, 3,5-dimetilpiridina, 4-metilpiridina, 3,5-diisopropilpiridina, 2,4,6-trimetilpiridina, 2,4,6-triisopropilpiridina, 4-(*terc*-butil)piridina, 4-fenilpiridina, 3,5-difenilpiridina, 3,5-dicloro-4-fenilpiridina y similares.

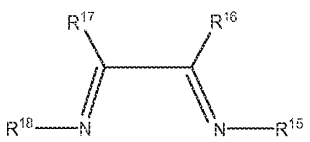
En general, cualquier sustituyente presente en L^2 y/o L^3 se selecciona entre halo, alquilo C_1-C_{20}, alquilo C_1-C_{20} sustituido, heteroalquilo C_1-C_{20}, heteroalquilo C_1-C_{20} sustituido, arilo C_5-C_{24}, arilo C_5-C_{24} sustituido, heteroarilo C_5-C_{24}, heteroarilo C_5-C_{24} sustituido, C_6-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24} sustituido, heteroalcarilo C_6-C_{24}, heteroalcarilo C_6-C_{24} sustituido, aralquilo C_6-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24} sustituido, heteroaralquilo C_6-C_{24}, heteroaralquilo C_6-C_{24} sustituido y grupos funcionales, incluyendo los grupos funcionales adecuados, sin limitación, alcoxi C_1-C_{20}, aril(C_5-C_{24})oxi, alquil(C_2-C_{20})carbonilo, aril(C_6-C_{24})carbonilo, alquil(C_2-C_{20})carboniloxi, aril(C_6-C_{24})carboniloxi, alcoxi(C_2-C_{20})carbonilo, aril(C_6-C_{24})oxicarbonilo, halocarbonilo, alquil(C_2-C_{20})carbonato, aril(C_6-C_{24})carbonato, carboxi, carboxilato, carbamoilo, carbamoilo sustituido con mono-(alquilo C_1-C_{20}), carbamoilo sustituido con di-(alquilo C_1-C_{20}), di-N-(alquilo C_1-C_{20}), carbamoilo sustituido con N-(arilo C_5-C_{24}), carbamoilo sustituido con mono-(arilo C_3-C_{24}), carbamoilo sustituido con di-(arilo C_6-C_{24}), tiocarbamoilo, tiocarbamoilo sustituido con mono-(alquilo C_1-C_{20}), tiocarbamoilo sustituido con di-(alquilo C_1-C_{20}), tiocarbamoilo sustituido con di-N-(alquilo C_1-C_{20})-N-(arilo C_6-C_{24}), tiocarbamoilo sustituido con mono-(arilo C_6-C_{24}), tiocarbamoilo sustituido con di-(arilo C_6-C_{24}), carbamido, formilo, tioformilo, amino, amino sustituido con mono-(alquilo C_1-C_{20}), amino sustituido con di-(alquilo C_1-C_{20}), amino sustituido con mono-(arilo C_5-C_{24}), amino sustituido con di-(arilo C_5-C_{24}), di-N-(alquilo C_1-C_{20}), amino sustituido con N-(arilo C_5-C_{24}), alquil(C_2-C_{20})amido, aril(C_6-C_{24})amido, imino, alquil(C_1-C_{20})imino, aril(C_5-C_{24})imino, nitro y nitroso. Además, dos sustituyentes adyacentes se pueden tomar juntos para formar un anillo, generalmente un anillo alicíclico o arílico de cinco o seis miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos y de 1 a 3 sustituyentes como anteriormente.

Los sustituyentes preferidos en L^2 y L^3 incluyen, sin limitación, halo, alquilo C_1-C_{12}, alquilo C_1-C_{12} sustituido, heteroalquilo C_1-C_{12}, heteroalquilo C_1-C_{12} sustituido, arilo C_5-C_{14}, arilo C_5-C_{14} sustituido, heteroarilo C_5-C_{14}, heteroarilo C_5-C_{14} sustituido, alcarilo C_6-C_{16}, alcarilo C_6-C_{16} sustituido, heteroalcarilo C_6-C_{16}, heteroalcarilo C_6-C_{16} sustituido, aralquilo C_6-C_{16}, aralquilo C_6-C_{16} sustituido, heteroaralquilo C_6-C_{16}, heteroaralquilo C_6-C_{16} sustituido, alcoxi C_1-C_{12}, aril(C_5-C_{14})oxi, alquil(C_2-C_{12})carbonilo, aril(C_6-C_{14})carbonilo, alquil(C_2-C_{12})carboniloxi, aril(C_6-C_{14})carboniloxi, alcoxi(C_2-C_{12})carbonilo, aril(C_6-C_{14})oxicarbonilo, halocarbonilo, formilo, amino, amino sustituido con mono-(alquilo C_1-C_{12}), amino sustituido con di-(alquilo C_1-C_{12}), amino sustituido con mono-(arilo C_3-C_{14}), amino sustituido con di-(arilo C_5-C_{14}) y nitro.

A partir de lo anterior, los sustituyentes más preferidos son halo, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, alcoxi C_1-C_6, fenilo, fenilo sustituido, formilo, N,N-di(alquil C_1-C_6)amino, nitro y heterociclos de nitrógeno como se describió anteriormente (incluyendo, por ejemplo, pirrolidina, piperidina, piperazina, pirazina, pirimidina, piridina, piridazina, etc.).

En ciertas realizaciones, L^2 y L^3 también se pueden tomar juntos para formar un ligando bidentado o multidentado que contiene dos o más, generalmente dos, heteroátomos coordinantes como N, O, S o P, prefiriéndose entre tales ligandos los ligandos de diimina del tipo Brookhart. Un ligando bidentado representativo tiene la estructura de fórmula (VI)

(VI)

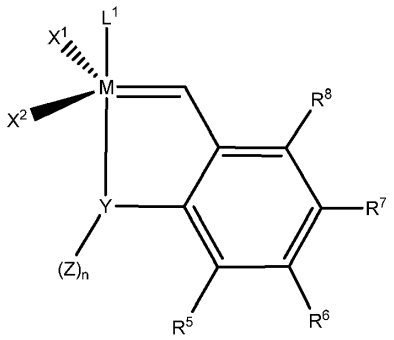


en donde R^{15}, R^{16}, R^{17} y R^{18} hidrocarbilo (p. ej., alquilo C_1-C_{20}, alquenilo C_2-C_{20}, alquinilo C_2-C_{20}, arilo C_5-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24} o aralquilo C_6-C_{24}), hidrocarbilo sustituido (p. ej., alquilo C_1-C_{20} sustituido, alquenilo C_2-C_{20}, alquinilo C_2-C_{20},

arilo C_5-C_{24}, alcarilo C_6-C_{24} o aralquilo C_6-C_{24}), hidrocarbilo que contiene heteroátomos (p. ej., heteroalquilo C_1-C_{20}, heteroarilo C_5-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24} que contiene heteroátomos o alcarilo C_6-C_{24} que contiene heteroátomos) o hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido (p. ej., heteroalquilo C_1-C_{20} sustituido, heteroarilo C_5-C_{24}, aralquilo C_6-C_{24} que contiene heteroátomos o alcarilo C_6-C_{24} que contiene heteroátomos) o (1) R^{15} y R^{16}, (2) R^{17} y R^{18}, (3) R^{16} y R^{17} o (4) tanto R^{15} y R^{16} como R^{17} y R^{18}, se pueden tomar juntos para formar un anillo, es decir, un N-heterociclo. Los grupos cíclicos preferidos en tal caso son anillos de cinco y seis miembros, típicamente anillos aromáticos.

En un cuarto grupo de catalizadores que tienen la estructura de fórmula (I), dos de los sustituyentes se toman juntos para formar un ligando bidentado o un ligando tridentado. Los ejemplos de ligandos bidentados incluyen, pero no se limitan a, bisfosfinas, dialcóxidos, alquildicetonatos y arildicetonatos. Los ejemplos específicos incluyen $-P(Ph)_2CH_2CH_2P(Ph)_2-$, $-As(Ph)_2CH_2CH_2As(Ph_2)-$, $-P(Ph)_2CH_2CH_2C(CF_3)_2O-$, dianiones binaftolato, dianiones pinacolato, $-P(CH_3)_2(CH_2)_2P(CH_3)_2-$ y $-OC(CH_3)_2(CH_3)_2CO-$. Los ligandos bidentados preferidos son $-P(Ph)_2CH_2CH_2P(Ph)_2-$ y $-P(CH_3)_2(CH_2)_2P(CH_3)_2-$. Los ligandos tridentados incluyen, pero no se limitan a, $(CH_3)_2NCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2N(CH_3)_2$. Otros ligandos tridentados preferidos son aquellos en los cuales tres de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 (p. ej., X^1, L^1, y L^2) se toman juntos para que sean ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, cada uno opcionalmente sustituido con alquenilo C_2-C_{20}, alquinilo C_2-C_{20}, alquilo C_1-C_{20}, arilo C_5-C_{20}, alcoxi C_1-C_{20}, alquenil(C_2-C_{20})oxi, alquinil(C_2-C_{20})oxi, aril(C_5-C_{20})oxi, alcoxi(C_2-C_{20})carbonilo, alquil(C_1-C_{20})tio, alquil(C_1-C_{20})sulfonilo, o alquil(C_1-C_{20})sulfinilo, cada uno de los cuales puede estar adicionalmente sustituido con alquilo C_1-C_6, haluro, alcoxi C_1-C_6 o con un grupo fenilo opcionalmente sustituido con haluro, alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6. Más preferiblemente, en compuestos de este tipo, X, L^1, y L^2 se toman juntos para que sean ciclopentadienilo o indenilo, cada uno opcionalmente sustituido con vinilo, alquilo C_1-C_{10}, arilo C_5-C_{20}, carboxilato C_1-C_{10}, alcoxi(C_2-C_{10})carbonilo, alcoxi C_1-C_{10} o ariloxi C_5-C_{20}, cada uno opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_6, haluro, alcoxi,C_1-C_6 o con un grupo fenilo opcionalmente sustituido con haluro, alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 Lo más preferiblemente X, L^1 y L^2 se pueden tomar juntos para que sean ciclopentadienilo, opcionalmente sustituido con vinilo, hidrógeno, metilo o fenilo. Los ligandos tetradentados incluyen, pero no se limitan a $O_2C(CH_2)_2P(Ph)(CH_2)_2P(Ph)(CH_2)_2CO_2$, ftalocianinas y porfirinas.

Los complejos en los que Y está coordinado con el metal son ejemplos de un quinto grupo de catalizadores, y comúnmente se denominan catalizadores de "Grubbs-Hoveyda". La fórmula (VII) puede describir los complejos de carbeno de metal activo por metátesis de Grubbs-Hoveyda.



(VII)

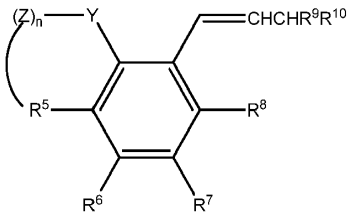
en donde,

M es un metal de transición del Grupo 8, particularmente Ru u Os, o, más particularmente, Ru;
X^1, X^2, y L^1 se definen como antes en la presente memoria;
Y es un heteroátomo seleccionado entre N, O, S y P; preferiblemente Y es O o N;
R^5, R^6, R^7 y R^8 se seleccionan cada uno, independientemente, del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, alquenilo que contiene heteroátomos, heteroalquenilo, heteroarilo, alcoxi, alqueniloxi, ariloxi, alcoxicarbonilo, carbonilo, alquilamino, alquiltio, aminosulfonilo, monoalquilaminosulfonilo, dialquilaminosulfonilo, alquilsulfonilo, nitrilo, nitro, alquilsulfinilo, trihaloalquilo, perfluoroalquilo, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, hidroxilo, éster, éter, amina, imina, amida, amida sustituida con halógeno, sulfuro, disulfuro, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato, borato o -A-Fn, en donde "A" y Fn se han definido anteriormente; y cualquier combinación de Y, Z, R^5, R^6, R^7 y R^8 se puede combinar para formar uno o más grupos cíclicos;
n es 0, 1 o 2, de modo que n es 1 para los heteroátomos divalentes O o S, y n es 2 para los heteroátomos trivalentes N o P; y
Z es un grupo seleccionado entre hidrógeno, alquilo, arilo, alquilo funcionalizado, arilo funcionalizado donde el grupo o grupos funcionales pueden ser independientemente uno o más o los siguientes: alcoxi, ariloxi, halógeno, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, hidroxilo, éster, éter, amina, imina, amida, trifluoroamida, sulfuro, disulfuro, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato o borato; metilo, isopropilo, sec-butilo, t-butilo, neopentilo, bencilo, fenilo y trimetilsililo; y en donde cualquier combinación o

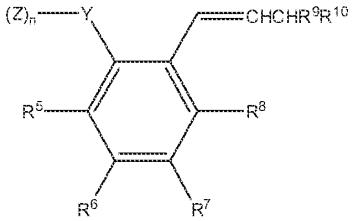
combinaciones de X^1, X^2, L^1, Y, Z, R^5, R^6, R^7 y R^8 se puede conectar a un soporte. Además, R^5, R^6, R^7 y R^8 pueden ser independientemente tioisocianato, cianato o tiocianato. Además, Z puede ser independientemente tioisocianato, cianato o tiocianato.

En general, los complejos de Grubbs-Hoveyda útiles en la invención contienen un radical alquilideno quelante de fórmula (VIII)

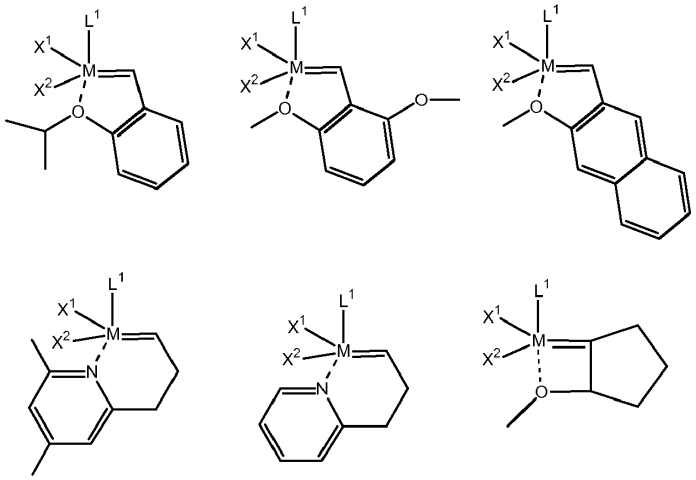
(VIII)



en donde Y, n, Z, R^5, R^6, R^7 y R^8 se definen como antes en la presente memoria;
Y, Z y R^5 opcionalmente se pueden conectar para formar una estructura cíclica; y
R^9 y R^{10} se seleccionan cada uno, independientemente, entre hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado entre alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alcoxi(C_2-C_{20})carbonilo o trialquil(C_1-C_{20})sililo, en donde cada uno de los grupos sustituyentes está sustituido o no sustituido; y en donde cualquier combinación o combinaciones de Z, Y, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 y R^{10} se puede conectar a un soporte. El radical alquilideno quelante se puede obtener a partir de un precursor de ligando que tiene la fórmula

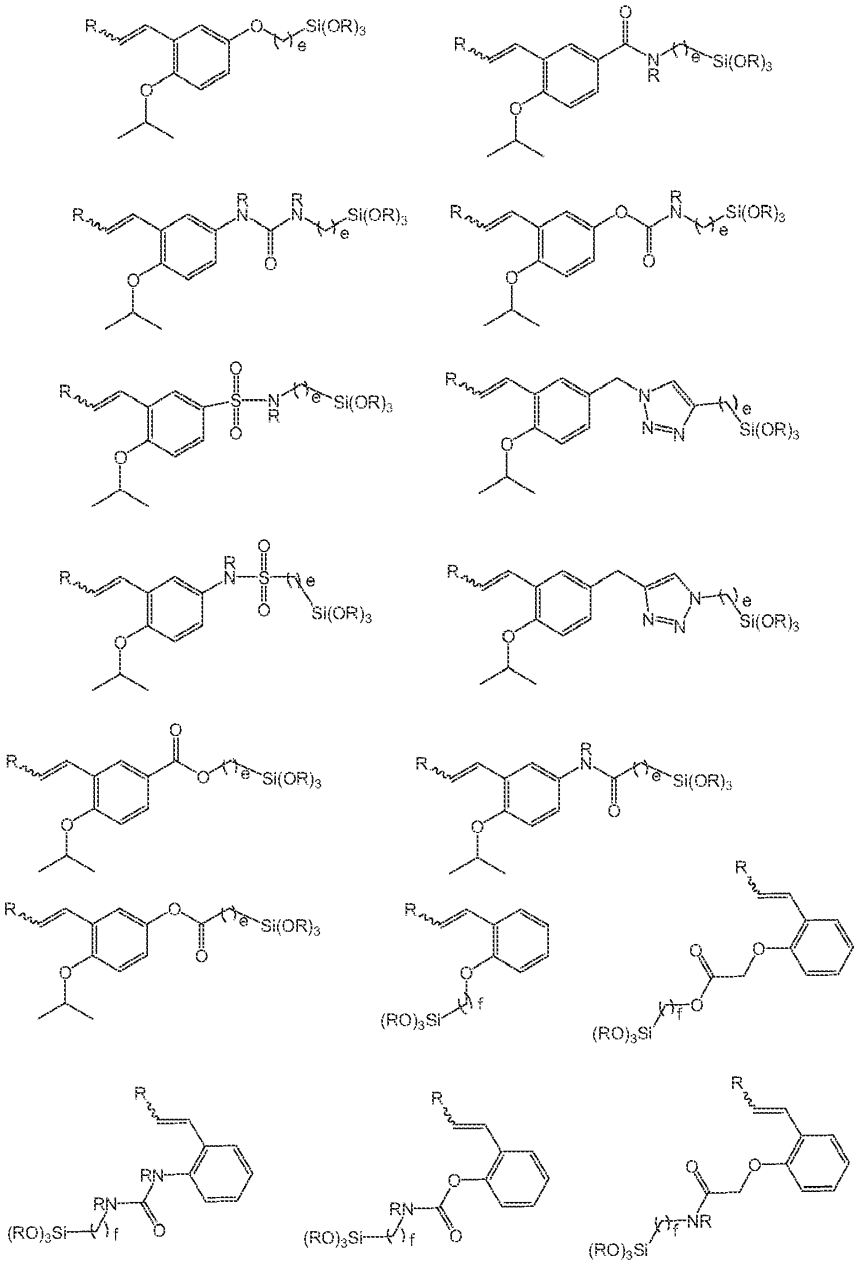


Los ejemplos de complejos que comprenden ligandos de Grubbs-Hoveyda adecuados en la invención incluyen:

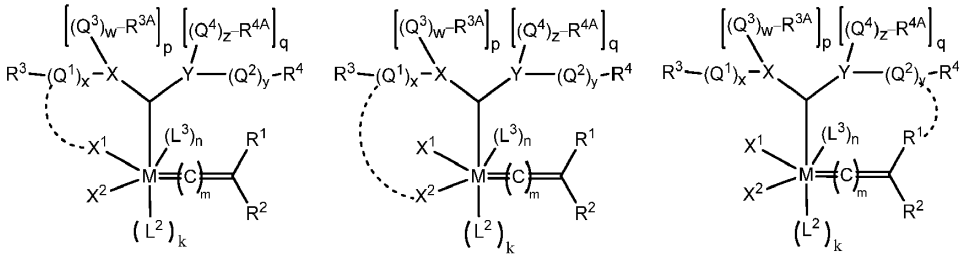


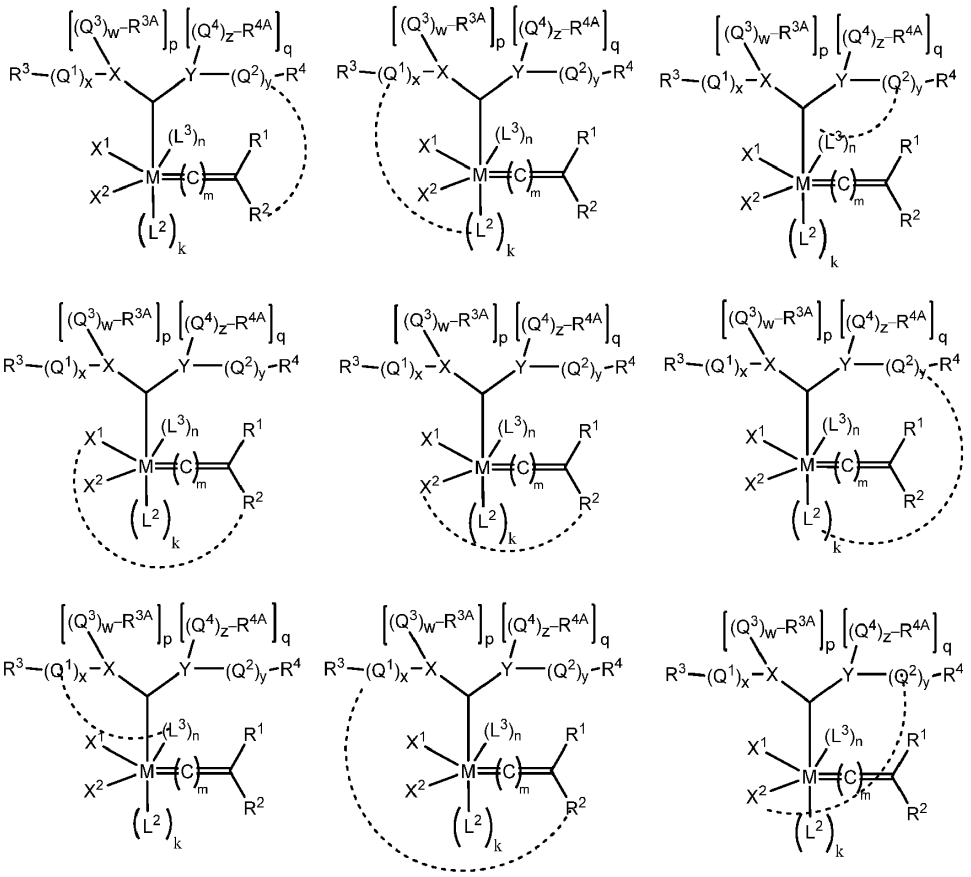
en donde, L^1, X^1, X^2, y M se describen como para cualquiera de los otros grupos de catalizadores. Los carbenos quelantes y los precursores de carbeno adecuados son descritos adicionalmente por Pederson et al. (Patentes de Estados Unidos Núm. 7.026.495 y 6.620.955) y Hoveyda et al. (Patente de Estados Unidos Núm. 6.921.735 y documento WO0214376).

Otros complejos útiles incluyen estructuras en las que L^2 y R^2 de acuerdo con las fórmulas (I), (III) o (V) están conectadas, tales como los compuestos estirénicos que también incluyen un grupo funcional para la unión a un soporte. Los ejemplos en los que el grupo funcional es un radical funcionalizado con trialcoxisililo incluyen, pero no se limitan a, los siguientes:



Los ejemplos adicionales de complejos que tienen ligandos conectados incluyen aquellos que tienen enlaces entre un ligando NHC neutro y un ligando aniónico, un ligando NHC neutro y un ligando alquilidina, un ligando NHC neutro y un ligando L^2, un ligando NHC neutro y un ligando L^3, un ligando aniónico y un ligando alquilidina, y cualquier combinación de los mismos. Si bien las estructuras posibles son demasiado numerosas para enumerarlas aquí, algunas estructuras adecuadas basadas en la fórmula (III) incluyen:

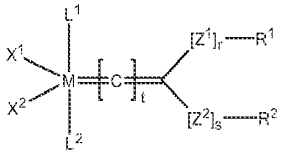




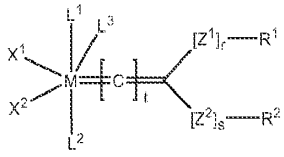
Además de los catalizadores que tienen la estructura de fórmula (I), como se describió anteriormente, otros complejos de carbeno de metal de transición incluyen, entre otros:

complejos de carbeno de metal de rutenio u osmio neutros que contienen centros metálicos que están formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento de electrones de 16, están penta-coordinados y tienen la fórmula general (IX);
complejos de carbeno de metal de rutenio u osmio neutros que contienen centros metálicos que están formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento de electrones de 18, están hexa-coordinados y tienen la fórmula general (X);
complejos de carbeno de metal rutenio u osmio catiónicos que contienen centros metálicos que están formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento de electrones de 14, están tetra-coordinados y tienen la fórmula general (XI); y
complejos de carbeno de metal de rutenio u osmio catiónicos que contienen centros metálicos que están formalmente en el estado de oxidación +2, tienen un recuento de electrones de 14 o 16, están tetracoordinados o pentacoordinados, respectivamente, y tienen la fórmula general (XII)

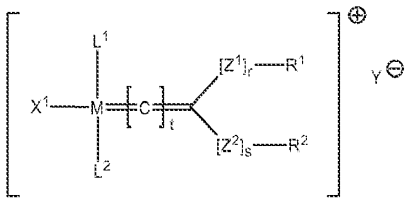
(IX)



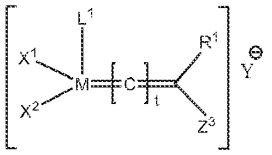
(X)



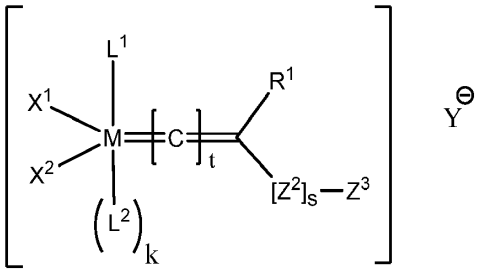
(XI)



(XIIa)



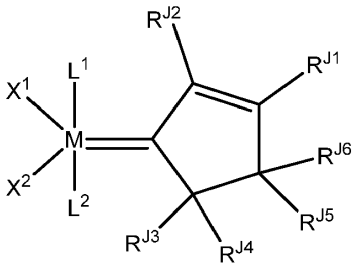
(XIIb)



en donde:

M, X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se definen como para cualquiera de los grupos de catalizadores definidos previamente;
r y s son independientemente cero o 1;
t es un número entero en el intervalo de cero a 5;
k es un número entero en el intervalo de cero a 1;
Y es cualquier anión no coordinador (p. ej., un ion haluro, BF_4^-, etc.);
Z^1 y Z^2 se seleccionan independientemente entre -O-, -S-, -NR^2-, -PR^2-, -P(=O)R^2-, -$P(O^2)$-, -P(=O)(OR^2)-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -OC(=O)-, -OC(=O)O-, -S(=O)- y -$S(=O)_2$-;
Z^3 es cualquier radical catiónico tal como -$P(R^2)_3^+$ o -$N(R^2)_3^+$; y
dos o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, Z^1, Z^2, Z^3, R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar un grupo cíclico, por ejemplo, un ligando multidentado, y en donde uno o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, Z^1, Z^2, Z^3, R^1 y R^2 se pueden anclar a un soporte. Además, Z^1 y Z^2 también puede ser una conexión hidrocarbileno C_1-C_{20} opcionalmente sustituida y/o que contiene opcionalmente heteroátomos.

Además, otro grupo de catalizadores de metátesis de olefinas que se pueden utilizar en la invención descrita en la presente memoria, es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que tiene la estructura de fórmula (XIII):

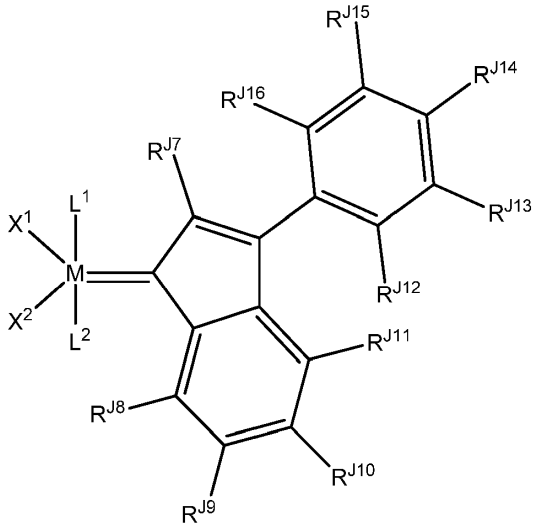


(XIII)

en donde M es un metal de transición del Grupo 8, particularmente rutenio u osmio, o más concretamente rutenio;
X^1, X^2, L^1, y L^2 se definen como para el primer y segundo grupos de catalizadores definidos anteriormente; y
R^{J1}, R^{J2}, R^{J3}, R^{J4}, R^{J5} y R^{16} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, alquenilo que contiene heteroátomos, heteroalquenilo, heteroarilo, alcoxi, alqueniloxi, ariloxi, alcoxicarbonilo, carbonilo, alquilamino, alquiltio, aminosulfonilo, monoalquilaminolsulfonilo, dialquilaminosulfonilo, alquilsulfonilo, nitrilo, nitro, alquilsulfinilo,

trihaloalquilo, perfluoroalquilo, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, tioisocianato, cianato, tiocianato, hidroxilo, éster, éter, tioéter, amina, alquilamina, imina, amida, amida sustituida con halógeno, trifluoroamida, sulfuro, disulfuro, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato, borato o -A-Fn, en donde "A" es un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre alquileno y arilalquileno, en donde la porción alquílica de los grupos alquileno y arilalquileno puede ser lineal o ramificada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica, y sustituida o no sustituida, en donde la porción arílica del arilalquileno puede estar sustituida o no sustituida, y en donde los heteroátomos y/o grupos funcionales pueden estar presentes en las porciones arílica o alquílica de los grupos alquileno y arilalquileno, y Fn es un grupo funcional, o uno cualquiera o más de los R^{J1}, R^{J2}, R^{J3}, R^{J4}, R^{J5} y R^{J6} se pueden conectar entre sí para formar un grupo cíclico, o uno cualquiera o más de los R^{J1}, R^{J2}, R^{J3}, R^{J4}, R^{J5} y R^{J6} se pueden anclar a un soporte.

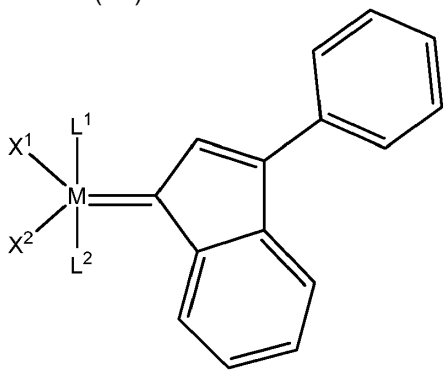
Además, una realización preferida del complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula (XIII) es un complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula (XIV):



(XIV)

en donde M, X^1, X^2, L^1, L^2, se definen como antes para el complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula XIII; y
R^{17}, R^{18}, R^{J9}, R^{J10}, R^{J11}, R^{J12}, R^{J13}, R^{J14}, R^{J15} y R^{J16} se definen como antes para R^{J1}, R^{J2}, R^{J3}, R^{J4}, R^{J5} y R^{J6} para el complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula XIII o uno cualquiera o más de los R^{17}, R^{J8}, R^{J9}, R^{J10}, R^{J11}, R^{J12}, R^{J13}, R^{J14}, R^{J15} y R^{J16} se pueden conectar entre sí para formar un grupo cíclico, o uno cualquiera o más de los R^{J7}, R^{18}, R^{J9}, R^{J10}, R^{J11}, R^{J12}, R^{J13}, R^{J14}, R^{J15} y R^{J16} se pueden anclar a un soporte.

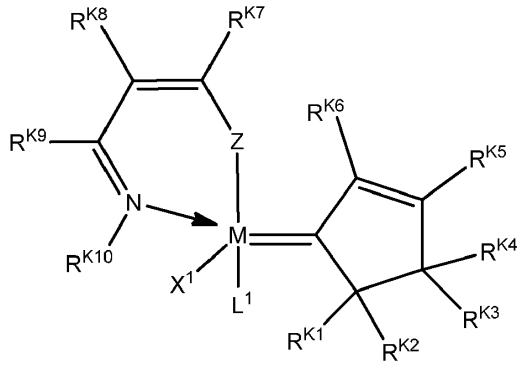
Además, otra realización preferida del complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula (XIII) es un complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula (XV):



(XV)

en donde M, X^1, X^2, L^1, L^2, se definen como antes para el complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula (XIII).

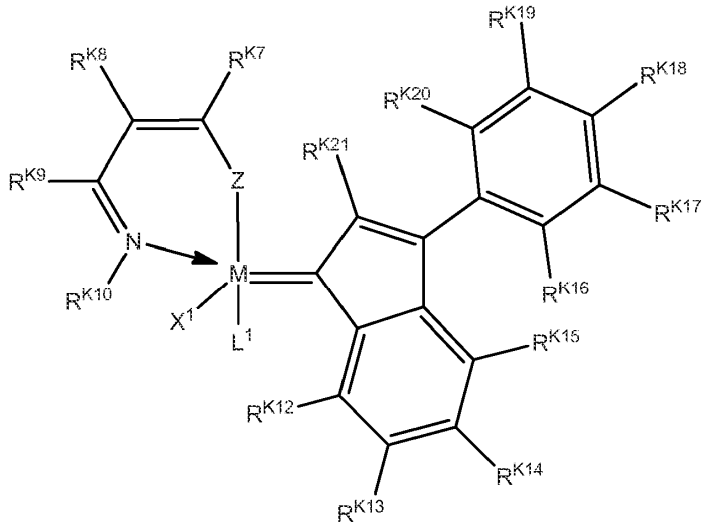
Además, otro grupo de catalizadores de metátesis de olefinas que se pueden utilizar en la invención descrita en la presente memoria, es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que comprende un ligando base de Schiff que tiene la estructura de fórmula (XVI):



(XVI)

en donde M es un metal de transición del Grupo 8, particularmente rutenio u osmio, o más concretamente, rutenio;
X^1 y L^1 se definen como para el primer y segundo grupos de catalizadores definidos anteriormente;
Z se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, azufre, selenio, NR^{K11}, PR^{K11}, AsR^{K11}y SbR^{K11}; y
R^{K1}, R^{K2}, R^{K3}, R^{K4}, R^{K5}, R^{K6}, R^{K7}, R^{K8}, R^{K9}, R^{K10} y R^{K11} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, alquenilo que contiene heteroátomos, heteroalquenilo, heteroarilo, alcoxi, alqueniloxi, ariloxi, alcoxicarbonilo, carbonilo, alquilamino, alquiltio, aminosulfonilo, monoalquilaminosulfonilo, dialquilaminosulfonilo, alquilsulfonilo, nitrilo, nitro, alquilsulfinilo, trihaloalquilo, perfluoroalquilo, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, tioisocianato, cianato, tiocianato, hidroxilo, éster, éter, tioéter, amina, alquilamina, imina, amida, amida sustituida con halógeno, trifluoroamida, sulfuro, disulfuro, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato, borato o -A-Fn, en donde "A" es un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre alquileno y arilalquileno, en donde la porción alquílica de los grupos alquileno y arilalquileno pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, y sustituidos o no sustituidos, en donde la porción arílica dela arilalquileno puede estar sustituida o no sustituida, y en donde los heteroátomos y/o grupos funcionales pueden estar presentes en las porciones arilílicas o alquílicas de los grupos alquileno y arilalquileno, y Fn es un grupo funcional, o uno cualquiera o más de los R^{K1}, R^{K2}, R^{K3}, R^{K4}, R^{K5}, R^{K6}, R^{K7}, R^{K8}, R^{K9}, R^{K10} y R^{K11} se pueden conectar entre sí para formar un grupo cíclico, o uno cualquiera o más de los R^{K1}, R^{K2}, R^{K3}, R^{K4}, R^{K5}, R^{K6}, R^{K7}, R^{K8}, R^{K9}, R^{K10} y R^{K11} se pueden anclar a un soporte.

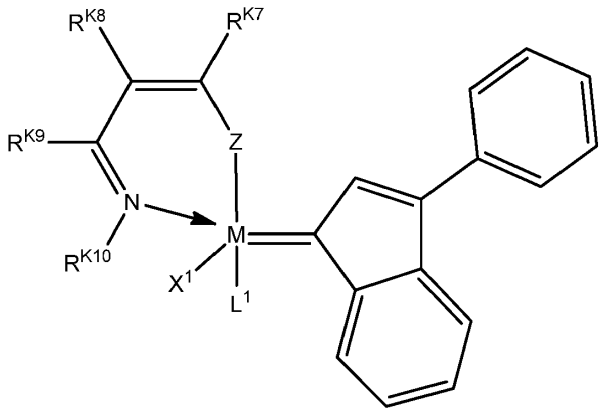
Además, una realización preferida del complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula (XVI) es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que comprende un ligando base de Schiff que tiene la estructura de fórmula (XVII):



(XVII)

en donde M, X^1, L^1, Z, R^{K7}, R^{K8}, R^{K9}, R^{K10} y R^{K11} se definen como antes para el complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula XVI; y
R^{K12}, R^{K13}, R^{K14}, R^{K15}, R^{K16}, R^{K17}, R^{K18}, R^{K19}, R^{K20} y R^{K21} se definen como antes para R^{K1}, R^{K2}, R^{K3}, R^{K4}, R^{K5} y R^{K6} para el complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula XVI, o uno cualquiera o más de los R^{K7}, R^{K8}, R^{K9}, R^{K10}, R^{K11}, R^{K12}, R^{K13}, R^{K14}, R^{K15}, R^{K16}, R^{K17}, R^{K18}, R^{K19}, R^{K20} y R^{K21} se pueden conectar entre sí para formar un grupo cíclico, o uno cualquiera o más de los R^{K7}, R^{K8}, R^{K9}, R^{K10}, R^{K11}, R^{K12}, R^{K13}, R^{K14}, R^{K15}, R^{K16}, R^{K17}, R^{K18}, R^{K19}, R^{K20} y R^{K21} se pueden anclar a un soporte.

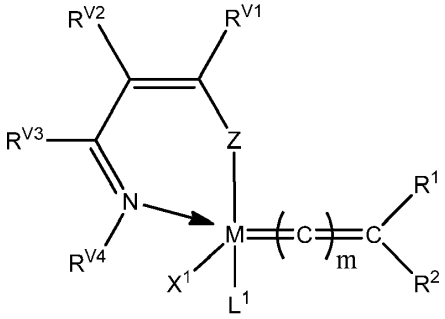
Además, otra realización preferida del complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula (XVI) es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que comprende un ligando base de Schiff que tiene la estructura de fórmula (XVIII):



(XVIII)

en donde M, X^1, L^1, Z, R^{K7}, R^{K8}, R^{K9}, R^{K10} y R^{K11}, se definen como antes para el complejo de metal de transición del Grupo 8 de fórmula XVI.

Además, otro grupo de catalizadores de metátesis de olefinas que se pueden utilizar en la invención descrita en la presente memoria, es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que comprende un ligando base de Schiff que tiene la estructura de fórmula (XIX):



(XIX)

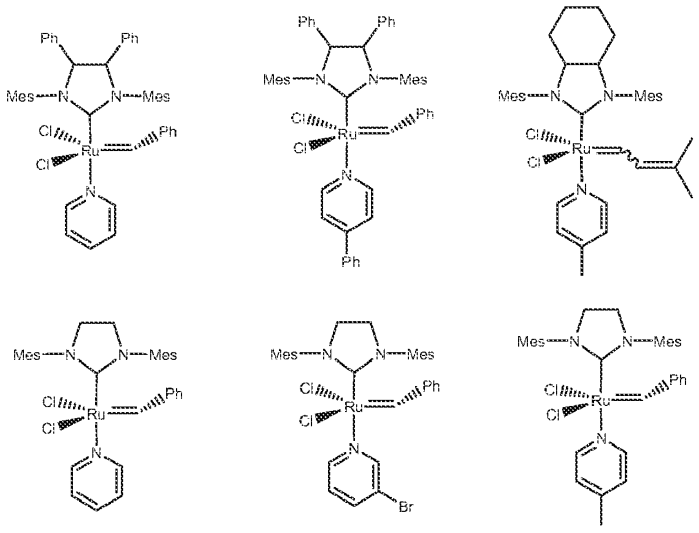
en donde M es un metal de transición del Grupo 8, particularmente rutenio u osmio, o más concretamente, rutenio;
X^1, L^1, R^1 y R^2 se definen como para el primer y segundo grupos de catalizadores definidos anteriormente;
Z se selecciona del grupo que consiste en oxígeno, azufre, selenio, NR^{V5}, PR^{V5}, AsR^{V5} y SbR^{V5};
m es 0, 1 o 2; y
R^{V1}, R^{V2}, R^{V3}, R^{V4} y R^{V5} se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroalquilo, alquenilo que contiene heteroátomos, heteroalquenilo, heteroarilo, alcoxi, alqueniloxi, ariloxi, alcoxicarbonilo, carbonilo, alquilamino, alquiltio, aminosulfonilo, monoalquilaminolsulfonilo, dialquilaminosulfonilo, alquilsulfonilo, nitrilo, nitro, alquilsulfinilo, trihaloalquilo, perfluoroalquilo, ácido carboxílico, cetona, aldehído, nitrato, ciano, isocianato, tioisocianato, cianato, tiocianato, hidroxilo, éster, éter, tioéter, amina, alquilamina, imina, amida, amida sustituida con halógeno, trifluoroamida, sulfuro, disulfuro, sulfonato, carbamato, silano, siloxano, fosfina, fosfato, borato o -A-Fn, en donde "A" es un radical hidrocarbonado divalente seleccionado entre alquileno y arilalquileno, en donde la porción alquílica de los grupos alquileno y arilalquileno puede ser lineal o ramificada, saturada o

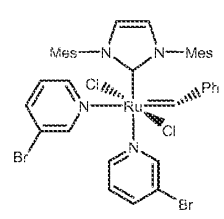
insaturada, cíclica o acíclica, y sustituida o no sustituida, en donde la porción arílica del arilalquileno puede estar sustituida o no sustituida, y en donde los heteroátomos y/o grupos funcionales pueden estar presentes en las porciones arílica o alquílica de los grupos alquileno y arilalquileno, y Fn es un grupo funcional, o uno cualquiera o más de los R^{V1}, R^{V2}, R^{V3}, R^{V4} y R^{V5} se pueden conectar entre sí para formar un grupo cíclico, o uno cualquiera o más de los R^{V1}, R^{V2}, R^{V3}, R^{V4} y R^{V5} se pueden anclar a un soporte.

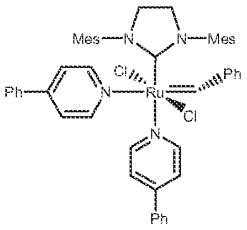
Además, los catalizadores de fórmulas (XVI) a (XIX) se pueden poner en contacto opcionalmente con un compuesto activador, donde ocurre al menos la escisión parcial de un enlace entre el metal de transición del Grupo 8 y al menos un ligando base de Schiff, en donde el compuesto activador es cualquiera de un compuesto de metal o silicio seleccionado del grupo que consiste en haluros de cobre (I); compuestos de zinc de la fórmula $Zn(R^{Y1})_2$, en donde R^{Y1} es halógeno, alquilo o arilo C_1-C_7; compuestos de estaño representados por la fórmula $SnR^{Y2}R^{Y3}R^{Y4}R^{Y5}$ en donde cada uno de R^{Y2}, R^{Y3}, R^{Y4} y R^{Y5} se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo C_1-C_{20}, cicloalquilo C_3-C_{10}, arilo, bencilo y alquenilo C_2-C_7; y compuestos de silicio representados por la fórmula $SiR^{Y6}R^{Y7}R^{Y8}R^{Y9}$ en donde cada uno de R^{Y6}, R^{Y7}, R^{Y8}, R^{Y9} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{20}, halo, alquilo C_1-C_7, arilo, heteroarilo y vinilo.
Además, los catalizadores de fórmulas (XVI) a (XIX) se pueden poner en contacto opcionalmente con un compuesto activador en el que se produce al menos la escisión parcial de un enlace entre el metal de transición del Grupo 8 y al menos un ligando base de Schiff, en donde el compuesto activador es un ácido inorgánico tal como yoduro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido yódico, ácido periódico, ácido perclórico, HOClO, $HOClO_2$ y $HOIO_3$. Además, los catalizadores de fórmulas (XVI) a (XIX) se pueden poner en contacto opcionalmente con un compuesto activador en el que se produce al menos la escisión parcial de un enlace entre el metal de transición del Grupo 8 y al menos un ligando base de Schiff, en donde el compuesto activador es un ácido orgánico tal como ácidos sulfónicos que incluyen pero no se limitan a ácido metanosulfónico, ácido aminobencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido sulfanílico y ácido trifluorometanosulfónico; ácidos monocarboxílicos que incluyen, pero no se limitan a, ácido acetoacético, ácido barbitúrico, ácido bromoacético, ácido bromobenzoico, ácido cloroacético, ácido clorobenzoico, ácido clorofenoxiacético, ácido cloropropiónico, ácido cis-cinámico, ácido cianoacético, ácido cianobutírico, ácido cianofenoxiacético, ácido cianopropiónico, ácido dicloroacético, ácido dicloroacetilacético, ácido dihidroxibenzoico, ácido dihidroximalico, ácido dihidroxitartárico, ácido dinicotínico, ácido difenilacético, ácido fluorobenzoico, ácido fórmico, ácido furanocarboxílico, ácido furoico, ácido glicólico, ácido hipúrico, ácido yodoacético, ácido yodobenzoico, ácido láctico, ácido lutidínico, ácido mandélico, ácido α-naftoico, ácido nitrobenzoico, ácido nitrofenilacético, ácido o-fenilbenzoico, ácido tioacético, ácido tiofeno-carboxílico, ácido tricloroacético y ácido trihidroxibenzoico; y otras sustancias ácidas como, entre otras, ácido pícrico y ácido úrico.

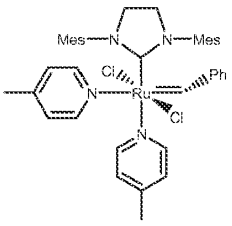
Además, otros ejemplos de catalizadores que se pueden utilizar con la presente invención se encuentran en las siguientes descripciones las Patentes de Estados Unidos Núm. 7.687.635; 7.671.224; 6.284.852; 6.486.279; y 5.977.393; la Publicación Internacional Número WO2010/037550; y las Solicitudes de Patente de Estados Unidos Núm. 12/303.615; 10/590.380; 11/465.651 (Publicación de Estados Unidos Núm. 2007/0043188); y 11/465.651 (Publicación de Estados Unidos Núm. 2008/0293905, Publicación Corregida); y Patentes Europeas Núm. EP1757613B1 y EP1577282B1.

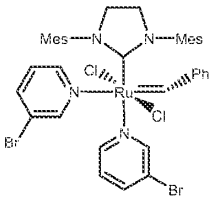
Los ejemplos no limitantes de catalizadores que se pueden utilizar para preparar complejos soportados y en las reacciones descritas en la presente memoria incluyen los siguientes, algunos de los cuales, por conveniencia, se identifican a lo largo de esta descripción mediante la referencia a su peso molecular:



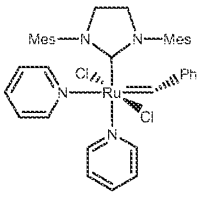




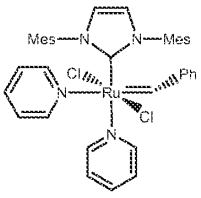


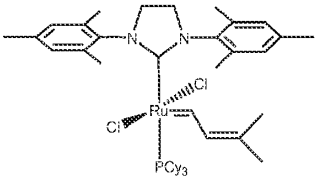


C884

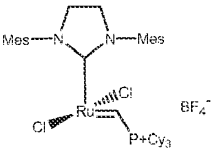


C727

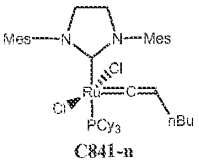




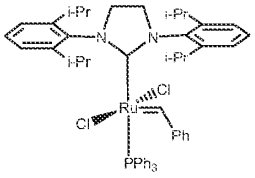
C827



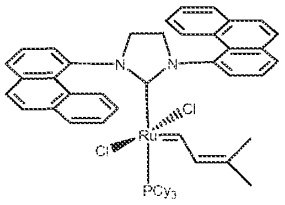
C859



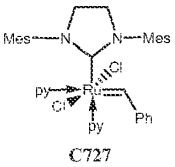
C841-n



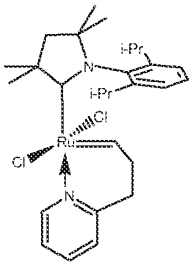
C916



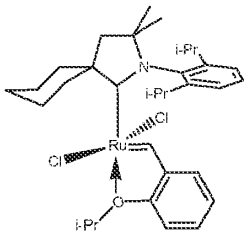
C965-p



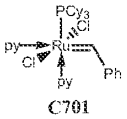
C727



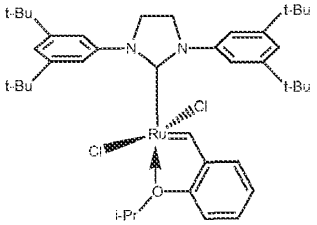
C577



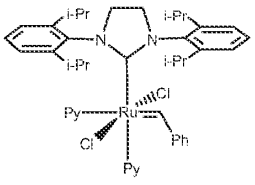
C646



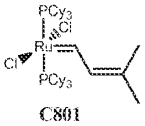
C701



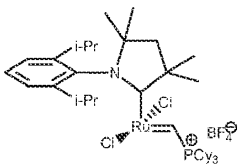
C767-m



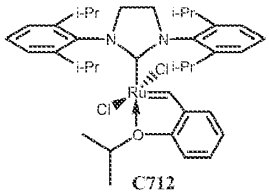
C811



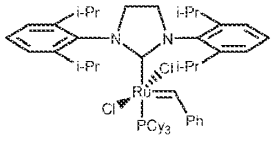
C801



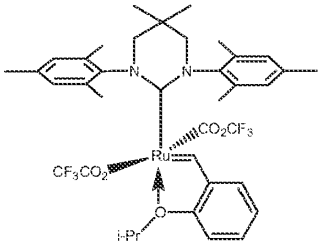
C838



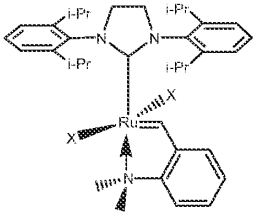
C712



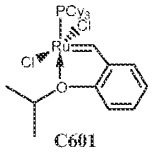
C933



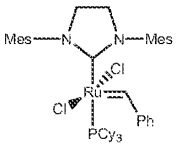
C824



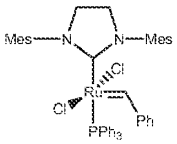
C697 (X = Cl)
C785 (X = Br)
C879 (X = I)



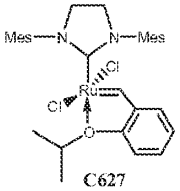
C601



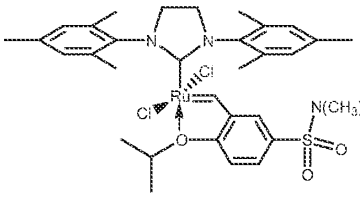
C848

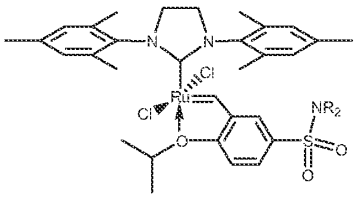


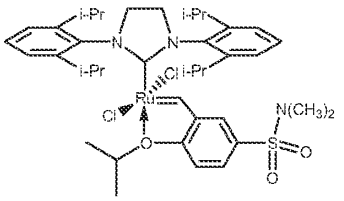
C831

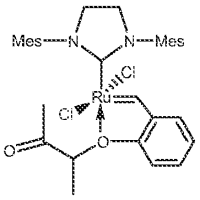


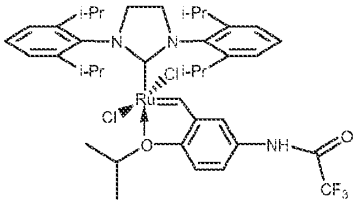
C627

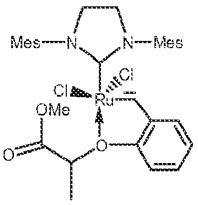


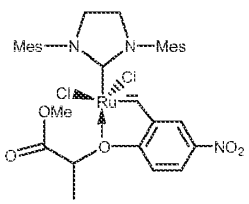


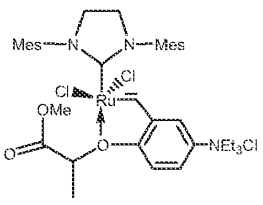


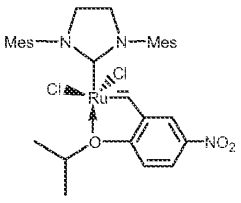


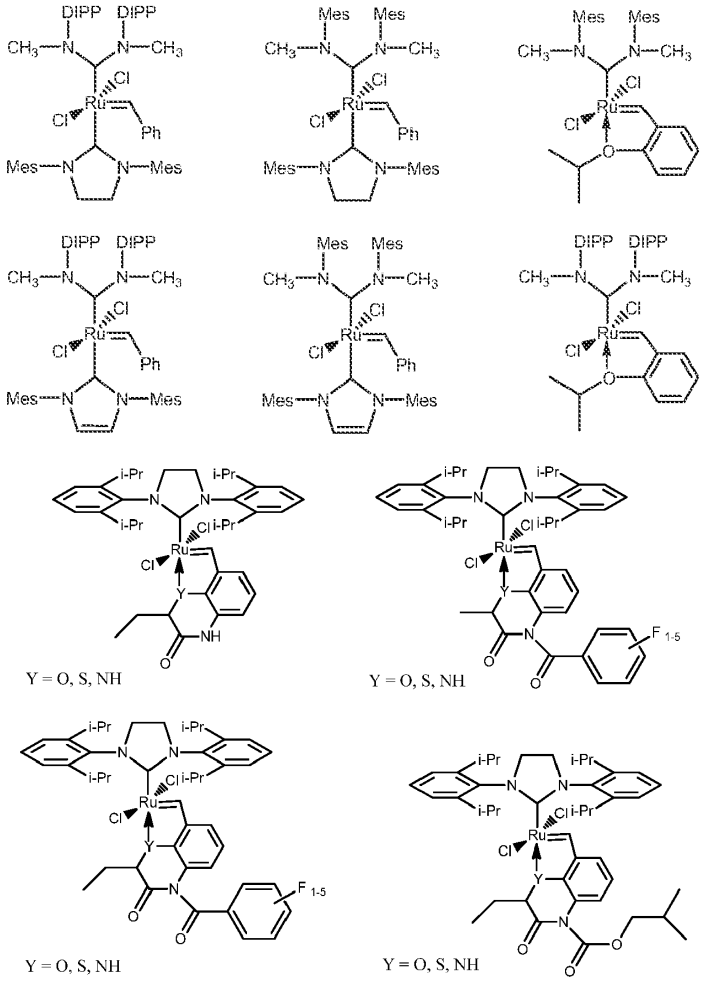




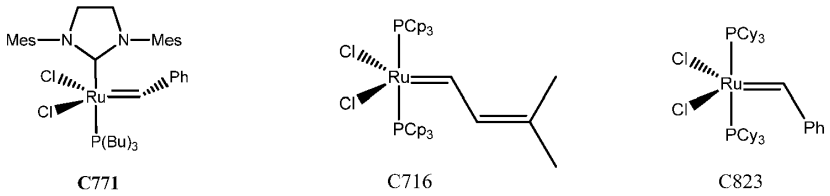








Los ejemplos adicionales no limitantes de catalizadores que se pueden utilizar para preparar complejos soportados y en las reacciones descritas en la presente memoria incluyen los siguientes,

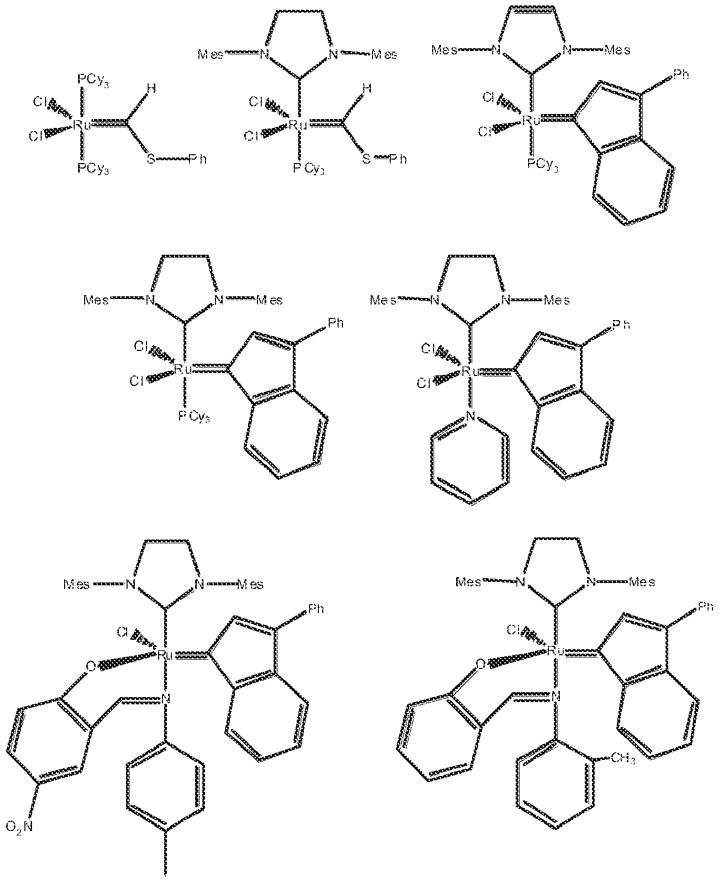


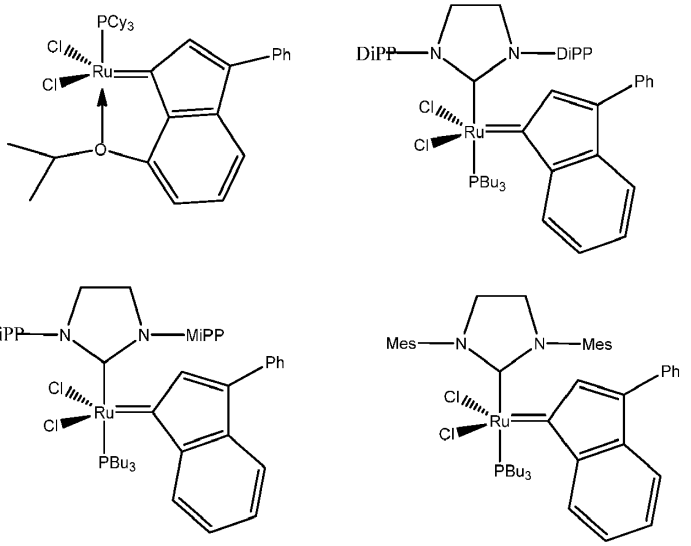
C771 C716 C823

En las estructuras y fórmulas moleculares anteriores, Ph representa fenilo, Cy representa ciclohexilo, Me representa metilo, Bu representa *n*-butilo, i-Pr representa isopropilo, py representa piridina (coordinada a través del átomo de N), Mes representa mesitilo (es decir, 2,4,6-trimetilfenilo), DiPP y DIPP representan 2,6-diisopropilfenilo, MiPP representa 2-isopropilfenilo. Además, t-Bu representa *terc*-butilo, y Cp representa ciclopentilo.

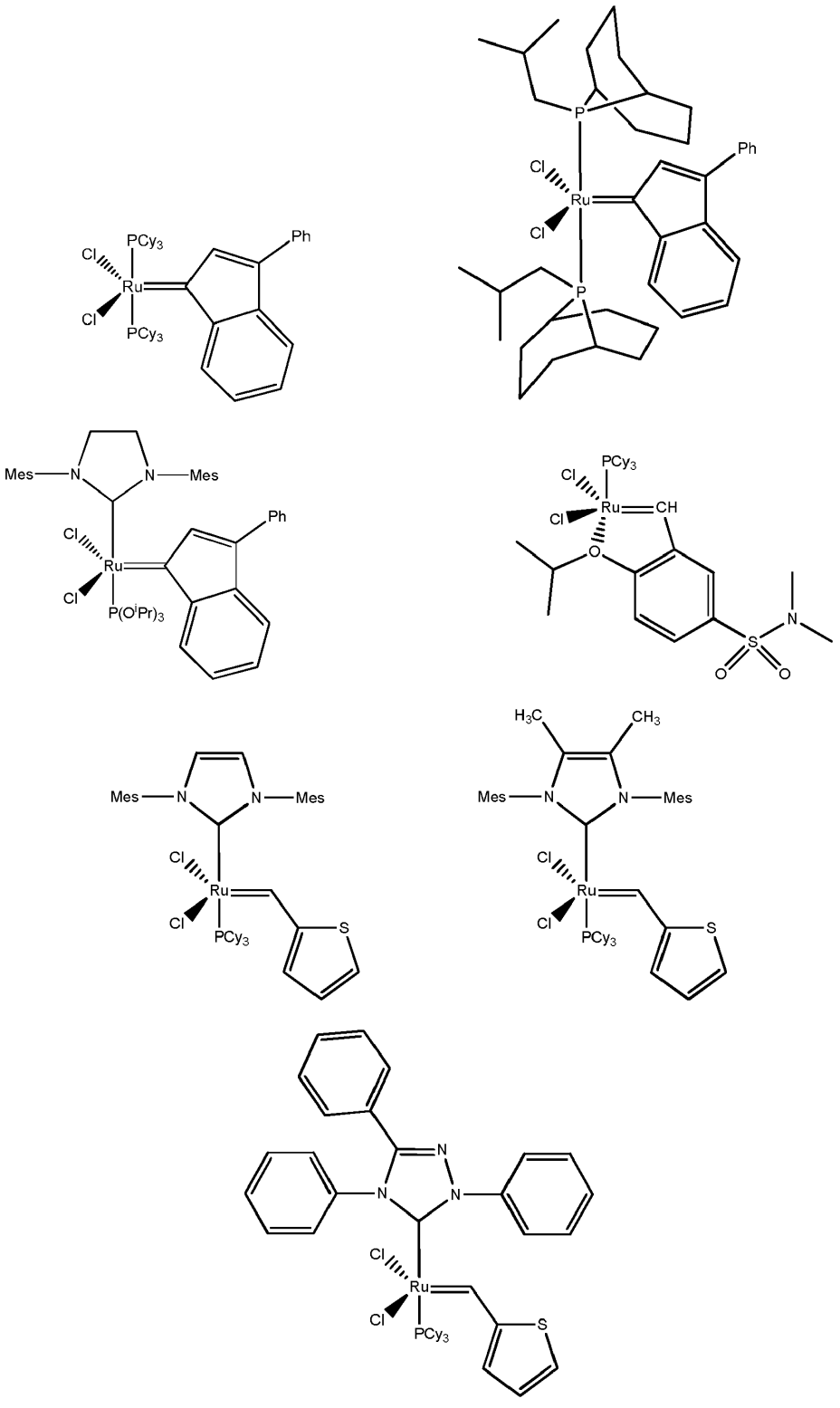
Otros ejemplos de catalizadores útiles para preparar complejos soportados y en las reacciones descritas en la presente memoria incluyen los siguientes: rutenio (II) dicloro (3-metil-2-buteniliden) bis(triciclopentilfosfina) (C**716**); rutenio (II) dicloro (3-metil-2-buteniliden) bis(triciclohexilfosfina) (C**801**); rutenio (II) dicloro(fenilmetilen) bis(triciclohexilfosfina) (C**823**); rutenio (II) (1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden) dicloro(fenilmetilen) (trifenilfosfina) (C**830**), y rutenio (II) dicloro (fenilvinilideno) bis(triciclohexilfosfina) (C**835**); rutenio (II) dicloro (triciclohexilfosfina) (o-isopropoxifenilmetilen) (C**601**) y rutenio (II) (1,3-bis-(2, 4, 6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden) dicloro (fenilmetilen) bis-(3-bromopiridina) (C**884**)).

Otros catalizadores adicionales útiles en reacciones de ROMP, y/o en otras reacciones de metátesis, tales como metátesis de cierre de anillo, metátesis cruzada, metátesis cruzada de apertura de anillo, auto-metátesis, etenólisis, alquenólisis, polimerización de metátesis de dieno acíclico, y combinaciones de las mismas, incluyen las siguientes estructuras:





Los ejemplos adicionales, no limitantes, de catalizadores que se pueden utilizar para preparar complejos soportados y en las reacciones descritas en la presente memoria incluyen los siguientes

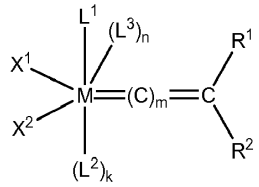


En general, los complejos de metales de transición utilizados como catalizadores en la presente memoria se pueden preparar mediante varios métodos diferentes, tales como los descritos por Schwab et al. (1996) J. Am. Chem Soc. 118:100-110, Scholl et al. (1999) Org. Lett. 6:953-956, Sanford et al. (2001) J. Am. Chem Soc. 123:749-750, Patente de Estados Unidos Núm. 5.312.940 y Patente de Estados Unidos Núm. 5.342.909. Véase también la Publicación de Patente de Estados Unidos Núm. 2003/0055262 de Grubbs et al., presentada el 16 de abril de 2002, para "Group 8 Transition Metal Carbene Complexes as Enantioselective Olefin Metathesis Catalysts", Publicación de Patente Internacional Núm. WO 02/079208 y Patente de Estados Unidos Núm. 6.613.910 de Grubbs et al., presentada el 2

de abril de 2002, para "One-Pot Synthesis of Group 8 Transition Metal Carbene Complexes Useful as Olefin Metathesis Catalysts". Los métodos sintéticos preferidos se describen en la Publicación de Patente Internacional Núm. WO 03/11455A1 de Grubbs et al. para "Hexacoordinated Ruthenium or Osmium Metal Carbene Metathesis Catalysts", publicada el 13 de febrero de 2003.

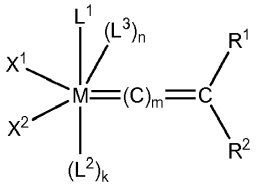
Los catalizadores de metátesis de olefinas preferidos son los complejos de metales de transición del Grupo 8 que tienen la estructura de fórmula (I) comúnmente denominados catalizadores de "Grubbs de Primera Generación", de fórmula (II) comúnmente denominados catalizadores de "Grubbs de Segunda Generación" o de fórmula (VII) comúnmente denominados catalizadores de "Grubbs- Hoveyda".

El catalizador de metátesis de olefinas más preferido tiene la estructura de fórmula (I)

(I) 

en la que:
M es un metal de transición del Grupo 8;
L^1, L^2, y L^3 son ligandos neutros donadores de electrones;
n es 0 o 1;
m es 0, 1 o 2;
k es 0 o 1;
X^1 y X^2 son ligandos aniónicos; y
R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales,
en donde dos o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar uno o más grupos cíclicos, y adicionalmente en donde uno o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden anclar a un soporte.

El catalizador de metátesis de olefinas más preferido tiene la estructura de fórmula (I)

(I) 

en la que:
M es rutenio;
n es 0;
m es 0;
k es 1;
L^1 y L^2 son fosfinas trisustituidas seleccionadas independientemente del grupo que consiste en tri-n-butilfosfina (Pn-Bu_3), triciclopentilfosfina (PCp_3), triciclohexilfosfina (PCy_3), triisopropilfosfina (P-i-Pr_3), trifenilfosfina (PPh_3), metildifenilfosfina ($PMePh_2$), dimetilfenilfosfina (PMe_2Ph) y dietilfenilfosfina (PEt_2Ph); o L^1 es un carbeno N-heterocíclico seleccionado del grupo que consiste en 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno, 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenilo)-2-imidazolidinilideno, 1,3-bis(2,6-di-isopropilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno y 1,3-bis (2,6-di-isopropilfenil)-2-imidazolidinilideno y L^2 es una fosfina trisustituida seleccionada del grupo que consiste en tri-n-butilfosfina (Pn-Bu_3), triciclopentilfosfina (PCp_3), triciclohexilfosfina (PCy_3), triisopropilfosfina (P-i-Pr_3), trifenilfosfina (PPh_3), metildifenilfosfina ($PMePh_2$), dimetilfenilfosfina (PMe_2Ph) y dietilfenilfosfina (PEt_2Ph);
X^1 y X^2 son cloruro; y
R^1 es hidrógeno y R^2 es fenilo o -C=C(CH_3)$_2$ o tienilo; o R^1 y R^2 se toman juntos para formar 3-fenil-1H-indeno.

Los soportes adecuados para cualquiera de los catalizadores descritos en la presente memoria pueden ser de materiales sintéticos, semisintéticos o de origen natural, que pueden ser orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, poliméricos, cerámicos o metálicos. El anclaje al soporte generalmente será, aunque no necesariamente, covalente, y la conexión enlace covalente puede ser directa o indirecta. Las conexiones covalentes indirectas son típicamente, aunque no necesariamente, a través de un grupo funcional en una superficie de soporte. Los anclajes iónicos

también son adecuados, incluidas las combinaciones de uno o más grupos aniónicos en los complejos metálicos acoplados con soportes que contienen grupos catiónicos, o combinaciones de uno o más grupos catiónicos en los complejos metálicos acoplados con soportes que contienen grupos aniónicos.

Cuando se utilizan, se pueden seleccionar soportes adecuados entre sílices, silicatos, alúminas, óxidos de aluminio, sílice-alúminas, aluminosilicatos, zeolitas, titanias, dióxido de titanio, magnetita, óxidos de magnesio, óxidos de boro, arcillas, circonitas, dióxido de circonio, carbono, polímeros, celulosa, polímeros celulósicos, amilosa, polímeros amilosicos, o una combinación de los mismos. El soporte comprende preferiblemente sílice, un silicato o una combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, también es posible utilizar un soporte que ha sido tratado para incluir grupos funcionales, radicales inertes y/o ligandos en exceso. Cualquiera de los grupos funcionales descritos en la presente memoria es adecuado para la incorporación sobre el soporte, y generalmente se puede lograr a través de mecanismos conocidos en la técnica. Los radicales inertes también se pueden incorporar sobre el soporte para reducir generalmente los sitios de anclaje disponibles sobre el soporte, p. ej., con el fin de controlar la ubicación o la cantidad de un complejo conectado al soporte.

Los catalizadores de metátesis que se describen más abajo se puede utilizar en reacciones de metátesis de olefinas de acuerdo con mecanismos conocidos en la técnica. El catalizador se añade típicamente al medio de reacción en forma de un sólido, o en forma de una suspensión en donde el catalizador se suspende en un líquido apropiado. Se apreciará que la cantidad de catalizador que se utiliza (es decir, la "carga de catalizador") en la reacción depende de una variedad de factores tales como la identidad de los reactivos y las condiciones de reacción que se emplean. Por lo tanto, se entiende que la carga de catalizador se puede elegir de manera óptima e independiente para cada reacción. En general, sin embargo, el catalizador estará presente en una cantidad que varía desde un mínimo de aproximadamente 0,1 ppm, 1 ppm o 5 ppm, hasta un máximo de aproximadamente 10 ppm, 15 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 500 ppm o 1000 ppm con respecto a la cantidad de un sustrato olefínico. Además, el catalizador se puede añadir al medio de reacción o a la composición de resina en forma de una solución. Además, cuando el catalizador se añade al medio de reacción o a la composición de resina en forma de una suspensión, el catalizador se suspende en un líquido apropiado, tal como un portador dispersante tal como aceite mineral, aceite de parafina, aceite de soja, triisopropilbenceno o cualquier líquido hidrófobo que tiene una viscosidad suficientemente alta como para permitir una dispersión eficaz del catalizador, y que es suficientemente inerte y que tiene un punto de ebullición suficientemente alto para que no actúe como una impureza de bajo punto de ebullición en la reacción de metátesis de olefinas.

El catalizador generalmente estará presente en una cantidad que varía desde un mínimo de aproximadamente 0,00001% en moles, 0,0001% en moles o 0,0005% en moles, hasta un máximo de aproximadamente 0,001% en moles, 0,0015% en moles, 0,0025% en moles, 0,005% en moles, 0,01% en moles, 0,02% en moles, 0,05% en moles o 0,1% en moles con respecto al sustrato olefínico.

Cuando se expresa como la razón molar de monómero a catalizador, la carga de catalizador (la "razón de monómero a catalizador"), generalmente estará presente en una cantidad que varía entre un mínimo de aproximadamente 10.000.000:1, 1.000.000: 1 o 200.000:1, a un máximo de aproximadamente 100000:1, 66.667:1, 40.000:1, 20.000:1, 10.000:1, 5.000:1, o 1.000:1.

Composiciones y artículos de olefina cíclica (resina)

Las composiciones de resina de olefina cíclica, particularmente ROMP, de acuerdo con la descripción, generalmente comprenden una o más olefinas cíclicas, un catalizador de metátesis de olefinas, un promotor de la adherencia y un material sustrato, tal como, por ejemplo, un material sustrato de vidrio; una o más olefinas cíclicas, un catalizador de metátesis de olefinas, un promotor de la adherencia y un modificador de la gelificación de hidroperóxido; o una o más olefinas cíclicas, un catalizador de metátesis de olefinas y un modificador de la gelificación de hidroperóxido. En otra realización, las composiciones de resina de olefina cíclica, particularmente ROMP, de acuerdo con la descripción, generalmente comprenden una o más olefinas cíclicas, un catalizador de metátesis de olefinas, un promotor de la adherencia y un sustrato funcionalizado con heteroátomos. Las olefinas cíclicas descritas anteriormente son adecuadas para su uso y pueden estar funcionalizadas o no funcionalizadas, y pueden estar sustituidas o no sustituidas. En general, se pueden obtener resultados particularmente ventajosos para las composiciones de resina ROMP en las que el promotor de la adherencia está presente en una cantidad eficaz para aumentar la adherencia de la composición de ROMP a un material sustrato cuando la composición de ROMP se somete a condiciones de catálisis de metátesis en presencia de un material sustrato. Además, las composiciones de resina de olefina cíclica de acuerdo con la descripción también pueden comprender una o más olefinas cíclicas y un promotor de la adherencia, donde la composición de resina se combina con un catalizador de metátesis de olefinas, y la composición de resina resultante se aplica a un sustrato, tal como, para ejemplo, un sustrato de vidrio. Además, las composiciones de resina de olefina cíclica de acuerdo con la descripción también pueden comprender una o más olefinas cíclicas y un promotor de la adherencia, donde la composición de resina se combina con un catalizador de

metátesis de olefinas, y la composición de resina resultante se aplica a un sustrato, en donde el sustrato puede ser un sustrato funcionalizado, tal como, por ejemplo, un sustrato funcionalizado con heteroátomo, tal como, por ejemplo, un sustrato funcionalizado con amino. Además, las composiciones de resina de olefina cíclica de acuerdo con la descripción también pueden comprender una o más olefinas cíclicas, un promotor de la adherencia y un modificador de la gelificación de hidroperóxido, donde la composición de resina se combina con un catalizador de metátesis de olefinas, y la composición de resina resultante se aplica a un sustrato Además, las composiciones de resina de olefina cíclica de acuerdo con la descripción también pueden comprender una o más olefinas cíclicas y un modificador de la gelificación de hidroperóxido, donde la composición de resina se combina con un catalizador de metátesis de olefinas, y la composición de resina resultante se aplica a un sustrato.

Las cantidades del promotor de la adherencia en la composición de resina pueden variar en un amplio intervalo y pueden variar dependiendo de la operación de fabricación o la aplicación particular de uso final. Generalmente, cualquier nivel de promotor de la adherencia que produzca un aumento deseado de las propiedades mecánicas tiene un interés particular. Cuando se formula o combina con una composición de resina, la concentración del promotor de la adherencia varía típicamente de 0,05-10 phr, más concretamente, de 0,5-4,0 phr. En un aspecto preferido de la invención, se puede obtener un aumento de las propiedades mecánicas para composiciones de resina que comprenden el promotor de la adherencia y los materiales sustrato, o composiciones de resina que comprenden el promotor de la adherencia que se aplican a materiales sustrato, en comparación con composiciones de resina sin el promotor de la adherencia. Por ejemplo, la inclusión del promotor de la adherencia en las composiciones de resina de acuerdo con la invención puede proporcionar una mejora de las propiedades mecánicas, tales como la resistencia al corte interlaminar (ILSS), de al menos aproximadamente 10% en comparación con la misma composición de resina que no contiene el promotor de la adherencia. Preferiblemente, el uso del promotor de la adherencia proporciona al menos 2% de mejora de una propiedad de adherencia (p. ej., ILSS, como se describe en los ejemplos), más concretamente al menos 5%, o 10%, o 15%, o 20%, o 30%, o 40%, o 50%, u 80% de mejora de la propiedad de adherencia en comparación con el valor de la propiedad de adherencia (p. ej., ILSS) obtenido para la misma composición de resina que no incluye el promotor de la adherencia. En aspectos particulares de la invención, los materiales sustrato pueden comprender ventajosamente un sustrato tratado con aminosilano.

Las cantidades de modificador de la gelificación de hidroperóxido en la composición de resina pueden variar en un amplio intervalo y pueden variar dependiendo de la operación de fabricación o la aplicación particular de uso final. En general, cualquier nivel de modificador de la gelificación de hidroperóxido que retrase el inicio del estado de gelificación de una polimerización de metátesis concreta tiene interés particular. Cuando se formula o combina con una composición de resina, la concentración del modificador de la gelificación de hidroperóxido generalmente varía entre 0,01 y 1000 equivalentes con respecto al catalizador, tal como, por ejemplo, entre 0,05 y 100 equivalentes con respecto al catalizador, tal como, por ejemplo, entre 0,1 y 50 equivalentes con respecto al catalizador, tal como, por ejemplo, entre 0,1 y 20 equivalentes con respecto al catalizador.

Las composiciones de resina de la invención se pueden formular opcionalmente con aditivos. La cantidad de aditivos presentes en las composiciones de resina puede variar dependiendo del tipo particular de aditivo utilizado. La concentración de los aditivos en las composiciones de resina varía típicamente, por ejemplo, de 0,001 a 85 por ciento en peso, particularmente, de 0,1 a 75 por ciento en peso, o, aún más concretamente, de 2 a 60 por ciento en peso. Los aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, modificadores de la gelificación adicionales, moduladores de dureza, antioxidantes, estabilizadores, cargas, aglutinantes, plastificantes, pigmentos, retardantes de llama, tintes, fibras y materiales de refuerzo, incluidos refuerzos y sustratos con apresto, tales como los tratados con acabados, revestimientos, agentes de acoplamiento, formadores de película y/o lubricantes.

Las composiciones de resina de la invención se pueden formular opcionalmente sin un entrecruzador, por ejemplo, un entrecruzador seleccionado entre peróxidos de dialquilo, peróxidos de diacilo y peroxiácidos.

Además, los modificadores de impacto o elastómeros adecuados incluyen, pero no se limitan a, caucho natural, caucho butilado, poliisopreno, polibutadieno, poliisobutileno, copolímero de etileno-propileno, caucho tribloque de estireno-butadieno-estireno, caucho de estireno-butadieno al azar, caucho tribloque de estireno-isopreno-estireno, copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno, copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, acetato de etilvinilo y cauchos de nitrilo. Los modificadores de impacto o elastómeros preferidos son polibutadieno Diene 55AC10 (Firestone), polibutadieno Diene 55AM5 (Firestone), EPDM Royalene 301T, EPDM Buna T9650 (Bayer), copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno Kraton G1651H, Polysar Butyl 301 (Bayer), polibutadieno Taktene 710 (Bayer), estireno-etileno/butileno-estireno Kraton G1726M, Ethylene-Octene Engage 8150 (DuPont-Dow), estireno-butadieno Kraton D1184, EPDM Nordel 1070 (DuPont-Dow) y poliisobutileno Vistanex MML-140 (Exxon). Tales materiales se emplean normalmente en la composición de resina a niveles de aproximadamente 0,10 phr a 10 phr, pero más preferiblemente a niveles de aproximadamente 0,1 phr a 5 phr. También se pueden utilizar varios modificadores de impacto polar o elastómeros.

Además, los antioxidantes y antiozonantes incluyen cualquier antioxidante o antiozonante utilizado en la industria del

caucho o el plástico. Un "Index of Commercial Antioxidants and Antiozonants, cuarta edición" está disponible de Goodyear Chemicals, The Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio 44316. Los estabilizadores adecuados (es decir, antioxidantes o antiozonantes) incluyen, entre otros: 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT); fenol estirenado, tal como Wingstay S (Goodyear); 2- y 3-*terc*-butil-4-metoxifenol; fenoles con impedimento estérico alquilados, tales como Wingstay C (Goodyear); 4-hidroximetil-2,6-di-*terc*-butilfenol; 2,6-di-*terc*-butil-4-sec-butilfenol; 2,2'-metilenbis(4-metil-6-*terc*-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-etil-6-*terc*-butilfenol); 4,4'-metilenbis(2,6-di-*terc*-butilfenol); bisfenoles diversos, tales como Cyanox 53 y Permanax WSO; 2,2'-etilidenbis(4,6-di-*terc*-butilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-(1-metilciclohexil)fenol); 4,4'-butilidenbis(6-*terc*-butil-3-metilfenol); Bisfenol A polibutilado; 4,4'-tiobis(6-*terc*-butil-3-metilfenol); 4,4'-metilenbis(2,6-dimetilfenol); 1,1'-tiobis (2-naftol); polialquilfenol con puente de metileno, tal como Etil antioxidante 738; 2,2'-tiobis (4-metil-6-*terc*-butilfenol); 2,2'-isobutilidenbis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol); producto de reacción butilado de p-cresol y diciclopentadieno, tal como Wingstay L; tetrakis(metilen-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinamato)metano, es decir, Irganox 1010; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)benceno, por ejemplo, Ethanox 330; 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), p. ej. Ethanox 4702 o Ethanox 4710; 1,3,5-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, es decir, Good-rite 3114, 2,5-di-*terc*-amilhidroquinona, *terc*-butilhidroquinona, tris(nonilfenilfosfito), bis(2,4-di-*terc*-butil)pentaeritritol)difosfito, difosfito de diestearil pentaeritritol, fenoles y bisfenoles fosfitados, tales como Naugard 492, combinaciones de fosfito/antioxidante fenólico, tales como Irganox B215; (3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)fosfonato de di-n-octadecilo, tales como Irganox 1093; bis(3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionato) de 1,6-hexametilen, como Irganox 259 y octadecil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxihidrocinamato, es decir, Irganox 1076, tetrakis(2,4-di-*terc*-butilfenil)4,4'-bifenililendifosfonita, difenilamina y 4,4'-dimetoxidifenilamina. Tales materiales se emplean normalmente en la composición de resina a niveles de aproximadamente 0,10 phr a 10 phr, pero más preferiblemente a niveles de aproximadamente 0,1 phr a 5 phr.

Los materiales de refuerzo adecuados incluyen aquellos que aumentan la resistencia o rigidez de un material compuesto polimérico cuando se incorporan con el polímero. Los materiales de refuerzo pueden estar en forma de filamentos, fibras, telas Roving, esteras, tejidos, telas, material de punto, paño u otras estructuras conocidas. Los materiales de refuerzo adecuados incluyen fibras y telas de vidrio, fibras y telas de carbono, fibras y telas de aramida, fibras o telas de poliolefina (incluidas telas de polietileno de peso molecular ultra alto tales como las producidas por Honeywell con el nombre comercial de Spectra) y fibras o telas de polioxazol (tales como las producidas por Toyobo Corporation con el nombre comercial de Zylon®). Los materiales de refuerzo que contienen acabados de superficie, aprestos o revestimientos son particularmente adecuados para la invención descrita, incluidos tela Roving de fibra de vidrio Ahlstrom (R338-2400), tela Roving de fibra de vidrio Johns Manville (Star ROV®-086), tela Roving Owens Corning (OCV 366-AG-207, R25H-X14-2400, SE1200-207, SE1500-2400, SE2350-250), las telas Roving de fibra de vidrio PPG (Hybon® 2002, Hybon® 2026), cable de fibra de carbono Toho Tenax® (HTR-40) y cable de fibra de carbono Zoltek (Panex® 35). Además, cualquier tejido preparado utilizando materiales de refuerzo que contengan acabados de superficie, aprestos o revestimientos son adecuados para la invención. Ventajosamente, la invención no requiere el costoso procedimiento de eliminación de acabados de superficie, aprestos o revestimientos de los materiales de refuerzo. Adicionalmente, las fibras o telas de vidrio pueden incluir, sin limitación, vidrio A, vidrio E o vidrio S, vidrio S-2, vidrio C, vidrio R, vidrio ECR, vidrio M, vidrio D y cuarzo, y sílice/cuarzo. Los refuerzos de fibra de vidrio preferidos son aquellos con acabados formulados para su uso con resinas epoxídicas, de viniléster y/o de poliuretano. Cuando se formula para utilizar con una combinación de estos tipos de resinas, los refuerzos a veces se describen como "multi-compatibles". Tales refuerzos generalmente se tratan durante su fabricación con agentes de acoplamiento de organosilano que comprenden grupos funcionales de vinilo, amino, glicidoxi o metacriloxi (o diversas combinaciones de los mismos) y se recubren con un acabado para proteger la superficie de la fibra y facilitar el manejo y el procesamiento (p. ej., bobinado y tejido). Los acabados típicamente comprenden una mezcla de compuestos químicos y poliméricos tales como formadores de película, tensioactivos y lubricantes. Los refuerzos de vidrio especialmente preferidos son aquellos que contienen cierta cantidad de agente de acoplamiento de silano con funcionalidad amino. Los acabados especialmente preferidos son aquellos que comprenden formadores de película basados en epoxi y/o basados en poliuretano. Los ejemplos de refuerzos preferidos de fibra de vidrio son los basados en telas Roving multicompatibles Hybon® 2026, 2002 y 2001 (PPG); telas Roving Ahlstrom R338 del tamaño de epoxisilano; telas Roving multicompatibles con apresto de silano blandos StarRov® 086 (Johns Manville); telas Roving multicompatibles OCV™ 366, SE 1200 y R25H (Owens Coming); telas Roving compatibles con epoxi OCV™ SE 1500 y 2350 (Owens Corning); y telas Roving de fibra de vidrio multi-compatibles Jushi Group (tipo 752, tipo 396, tipo 312, tipo 386). Las fibras y tejidos de polímeros adecuados adicionales pueden incluir, sin limitación, uno o más de poliéster, poliamida (p. ej., poliamida NYLON disponible de E.I. DuPont, poliamida aromática (tal como poliamida aromática KEVLAR disponible de E.I. DuPont o poliamida aromática P84 disponible de Lenzing Aktiengesellschaft), poliimida (p. ej., poliimida KAPTON disponible de E.I. DuPont, polietileno (p. ej., polietileno DYNEEMA de Toyobo Co., Ltd.). Las fibras de carbono adecuadas adicionales pueden incluir, sin limitación, AS2C, AS4, AS4C, AS4D, AS7, IM6, IM7, IM9 y PV42/850 de Hexcel Corporation; TORAYCA T300, T300J, T400H, T600S, T700S, T700G, T800H, T800S, T1000G, M35J, M40J, M46J, M50J, M55J, M60J, M30S, M30G y M40 de Toray Industries, Inc.; HTS12K/24K, G30-500 3k/6K/12K, G30-500 12K, G30-700 12K, G30-7000 24K F402, G40-800 24K, STS 24K, HTR 40 F22 24K 1550tex de Toho Tenax, Inc.; 34-700, 34-700WD, 34-600, 34-600WD y 34-600 sin apresto de Grafil Inc.; T-300, T-650/35, T- 300C y T-650/35C de Cytec Industries.

Otras cargas adecuadas incluyen, por ejemplo, moduladores de densidad metálicos, moduladores de densidad microparticulados, tales como, por ejemplo, microesferas y moduladores de densidad macroparticulados, tales como, por ejemplo, cuentas de vidrio o cerámica. Los moduladores de densidad metálicos incluyen, pero no se limitan a, metales en polvo, sinterizados, en virutas, en escamas, en limaduras, en partículas o en gránulos, óxidos metálicos, nitruros metálicos y/o carburos metálicos, y similares. Los moduladores de densidad metálicos preferidos incluyen, pero no se limitan a, tungsteno, carburo de tungsteno, aluminio, titanio, hierro, plomo, óxido de silicio, óxido de aluminio, carburo de boro y carburo de silicio. Los moduladores de densidad microparticulados incluyen, pero no se limitan a, vidrio, metal, termoplástico (expandible o preexpandido) o termoestable y/o microesferas de cerámica/silicato. Los moduladores de densidad macroparticulados incluyen, pero no se limitan a, cuentas de vidrio, plástico o cerámica; varillas, fragmentos, piezas o granalla de metal; esferas, bolas o tubos de vidrio, cerámica, plástico o metal huecos; y similares.

La descripción también se refiere a artículos fabricados a partir de una composición de resina que comprende una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefinas, tal como un catalizador de ROMP, el promotor de la adherencia y un material sustrato, tal como, por ejemplo, un material sustrato de vidrio; una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefinas, tal como un catalizador de ROMP, el promotor de la adherencia y el modificador de la gelificación de hidroperóxido; y una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefinas, tal como un catalizador de ROMP, y el modificador de la gelificación de hidroperóxido. La presente invención se refiere a un artículo de fabricación que comprende una composición de resina que contiene una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefinas, un promotor de la adherencia, que contiene al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato y un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa, y un material sustrato seleccionado entre vidrio y material de carbono adecuado para su uso con resina epoxídica y metacrilato; en donde la olefina cíclica se selecciona entre diciclopentadieno, triciclopentadieno y oligómeros de orden superior de ciclopentadieno, tetraciclododeceno, norborneno y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C2-C12; en donde el al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato se selecciona entre diisocianato de difenilmetano MDI que incluye cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; MDI polimérico; prepolímero de MDI; 4,4'-MDI modificado con carbodiimida líquida, en donde el al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa se selecciona entre 5-norborneno-2-metanol (NB-MeOH), biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo (HENB) y alcohol alílico; y en donde la concentración del promotor de la adherencia es de 0,5 a 4 phr, que se refiere al peso del promotor de la adherencia por cien gramos de resina base. Los artículos pueden incluir, pero no se limitan a, aquellos formados por técnicas de fabricación convencionales que incluyen fundición, fundición centrífuga, pultrusión, moldeo, moldeo rotacional, moldeo abierto, moldeo por inyección-reacción (RIM), moldeo por transferencia de resina (RTM), vertido, impregnación al vacío, revestimiento de superficie, bobinado de filamentos y otros métodos conocidos por ser útiles para la producción de artículos poliméricos. Las piezas moldeadas incluyen, pero no se limitan a, moldeo por inyección-reacción, moldeo por transferencia de resina y moldeo por transferencia de resina asistida por vacío. Además, las composiciones y artículos de fabricación de la invención no se limitan a una única interfase de superficie de polímero, sino que también incluyen capas múltiples y laminados que contienen múltiples interfases de superficie de polímero. La invención también es adecuada para la fabricación de artículos mediante la infusión de la resina en un material poroso. Tales materiales porosos incluyen, pero no se limitan a, madera, cemento, hormigón, espumas reticuladas y de celda abiertas, papeles, cartones, fieltros, cuerdas o trenzas de fibras naturales o sintéticas, y diversos materiales sinterizados. Asimismo, otras técnicas de fabricación incluyen, entre otras, fundición en celda, fundición por inmersión, fundición continua, engaste, encapsulado, encapsulación, fundición de película o fundición con disolvente, fundición cerrada, fundición en moldes, sinterizado rotacional, extrusión, espumación mecánica, espumación química, espumación física, moldeo por compresión o moldeo a presión, aspersión, Moldeo por Transferencia de Resina Asistida por Vacío (VARTM), Procedimiento de Moldeo por Infusión de Resina de Material Compuesto de Seeman (SCRIMP), moldeo por soplado, revestimiento en molde, pintura o inyección en molde, moldeado al vacío, Moldeo por Inyección-Reacción Reforzado (RRIM), Moldeo por Inyección-Reacción Estructural (SRIM), Moldeo por Transferencia de Expansión Térmica (TERM), moldeo por recirculación con inyección de resina (RICM), infusión de resina a presión atmosférica controlada (CAPRI), colocación manual. Para las técnicas de fabricación que requieren el uso de un cabezal de mezcla de estilo RIM o de impacto, incluidos, pero sin limitación, RIM, SRIM y RRIM, los artículos de fabricación se pueden moldear utilizando un solo cabezal de mezcla o una pluralidad de cabezales de mezcla, así como una pluralidad de corrientes de inyección de material (p. ej. dos corrientes de resina y una corriente de catalizador).

Además, la invención también se refiere a artículos fabricados a partir de una composición de resina que comprende una olefina cíclica y un promotor de la adherencia, donde la composición de resina se combina con un catalizador de metátesis de olefinas, y la composición de resina resultante se aplica a un sustrato, que puede ser, por ejemplo, un sustrato funcionalizado, tal como, por ejemplo, un sustrato funcionalizado con heteroátomo, tal como, por ejemplo, un sustrato funcionalizado con amino.

Además, la presente invención también permite el moldeo de artículos de fabricación de cualquier configuración, peso, tamaño, grosor o forma geométrica. Los ejemplos de artículos de fabricación incluyen, sin limitación, cualquier artículo moldeado o conformado para su uso como componente aeroespacial, componente marino, componente

automotriz, componente de artículos deportivos, componente eléctrico, componente industrial, componente médico o componente militar. En una realización, un artículo puede ser un componente de turbina utilizado en aeronaves o generación de energía en general. En una realización, los componentes de la turbina pueden incluir, sin limitación, uno o más de una entrada, un pilón, un carenado de pilón, un panel acústico, un panel inversor de impulso, una pala de ventilador, una caja de contención de ventilador, un conducto de derivación, una cubierta aerodinámica, o un componente aerodinámico. En una realización, un artículo puede ser un componente de pala de turbina o puede ser una pala de turbina. En una realización, un artículo puede ser una pala de rotor eólico, torre, tapa de mástil, torre o góndola para turbinas eólicas. En una realización, un artículo puede ser un componente aerodinámico. Los ejemplos de componentes aeroespaciales pueden incluir, pero no se limitan a, uno o más revestimientos de fuselaje, alas, carenado, puertas, panel de acceso, superficie de control aerodinámico o rigidizadores. En una realización, un artículo puede ser un componente automotriz. Los ejemplos de componentes automotrices pueden incluir, sin limitación, uno o más de paneles de la carrocería, guardabarros, alerón, caja de camión, placa protectora, capó, riel longitudinal, pilar, o puerta. Los ejemplos de componentes industriales pueden incluir, pero no se limitan a, una o más plataformas elevadoras, estructuras de protección contra impactos para petróleo y gas; puentes, tuberías, recipientes a presión, postes de energía, bobinas, contenedores, estructuras de refuerzo para arquitecturas de hormigón y carreteras, o radiadores. Los ejemplos de componentes eléctricos pueden incluir, sin limitación, uno o más artículos enrollados, tales como bobinas de motores eléctricos. En una realización, el artículo puede ser un componente de blindaje contra corrientes parásitas de un sistema de resonancia magnética o un componente de blindaje para cualquier radiación electromagnética. En una realización, el artículo puede ser un componente militar que incluye, sin limitación, blindaje resistente a la balística para personal o vehículos, o estructuras resistentes a la balística para proteger al personal o equipo. En una realización, un artículo puede ser un componente de artículos deportivos que incluye, pero no se limita a, un astil de flecha, un bastidor de raqueta de tenis, un palo de hockey, miembros de arco compuestos o un eje de palo de golf.

Las composiciones de resina de acuerdo con la invención pueden comprender adicionalmente una composición de apresto, o se pueden utilizar para proporcionar una adherencia mejorada a materiales sustrato que están tienen una capa de apresto de ciertos silanos comerciales comúnmente utilizados en la industria. Como se conoce en la técnica, las fibras de vidrio se tratan típicamente con una solución química (p. ej., una composición de apresto) poco después de su formación para reforzar las fibras de vidrio y proteger la integridad mecánica de las hebras durante el procesamiento y la fabricación de materiales compuestos. Los tratamientos de apresto compatibles con catalizadores de metátesis de olefinas y compuestos de policiclopentadieno se han descrito en las Patentes de Estados Unidos Núm. 6.890.650 y 6.436.476. Sin embargo, estas descripciones se basan en el uso de tratamientos especiales de silano que no se utilizan comúnmente en la fabricación industrial de vidrio. En comparación, la presente invención puede proporcionar propiedades mecánicas mejoradas para los compuestos de polímero-vidrio que tienen una capa de apresto de silanos comúnmente utilizados en la industria.

Las formulaciones de apresto comprenden típicamente al menos un formador de película (típicamente un polímero formador de película), al menos un silano y al menos un lubricante. Cualquier componente de una formulación de apresto que no interfiera en, o disminuya sustancialmente, la eficacia del catalizador de metátesis o la reacción de polimerización de olefinas se considera compatible con la presente invención y generalmente se puede utilizar en la presente memoria.

Los formadores de película que son compatibles con los catalizadores para ROMP incluyen compuestos epoxídicos, poliésteres, poliuretanos, poliolefinas y/o poli(acetatos de vinilo). También se pueden utilizar otros formadores de película comunes que no afecten adversamente el rendimiento del catalizador de metátesis de olefinas. Los formadores de película se utilizan típicamente como emulsiones acuosas no iónicas. Se puede utilizar más de un formador de película en una formulación de apresto dada, para lograr un equilibrio deseado de procesabilidad del vidrio y propiedades mecánicas del material compuesto.

Más concretamente, el formador de película puede comprender una emulsión epoxídica de bajo peso molecular, definida como un monómero u oligómero epoxi con un peso molecular promedio por grupo epóxido (EEW) de menos de 500, y/o una emulsión epoxídica de alto peso molecular, definida como un monómero u oligómero epoxídico con un peso molecular promedio por grupo epóxido (EEW) mayor que 500. Los ejemplos de productos adecuados de bajo peso molecular incluyen emulsiones epoxídicas acuosas producidas por Franklin International, que incluyen Franklin K8-0203 (EEW 190) y Franklin E-102 (EEW 225-275). Otros ejemplos de emulsiones epoxídicas de bajo peso molecular están disponibles de Hexion, incluyendo EPI-REZ™ 3510-W-60 (EEW 185-215) y EPI-REZ™ 3515-W-60 (EEW 225-275). Ejemplos adicionales de emulsiones epoxídicas de bajo peso molecular están disponibles de COIM, incluyendo Filco 309 (EEW 270) y Filco 306 (EEW 330). Ejemplos adicionales de emulsiones epoxídicas de bajo peso molecular están disponibles de DSM, incluyendo Neoxil® 965 (EEW 220-280) y Neoxil® 4555 (EEW 220-260). Los ejemplos de productos de emulsión epoxídica de alto peso molecular adecuados incluyen emulsiones epoxídicas producidas por Hexion, que incluyen EPI-REZ™ 3522-W-60 (EEW 615-715).

También se pueden utilizar emulsiones acuosas de compuestos epoxídicos, poliésteres y poliuretanos modificados en el formador de película. Los ejemplos de productos epoxídicos modificados adecuados incluyen emulsiones

producidas por DSM, que incluyen Neoxil® 2626 (un compuesto epoxídico plastificado con un EEW de 500-620), Neoxil® 962/D (un compuesto epoxídico-éster con un EEW de 470-550), Neoxil® 3613 (un compuesto epoxídico-éster con un EEW de 500-800), Neoxil® 5716 (un compuesto epoxídico-novolac con un EEW de 210-290), Neoxil® 0035 (un compuesto epoxídico-éster plastificado con un EEW de 2500) y Neoxil ® 729 (un compuesto epoxídico-lubricado con un EEW de 200-800). Ejemplos adicionales de emulsiones epoxídicas modificadas están disponibles de COIM, incluyendo Filco 339 (un poliéster-compuesto epoxídico insaturado con un EEW de 2000) y Filco 362 (un compuesto epoxídico-éster con un EEW de 530). Los ejemplos de productos de poliéster adecuados incluyen emulsiones producidas por DSM, que incluyen Neoxil® 954/D, Neoxil® 2635 y Neoxil® 4759 (poliésteres bisfenólicos insaturados). Los productos adecuados adicionales de DSM incluyen Neoxil® 9166 y Neoxil® 968/60 (poliésteres adipato). Ejemplos adicionales de productos adecuados incluyen emulsiones producidas por COIM, que incluyen Filco 354/N (poliéster bisfenólico insaturado), Filco 350 (poliéster insaturado) y Filco 368 (poliéster saturado). Los ejemplos de productos de poliuretano adecuados incluyen emulsiones producidas por Bayer Material Science, que incluyen Baybond® 330 y Baybond® 401.

El formador de película también puede comprender poliolefinas o copolímeros de poliolefinas-acrílicos, poli(acetato de vinilo), poli(acetato de vinilo) modificado o copolímeros de poliolefina-acetato. Las poliolefinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, polietilenos, polipropilenos, polibutilenos y copolímeros de los mismos, y las poliolefinas pueden ser oxidadas, maleatadas o tratadas de otro modo para un uso eficaz del formador de película. Los ejemplos de productos adecuados incluyen emulsiones producidas por Michelman, que incluyen Michem® Emulsion 91735, Michem® Emulsion 35160, Michem® Emulsion 42540, Michem® Emulsion 69230, Michem® Emulsion 34040M1, Michem® Prime 4983R y Michem® Prime 4982SC. Los ejemplos de productos adecuados incluyen emulsiones producidas por HB Fuller, incluyendo PD 708H, PD 707 y PD 0166. Los productos adecuados adicionales incluyen emulsiones producidas por Franklin International, que incluida Duracet® 637. Los productos adecuados adicionales incluyen emulsiones producidas por Celanese, incluido Vinamul® 8823 (poli(acetato de vinilo) plastificado), Dur-O-Set® E-200 (copolímero de etileno-acetato de vinilo), Dur-O-Set® TX840 (copolímero de etileno-acetato de vinilo) y Resyn® 1971 (poli(acetato de vinilo) modificado con epoxi).

Aunque no están limitados a estos, los formadores de película preferidos incluyen compuestos epoxídicos de bajo y alto peso molecular, poliésteres saturados e insaturados y poliolefinas, tales como Franklin K80-203, Franklin E-102, Hexion 3510-W-60, Hexion 3515-W-60 y Michelman 35160.

También se pueden añadir lubricantes no iónicos a la composición de apresto. Los lubricantes no iónicos adecuados que son compatibles con las composiciones de ROMP incluyen ésteres de polietilenglicoles y copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Si se desea, se puede utilizar más de un lubricante no iónico en una formulación de apresto dada, por ejemplo, para lograr un equilibrio deseado de procesabilidad del vidrio y de propiedades mecánicas del material compuesto.

Los lubricantes adecuados pueden contener unidades de polietilenglicol (PEG) con un peso molecular promedio entre 200 y 2000, preferiblemente entre 200-600. Estas unidades de PEG se pueden esterificarse con uno o más ácidos grasos, incluidos oleato, tallato, laurato, estearato y otros. Los lubricantes particularmente preferidos incluyen dilaurato de PEG 400, dilaurato de PEG 600, diestearato de PEG 400, diestearato de PEG 600, dioleato de PEG 400 y dioleato de PEG 600. Los ejemplos de productos adecuados incluyen compuestos producidos por BASF, incluidos MAPEG® 400 DO, MAPEG® 400 DOT, MAPEG® 600 DO, MAPEG® 600 DOT y MAPEG® 600 DS. Los productos adecuados adicionales incluyen compuestos producidos por Zschimmer & Schwarz, incluyendo Mulsifan 200 DO, Mulsifan 400 DO, Mulsifan 600 DO, Mulsifan 200 DL, Mulsifan 400 DL, Mulsifan 600 DL, Mulsifan 200 DS, Mulsifan 400 DS y Mulsifan 600 DS. Los productos adecuados adicionales incluyen compuestos producidos por Cognis, incluidos Agnique® PEG 300 DO, Agnique® PEG 400 DO y Agnique® PEG 600 DO.

Los lubricantes no iónicos adecuados también incluyen copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Los ejemplos de productos adecuados incluyen compuestos producidos por BASF, incluidos Pluronic® L62, Pluronic® L101, Pluronic® P103 y Pluronic® P105.

También se pueden añadir lubricantes catiónicos a la composición de apresto. Los lubricantes catiónicos que son compatibles con ROMP incluyen polietileniminas modificadas, tales como Emery 6760L producida por Pulcra Chemicals.

El agente de acoplamiento de silano se puede añadirse opcionalmente a la composición de apresto, incluyendo los ejemplos no limitantes silanos funcionalizados con metacrilato, acrilato, amino o epoxi junto con alquil-, alquenil- y norbornenil-silanos.

Opcionalmente, la composición de apresto puede contener uno o más aditivos para modificar el pH de la resina de apresto. Un modificador de pH preferido es el ácido acético.

La composición de apresto puede contener opcionalmente otros aditivos útiles en composiciones de apresto de

vidrio. Tales aditivos pueden incluir emulsionantes, antiespumantes, co-disolventes, biocidas, antioxidantes y aditivos diseñados para mejorar la eficacia de la composición de apresto. La composición de apresto se puede preparar por cualquier método y aplicarse a materiales sustrato para su uso en la presente memoria, tales como fibras de vidrio o tela, por cualquier técnica o método.

En una realización preferida, las reacciones de metátesis descritas en la presente memoria se llevan a cabo bajo una atmósfera seca e inerte. Tal atmósfera se puede crear utilizando cualquier gas inerte, incluidos gases tales como nitrógeno y argón. El uso de una atmósfera inerte es óptimo en términos de promoción de la actividad del catalizador, y las reacciones realizadas bajo una atmósfera inerte típicamente se realizan con una carga de catalizador relativamente baja. Las reacciones descritas en la presente memoria también se pueden llevar a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno y/o agua, y en una realización, las reacciones se llevan a cabo en condiciones ambientales. Sin embargo, la presencia de oxígeno o agua en la reacción puede requerir el uso de mayores cargas de catalizador en comparación con las reacciones realizadas en una atmósfera inerte. Cuando la presión de vapor de los reactivos lo permita, las reacciones descritas en la presente memoria también se pueden llevar a cabo a presión reducida.

Las reacciones descritas en la presente memoria se pueden llevar a cabo en un disolvente, y se puede emplear cualquier disolvente que sea inerte para la metátesis cruzada. Generalmente, los disolventes que se pueden utilizar en las reacciones de metátesis incluyen disolventes orgánicos, próticos o acuosos, tales como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, éteres, hidrocarburos alifáticos, alcoholes, agua o mezclas de los mismos. Los disolventes ilustrativos incluyen benceno, tolueno, p-xileno, cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, diclorobenceno, clorobenceno, tetrahidrofurano, éter dietílico, pentano, metanol, etanol, agua o mezclas de los mismos. En una realización preferida, las reacciones descritas en la presente memoria se llevan a cabo sin complicaciones, es decir, sin uso de disolvente.

Se apreciará que la temperatura a la que se lleva a cabo una reacción de metátesis según los métodos descritos en la presente memoria se puede ajustarse según sea necesario, y puede ser al menos aproximadamente -78°C, -40°C, -10°C, 0°C, 10°C, 20°C, 25°C, 35°C, 50°C, 70°C, 100°C o 150°C, o la temperatura puede estar en un intervalo que tenga cualquiera de estos valores o límites inferiores. En una realización preferida, las reacciones se llevan a cabo a una temperatura de al menos aproximadamente 35°C, y en otra realización preferida, las reacciones se llevan a cabo a una temperatura de al menos aproximadamente 50°C.

Sección experimental

En los siguientes ejemplos, se han realizado esfuerzos para garantizar la precisión con respecto a las cifras utilizadas (p. ej., cantidades, temperatura, etc.), pero se deben tener en cuenta algunos errores experimentales y desviaciones. A menos que se indique lo contrario, la temperatura está en grados C y la presión está en o cerca de la atmosférica.

Se debe considerar que los siguientes ejemplos no limitan la invención como se describe en la presente memoria, y en cambio se proporcionan como ejemplos representativos del promotor de la adherencia y las composiciones de modificación de la gelificación de la invención y los métodos para su uso.

Ejemplos

Materiales y métodos

Todo el material de vidrio se secó al horno y las reacciones se realizaron en condiciones ambientales, a menos que se indique lo contrario. Todos los disolventes y reactivos se adquirieron de proveedores comerciales y se utilizaron tal como se recibieron a menos que se indique lo contrario.

El diciclopentadieno (Ultrene® 99) (DCPD) se obtuvo de Cymetech Corporation. Se preparó una resina base de DCPD modificada que contenía triciclopentadieno al 20-25% (y pequeñas cantidades de homólogos de ciclopentadieno superiores) mediante tratamiento térmico de Ultrene® 99 como se describe generalmente en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.899.005.

Se utilizó MDI sólido (4,4'-diisocianato de difenilmetano) tal como se recibió de Sigma Aldrich (98% de pureza). Se utilizó MDI líquido (mezcla 50/50 de 4,4'-MDI y 2,4'-MDI) tal como se recibió de Bayer Material Science (Mondur® ML). Se utilizó diisocianurato de hexametileno (trímero de iisocianato de hexametileno, HDIt, Núm. CAS 3779-63-3) tal como se recibió de Bayer Material Science (Desmodur® N3300A). Se utilizó HDI (diisocianato de hexametileno o diisocianatohexano, Núm. CAS 822-06-0) tal como se recibió de Sigma Aldrich (98% de pureza), Acros Organics (99+% de pureza), TCI America (98% de pureza) o Bayer Material Science (Desmodur® H, 99,5% de pureza). Se utilizó diisocianato de isoforona (IPDI) tal como se recibió de Sigma Aldrich (98% de pureza). Se utilizó diisocianato de meta-tetrametilxilileno (TMXDI®) tal como se recibió de Cytec. Se utilizó H12MDI (4,4'-

metilenbis(ciclohexilisocianato) tal como se recibió de Sigma Aldrich (90% de pureza). Se utilizó MDI polimérico (PM200) tal como se recibió de Yantai Wanhua Polyurethane Company. Se utilizaron Lupranate® 5080 (prepolímero de MDI), Lupranate® MI (MDI líquido) y Lupranate® MM103 (4,4'-MDI modificado con carbodiimida líquida) tal como se recibieron de BASF. Asimismo, se utilizaron isocianato de 4-bencilfenilo (Núm. CAS 1823-37-6, pureza 97%) e isocianato de 2-bifenililo (Núm. CAS 17337-13-2, pureza 98%) tal como se recibió de Sigma Aldrich.

Se utilizó NB-MeOH (5-norborneno-2-metanol, Núm. CAS 95-12-5) tal como se recibió de Sigma Aldrich o se preparó mediante métodos de la bibliografía. Se preparó HENB (biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo) mediante métodos de la bibliografía. Se utilizaron alcohol alílico, 2-etilhexanol y 1-octanol tal como se recibieron de Sigma Aldrich. Se utilizó DCPD-OH (alcohol de diciclopentadieno) tal como se recibió de Texmark.

Los catalizadores de metátesis se prepararon por medio de métodos convencionales e incluyen [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(3-metil-2-butenilideno)(triciclohexilfosfina) rutenio (II) (C)**827**), rutenio (II) dicloro (3-metil-2-buteniliden) bis(triciclohexilfosfina) (C801), rutenio (II) dicloro (triciclohexilfosfina) (o-isopropoxifenilmetileno) (C601), [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno]dicloro(benciliden)(tri(*n*-butil)fosfina) rutenio (II) (C771) y [1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(fenilindenilideno)(tri(n-butil)fosfina) rutenio (II) (C871). Se utilizó el antioxidante Ethanox® 4702 (4,4'metilenbis (2,6-di-terc-butilfenol), Albemarle Corporation) donde se indicó.

Se utilizó hidroperóxido de cumeno (CHP) tal como se recibió de Sigma Aldrich (pureza de 88%, a menos que se especifique lo contrario) o de Syrgis Performance Initiators (CHP Norox®, 85%). Se añadió CHP a las formulaciones de resina como una solución de partida de concentración de 1.000 ppm en DCPD. Se utilizó hidroperóxido de *terc*-butilo tal como se recibió de Sigma Aldrich (solución 5,5 M en decano). Se utilizaron mCPBA (ácido 3-cloroperoxibenzoico), peróxido de benzoilo (97% de pureza), di-*terc*-peróxido de butilo (98% de pureza) y tri-*n*-butilfosfina (TNBP) tal como se recibieron de Sigma Aldrich. Se utilizó trifenilfosfina (TPP) tal como se recibió de Arkema. Asimismo, el aceite mineral utilizado para preparar las suspensiones de catalizador fue Crystal Plus 70FG.

Se utilizaron telas Roving y telas de fibra vidrio tal como se suministraron por Ahlstrom (R338-2400), Johns Manville (Star ROV®-086), Owens Corning (OCV 366-AG-207, R25H-X14-2400, SE1200-207, SE1500-2400, SE2350-250) y PPG (Hybon® 2002, Hybon® 2026). La tela roving de fibra de carbono Toho Tenax® HTR40 se utilizó tal como se recibió.

Los aditivos para la resina fueron referidos como ppm, que se define como el peso en gramos de aditivo por millón de gramos de resina, o como phr, que se define como el peso en gramos del aditivo por cien gramos de resina.

Los materiales compuestos de envoltura de telas roving se prepararon utilizando una variación a pequeña escala de una técnica de colocación manual. El roving de fibra de vidrio se saturó con resina de diciclopentadieno catalizada y se colocó en capas en un molde de barra de 0,64 cm x 15,24 cm (1/4" x 6") bajo tensión moderada. El molde de barra se comprimió para lograr aproximadamente 50% de volumen de fibra con un grosor de 0,32 cm (1/8"), y se mantuvo con abrazaderas en C durante el procedimiento de curado al horno. Los materiales compuestos de envoltura roving se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 120°C a 1°C/min, y se mantuvieron a 120°C durante dos horas.

Los laminados de material compuesto de vidrio se prepararon utilizando el procedimiento VARTM. El laminado se construyó cortando y colocando capas de tela de fibra de vidrio en una herramienta de aluminio para lograr aproximadamente 50% de volumen de fibra con un grosor de 0,32 cm (1/8"). Se colocó una placa rígida en la parte superior de la pila de capas para garantizar que la presión se aplicara uniformemente a través de la superficie. Utilizando una tubería trenzada, se colocaron apropiadamente cerca de la tela de fibra de vidrio una entrada de infusión y una salida de ventilación. Se utilizó una lámina de película de embolsado al vacío y cinta adhesiva para crear una cubierta hermética sobre el vidrio y la tubería y se evacuó a un nivel de vacío de entre 0,84 atm (25 pulgadas-Hg) a 0,94 atm (28 pulgadas-Hg). Se desgasificó una mezcla de resina y catalizador a vacío durante 15 minutos y a continuación volvió a cargar con argón. La mezcla se infundió a continuación en la tela de fibra de vidrio, impulsada por el gradiente de presión entre la presión ambiental y el conjunto de tela de fibra de vidrio evacuado. Una vez completada la infusión, el laminado de material compuesto se calentó desde temperatura ambiente hasta 75°C a una velocidad de calentamiento de 1°C/min, y a continuación el laminado de material compuesto se calentó a 120°C y se mantuvo a esa temperatura durante dos horas.

El modificador de la gelificación ppm se define como los gramos de modificador de la gelificación por millón de gramos de resina. Se hicieron correcciones para la pureza del modificador de la gelificación. Con respecto a otros aditivos de formulación, PHR se define como el peso del aditivo por cien gramos de resina base.

Los perfiles de viscosidad se midieron en un viscosímetro Brookfield LVDVII, y los datos se analizaron mediante el soporte lógico Wingather V3.0-1. Las mediciones se realizaron con un Husillo del Núm. 1 ajustado a 50 RPM en muestras de 400 g equilibradas a 20-25°C. Los puntos de datos se registraron a intervalos de dos segundos a dos

minutos, dependiendo de la escala de tiempo experimental. Las temperaturas se midieron utilizando termopares de tipo J, se muestrearon a intervalos de cinco segundos y se recogieron mediante el soporte lógico de registro de datos de la serie Omega 2.0 OM-CP.

Las propiedades mecánicas se midieron utilizando técnicas convencionales. Todos los valores referidos son el promedio de 3 muestras. La resistencia al corte interlaminar (ILSS) a 10% de deformación se midió mediante el método de corte de haz corto de acuerdo con ASTM D2344 en muestras de 2,54 cm x 0,64 cm x 0,32 cm (1" x 1/4" x 1/8"). Los valores de ILSS fueron referidos en bares (bar). La resistencia al corte interlaminar (ILSS) es una medida de la adherencia y/o compatibilidad entre la matriz polimérica y el refuerzo de fibra en un compuesto. Los siguientes criterios, basados en valores de resistencia al corte interlaminar, se utilizaron para caracterizar la adherencia y/o la compatibilidad entre la matriz polimérica y los materiales de refuerzo de fibra de vidrio o carbono. Los compuestos que tienen poca adherencia y/o compatibilidad entre la matriz polimérica y el refuerzo de fibra se caracterizaron por tener valores de ILSS inferiores a aproximadamente 206,84 bar, lo que sugiere una falta de adherencia covalente entre la matriz polimérica y el refuerzo de fibra. Los materiales compuestos que tienen una adherencia y/o compatibilidad moderadas entre la matriz polimérica y el refuerzo de fibra se caracterizaron por tener valores de ILSS de aproximadamente 206,84 bar a aproximadamente 413,69 bar, lo que sugiere una adherencia covalente mínima o nula entre la matriz polimérica y el refuerzo de fibra. Los compuestos que tienen una adherencia y/o compatibilidad superiores entre la matriz polimérica y el refuerzo de fibra se caracterizaron por tener valores de ILSS superiores a aproximadamente 413,69 bar, lo que sugiere un mayor grado de adherencia covalente entre la matriz polimérica y el refuerzo de fibra. La temperatura de deflexión térmica se midió de acuerdo con la norma ASTM D648 en muestras de 12,7 cm x 1,27 x 0,64 cm (5" x ½" x ¼"). La resistencia máxima a la flexión y el módulo de flexión se probaron de acuerdo con la norma ASTM D790 utilizando muestras de 12,7 cm x 1,27 x 0,64 cm (5" x ½ "x ¼"). La resistencia al impacto del péndulo Izod se probó de acuerdo con la norma ASTM D526 utilizando muestras de 6,35 x 1,27 x 0,64 cm (2,5" x ½" x ¼"). Todas las muestras se almacenaron y analizaron en condiciones ambientales.

Síntesis de HENB (biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo)

Se añadió HEA (acrilato de 2-hidroxietilo) (640 g, 1,0 eq. mol.) a un matraz de fondo redondo de 3 L que contenía tolueno (1 kg). Se añadió DCPD (diciclopentadieno) (1,5 kg) a un matraz de fondo redondo de 3 L separado, y el matraz de 3 L que contenía DCPD se fijó con una columna Vigreaux y un cabezal de destilación conectado a un condensador. El matraz de 3 L que contenía HEA y tolueno se conectó al condensador. El DCPD se calentó a >160°C bajo una atmósfera inerte para "craquear" el DCPD y formar CPD (ciclopentadieno). El CPD (740 g, 2,0 eq. mol) se añadió gota a gota a la mezcla de HEA/tolueno a 10 - 40°C bajo una atmósfera inerte. La conversión de HEA en HENB (biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo) se controló mediante GC (cromatografía de gases). El tolueno y el DCPD reformado (364 g) se eliminaron de la mezcla de reacción por destilación al vacío para proporcionar el producto HENB deseado como un líquido incoloro (1004 g, rendimiento cuantitativo, aproximadamente 98% de pureza).

Ejemplos 1 (a-l)-4(a-l) (ejemplos comparativos)

Materiales compuestos de telas roving preparadas con agentes de adherencia de isocianato

La resina se preparó utilizando el DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP, 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702 y 2 phr del promotor de la adherencia de isocianato apropiado. La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Los materiales compuestos de envoltura de telas roving basados en roving de fibra de vidrio (Ejemplos 1(a-1) PPG2002; Ejemplos 2(a-1) PPG2026; Ejemplos 3(a-1) Ahlstrom R338-2400; Ejemplos 4(a-1) Star ROV®-086) se saturaron con la resina de diciclopentadieno catalizada y se colocaron en capas en un molde de barra de 0,64 cm x 15,24 cm (1/4" x 6") bajo tensión moderada. El molde de barra se comprimió para lograr aproximadamente un 50% de volumen de fibra con un grosor de 0,32 cm (1/8"), y se mantuvo con abrazaderas en C durante el procedimiento de curado del horno. Los compuestos de envoltura de telas roving se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 120°C a 1°C/min, y se mantuvieron a 120°C durante dos horas. Se midió la ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 1). Las muestras sin promotor de la adherencia (Ejemplos 1a, 2a, 3a, 4a) tenían malas propiedades mecánicas. En general, todos los promotores de la adherencia probados mejoraron las propiedades mecánicas de los compuestos PPG2026. Varios promotores de la adherencia mejoraron las propiedades mecánicas de las cuatro pruebas de compuestos: 4,4'-MDI (c), la mezcla 4,4'-MDI/2,4'-MDI (b) y diisocianurato de hexametileno (HDIt, d) (Tabla 1).

Tabla 1. ILSS para materiales compuestos de telas roving preparadas con promotor de la adherencia de isocianato					
Ejemplo	**Promotor de adherencia**	**ILSS (bar)**			
		1 PPG 2002	**2 PPG2026**	**3 Ahlstrom R338-2400**	**4 Star ROV®-086**
a	**Ninguno**	94,88	246,42	100,94	92,87
b	**4,4'-MDI/2,4'-MDI**	466,09	543,72	435,27	448,09
c	**4,4'-MDI**	483,46	475,05	442,44	432,92
d	**HDIt**	376,52	462,91	353,63	340,12
e	**H12MDI**	no probado	477,88	no probado	126,66
f	**IDH**	179,54	483,12	256,42	195,60
g	**IPDI**	no probado	469,60	188,23	160,58
h	**TMXDI®**	no probado	387,62	130,17	127,42
i	**PM200 PoliMDI**	491,18	550,55	504,56	486,21
j	**Lupranate® 5080**	349,91	488,36	420,92	341,77
k	**Lupranate MI**	480,84	598,67	494,22	447,06
l	**Lupranate® MM103**	470,36	524,62	479,05	414,31
"Las muestras no probadas se dañaron durante la fabricación, por lo que no se pudo evaluar la ILSS.					

Ejemplos 5 (a-h)-8(a-h)

Materiales compuestos de telas roving preparadas con agentes de adherencia de isocianato y HENB

La resina se preparó utilizando el DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP, 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702, 2 phr del promotor de la adherencia de diisocianato apropiado y 2 phr de HENB. La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Los materiales compuestos de envoltura de telas roving basados en telas Roving de fibra de vidrio (Ejemplos 5(a-h) PPG2002; Ejemplos 6(a-h) PPG2026; Ejemplos 7 (a-h) Ahlstrom R338-2400; Ejemplos 8 (a-h) Star ROV®-086) se prepararon como se describe en el Ejemplo 1. Se midieron las ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 2). En la mayoría de los casos, la adición de HENB mejoró adicionalmente las propiedades mecánicas de los compuestos resultantes en comparación con aquellos que utilizan el promotor de la adherencia de diisocianato solo (1b-1h, 2b-2h, 3b-3h y 4b-4h de la Tabla 1). HENB solo no mejoró la adherencia (5h-8h).

Tabla 2. ILSS para materiales compuestos de telas roving preparadas con promotor de la adherencia de isocianato y HENB					
Ejemplo	**Promotor de adherencia**	**ILSS (bar)**			
		5 PPG 2002	**6 PPG2026**	**7 Ahlstrom R338-2400**	**8 Star ROV®-086**
a	**4,4'-MDI/2,4'-MDI**	544,34	555,17	574,33	557,99
b	**4,4'-MDI**	505,66	464,43	523,73	513,66
c	**HDIt**	516,35	518,83	541,10	492,49
d	**H12MDI**	no probado	424,23	no probado	174,02
e	**IDH**	452,99	503,80	514,90	480,29
f	**IPDI**	301,09	482,77	338,67	301,71
g	**TMXDI®**	144,93	400,52	219,67	217,87
h*	**HENB sin promotor de la adherencia**	72,19	156,03	no probado	87,49

Tabla 2. ILSS para materiales compuestos de telas roving preparadas con promotor de la adherencia de isocianato y HENB					
Ejemplo	Promotor de adherencia	ILSS (bar)			
		5 PPG 2002	6 PPG2026	7 Ahlstrom R338-2400	8 Star ROV®-086
* ejemplo comparativo					

Ejemplos 10 (a-f); 11(a-f) (ejemplos comparativos)

Materiales compuestos de telas roving preparadas con agentes de adherencia de isocianato

La resina se preparó utilizando el DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP, 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702 y 2 phr de promotor de la adherencia de diisocianato 4,4'-MDI/2,4'-MDI (Ejemplos 10 (a-f) o HDIt (ejemplos 11(a-f)). La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Los materiales compuestos de envoltura de telas roving basados en telas Roving de fibra de vidrio se prepararon como se describe en el Ejemplo 1. Se midió la ILSS de los compuestos resultantes (Tablas 3 y 4). 4,4'-MDI/2,4'-MDI y HDIt son promotores de la adherencia eficaces para todas las telas Roving probados, que se indicaron para su uso con resinas epoxídicas.

Tabla 3. ILSS para telas Roving de fibra de vidrio preparadas con 4,4'-MDI/2,4'-MDI			
Ejemplo	Roving de fibra de vidrio	Promotor de la adherencia	ILSS
1b	PPG 2002	4,4'-MDI/2,4'-MDI	466,09
2b	PPG 2026	4,4'-MDI/2,4'-MDI	543,72
3b	Ahlstrom R338-2400	4,4'-MDI/2,4'-MDI	435,27
4b	Star ROV®-086	4,4'-MDI/2,4'-MDI	448,09
10a	OCV 366-AG-207	4,4'-MDI/2,4'-MDI	514,49
10b	OCV R25H-X14-2400	4,4'-MDI/2,4'-MDI	413,96
10c	OCV SE1200-207	4,4'-MDI/2,4'-MDI	536,14
10d	OCV SE1500-2400	4,4'-MDI/2,4'-MDI	556,48
10e	OCV SE2350-250	4,4'-MDI/2,4'-MDI	455,81
10f	OCV SE8380-113	4,4'-MDI/2,4'-MDI	142,10

Tabla 4. ILSS para telas Roving de fibra de vidrio preparadas con HDIt			
Ejemplo	Roving de fibra de vidrio	Promotor de adherencia	ILSS
1d	PPG 2002	HDIt	376,52
2d	PPG 2026	HDIt	462,91
3d	Ahlstrom R338-2400	HDIt	353,63
4d	Star ROV®-086	HDIt	340,12
11a	OCV 366-AG-207	HDIt	347,43
11b	OCV R25H-X14-2400	HDIt	390,66
11c	OCV SE1200-207	HDIt	334,12
11d	OCV SE1500-2400	HDIt	337,43
11e	OCV SE2350-250	HDIt	369,56
11f	OCV SE8380-113	HDIt	117,97

Ejemplos 12(a-g)-15(a-g)

Materiales compuestos de telas roving preparadas con promotor de la adherencia HDIt y diversos alcoholes

La resina se preparó utilizando el DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP, 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702, 2 phr de promotor de la adherencia HDIt y 2 phr de diversos alcoholes. La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Los materiales compuestos de envoltura de telas roving basados en telas Roving de fibra de vidrio (Ejemplos 12(a-g) PPG2002; Ejemplos 13 (a-g) PPG2026; Ejemplos 14 (a-g) Ahlstrom R338-2400; Ejemplos 15 (a-g) Star ROV®-086) se prepararon como se describe en el Ejemplo 1. Se midió la ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 5).

Tabla 5. ILSS para materiales compuestos de telas roving preparadas con el promotor de la adherencia HDIt y diversos alcoholes

Ejemplo	Alcohol	ILSS (bar)			
		12 PPG 2002	13 PPG2026	14 Ahlstrom R338-2400	15 Star ROV®-086
a*	Ninguno	376,52	462,91	353,63	340,12
b	Henb	516,35	518,83	541,10	492,50
c	NBMeOH	474,50	483,39	499,46	459,05
d	Alcohol alílico	447,26	317,92	506,35	436,92
e	DCPD-OH	200,09	462,98	282,96	188,99
f	2-etil hexanol	112,38	318,26	137,90	110,39
g*	1-octanol	106,39	225,60	114,66	97,84

* ejemplo comparativo

Ejemplos 16 (a-f)-19 (a-f)

Telas roving de material compuesto con promotor de la adherencia de 1 phr

La resina se preparó utilizando DCPD (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP, 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702, 1 phr del promotor de la adherencia 4,4'-MDI/2,4'-MDI o HDIt y 1 phr de compuestos alcohólicos opcionales. La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Los materiales compuestos de envoltura de telas roving basados en telas Roving de fibra de vidrio (Ejemplos 16 (a-f) PPG2002; Ejemplos 17 (a-f) PPG2026; Ejemplos 18 (a-f) Ahlstrom R338-2400; Ejemplos 19 (a-f) Star ROV®-086) se prepararon como se describe en el Ejemplo 1 Se midieron las ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 6). A 1 phr, 4,4'-MDI/2,4'-MDI fue un promotor de la adherencia eficaz, y la adición de 1 phr HENB o NBMeOH mejoró el rendimiento del promotor de la adherencia. HDI mejoró significativamente las propiedades del compuesto para PPG 2026 y Ahlstrom R338-2400 y ligeramente para dos telas Roving (PPG 2002 y Star-ROV-086). La adición de HENB y NBMeOH mejoró la eficacia del promotor de la adherencia (Tabla 6).

Tabla 6. ILSS para Telas Roving de Material Compuesto con 1 phr de Promotor de la Adherencia

Ejemplo	Promotor de adherencia	Alcohol	ILSS (bar)			
			16 PPG 2002	17 PPG2026	18 Ahlstrom R338-2400	19 Star ROV®-086
a*	4,4'-MDI/2,4'-MDI	Ninguno	466,09	456,61	338,67	366,04
b	4,4'-MDI/2,4'-MDI	Henb	521,24	487,11	468,71	512,35
c	4,4'-MDI/2,4'-MDI	NBMeOH	508,01	488,77	467,60	472,77
d*	HDIt	Ninguno	190,78	439,75	323,16	176,99
e	HDIt	Henb	416,03	484,70	450,09	382,38
f	HDIt	NBMeOH	365,15	385,07	444,78	311,23

* ejemplo comparativo

Ejemplos 20(a-k)-23(a-k)
Telas roving de material compuesto con diversas cargas de promotor de la adherencia y HENB

La resina se preparó utilizando el DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP, 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702, 0,1, 0,5 o 2 phr del promotor de la adherencia MDI (4,4'-MDI/2,4'-MDI) y 0, 0,1, 0,5, 1 o 2 phr de HENB. La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Los materiales compuestos de envoltura de telas roving basados en telas Roving de fibra de vidrio (Ejemplos 20(a-k) PPG2002; Ejemplos 21(a-k) PPG2026; Ejemplos 22(a-k) Ahlstrom R338-2400; Ejemplos 23(a-k) Star ROV®-086) se prepararon utilizando una variación a pequeña escala de una técnica de colocación manual. La tela roving de fibra de vidrio se saturó con resina de diciclopentadieno catalizada y se colocó en capas en un molde de barra de 0,32 cm x 15,24 cm (1/4"x 6") bajo tensión moderada. El molde de barra se comprimió para lograr un volumen de fibra de aproximadamente 58% con un grosor de 0,16 cm (1/8"), y se mantuvo con abrazaderas en C durante el procedimiento de curado del horno. Los materiales compuestos de envoltura de telas roving se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 120°C a 1°C/min, y se mantuvieron a 120°C durante dos horas Se midió la ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 7).

Tabla 7. ILSS para Telas Roving de Material Compuesto con Diversos Promotores de la Adherencia y Cargas de HENB

Ejemplo	phr de Promotor de adherencia (4,4'-MDI/2,4'-MDI)	phr HENB	ILSS (bar)			
			20 PPG2002	21 PPG2026	22 Ahlstrom R338-2400	23 Star ROV®-086
a*	**0,1**	**0**	91,77	314,13	125,07	94,46
b*	**0,1**	**0,1**	109,28	169,06	219,67	153,89
c*	**0,1**	**2,0**	180,37	308,61	296,68	223,73
d	**0,5**	**0**	259,24	488,56	248,42	220,98
e	**0,5**	**0,5**	400,10	380,80	425,41	350,74
f	**0,5**	**2,0**	436,09	465,74	455,26	411,55
g	**2,0**	**0**	466,09	543,72	435,27	448,09
h	**2,0**	**0,1**	512,90	521,31	537,10	514,76
i	**2,0**	**0,5**	504,49	479,05	529,80	530,34
j	**2,0**	**1,0**	499,46	516,21	531,17	509,66
k	**2,0**	**2,0**	544,34	555,17	574,33	557,99

* ejemplo comparativo

Ejemplos 24(a-d)-26(a-d)

VARTM con promotor de la adherencia y telas comerciales

El DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%) se formuló con 20 ppm de CHP, 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702, 2 phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI y con y sin 2 phr de HENB (24 (a, b), 25 (a, b), 26 (a, b)). La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Las muestras para VARTM se prepararon utilizando telas unidireccionales comerciales, incluida la tela Vectorply ELR 2410 (preparada a partir de PPG 2026), tela basada en Ahlstrom R338 y tela basada en OC SE-1500. Los materiales compuestos laminados se curaron a 120°C durante 2 horas. Se midieron las ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 8). El DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%) se formuló con 20 ppm de CHP, 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702 y 2 phr de isocianato de 2-bifenililo (24 (c)) o 2 phr de isocianato 4-bencilfenilo (24 (d)). La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Las muestras para VARTM se prepararon utilizando tela unidireccional comercial Vectorply ELR 2410 (preparada a partir de tela Roving PPG 2026). Se midieron las ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 8). Las composiciones que contenían diisocianato (24 (a, b), 25 (a, b), 26 (a, b)) mostraron una adherencia superior, mientras que las composiciones que contenían los monoisocianatos (24c, 24d) mostraron una escasa adherencia.

Tabla 8. ILSS para VARTM con Promotor de la Adherencia y Telas Comerciales				
Ejemplo	**Promotor de adherencia**	**ILSS (bar)**		
		Tela 24 PPG 2026	**Tela 25 Ahlsrom R338**	**Tela 26 OC SE 1500**
a*	**4,4'-MDI/2,4'-MDI**	582,74	583,85	588,67
b	**4,4'-MDI/2,4'-MDI y HENB**	586,88	581,16	608,05
c	**2-isocianato de bifenililo**	240,90	no probado	no probado
d	**isocianato de 4-bencilfenilo**	262,41	no probado	no probado
* ejemplo comparativo				

Ejemplo 27 (a-c):

Envolturas de material compuesto unidireccional con fibra de carbono

La resina se preparó utilizando el DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP y 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702. Se prepararon muestras sin promotor de la adherencia (a), 2 phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI (b) y 2 phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI y 2 phr de HENB (c). La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Los materiales compuestos de cable de fibra de carbono basados en Toho Tenax® HTR40 se prepararon como se describe en el Ejemplo 1. Se midió la ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 9). El promotor de la adherencia de isocianato es eficaz para telas Roving de carbono.

Tabla 9. ILSS para materiales compuestos de telas roving de carbono		
Ejemplo	**Promotor de adherencia**	**ILSS (bar)**
a*	**Ninguno**	127,14
b	**4,4'-MDI/2,4'-MDI**	372,25
c	**4,4'-MDI/2,4'-MDI y HENB**	545,17
* ejemplo comparativo		

Ejemplo 28 (a-e) (ejemplos comparativos)

VARTM con promotor de la adherencia y una gama de catalizadores

El DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%) se formuló con 2 phr de 4702 Ethanox®, 2 phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI, y con el inhibidor descrito en la Tabla 10. La resina fue catalizada mediante la adición del catalizador enumerado en la Tabla 10 (razón de monómero a catalizador entre 5.000:1 y 45.000: 1 como se enumera en la Tabla 10) en una suspensión de aceite mineral. Las muestras para VARTM se prepararon utilizando tela comercial Vectorply ELR 2410 (preparada a partir de tela Roving PPG 2026). Se midió la ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 10). Para una gama de catalizadores, el promotor de la adherencia mejora las propiedades físicas de los compuestos en comparación con el Ejemplo 2 (a).

Tabla 10. ILSS para VARTM con MDI y varios catalizadores				
Ejemplo	**Catalizador**	**Razón de monómero a catalizador**	**Inhibidor**	**ILSS (bar)**
a	**C771**	**30.000:1**	**ninguno**	603,64
b	**C801**	**5.000:1**	**TPP (0,1 phr)**	489,80
c	**C871**	**45.000:1**	**ninguno**	563,16
d	**C601**	**5.000:1**	**ninguno**	325,09
e	**C827**	**30.000:1**	**CHP (20 ppm)**	582,74

Ejemplo 29(a-h) (ejemplos comparativos)

VARTM con promotor de la adherencia y tela de fibra de carbono

La resina se preparó utilizando el DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP y 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702. Se prepararon muestras con composiciones promotoras de adherencia de isocianato variables. La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Las muestras para VARTM se prepararon utilizando tela de fibra de carbono Zoltek UD500. Se midieron las ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 11).

Tabla 11. ILSS para Materiales Compuestos de Tela de Fibra de Carbono Zoltek UD500

Ejemplo	Promotor de adherencia	Henb	ILSS (bar)
a	**Ninguno**	Ninguno	112,66
b	**2phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI**	Ninguno	340,95
c	**4phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI**	Ninguno	387,14
d	**Ninguno**	2 phr	107,77
e	**2 phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI**	2 phr	597,36
f	**4phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI**	2 phr	607,22
g	**2 phr de HDIt**	Ninguno	319,85
h	**2 phr de HDIt**	2 phr	493,39

Ejemplos 30 (a-f)-32 (a-f):

Materiales compuestos de telas roving preparadas con promotor de la adherencia 4,4'-MDI/2,4'-MDI y diversos alcoholes

La resina se preparó utilizando el DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP, 2 phr de antioxidante Ethanox® 4702, 2 phr de promotor de la adherencia 4,4'-MDI/2,4'-MDI y 2 phr de diversos alcoholes La resina se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Los materiales compuestos de envoltura de telas roving basados en telas Roving de fibra de vidrio (Ejemplos 30 (a-f) PPG2002; Ejemplos 31 (a-f) PPG2026; Ejemplos 32 (a-f) Star ROV®-086) se prepararon como se describe en el Ejemplo 1. Se midió la ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 12).

Tabla 12. ILSS para Materiales Compuestos de Telas Roving Preparadas con Promotor de la Adherencia 4,4'-MDI/2,4'-MDI y Diversos Alcoholes

Ejemplo	Alcohol	ILSS (bar)		
		30 PPG 2002	**31 PPG2026**	**32 Star ROV®-086**
a*	**Ninguno**	466,09	543,72	448,09
b	**Henb**	489,05	509,66	514,35
c	**NBMeOH**	400,17	386,31	432,99
d	**Alcohol alílico**	165,96	156,51	169,20
e*	**DCPD-OH**	188,64	301,09	186,02
f*	**1-octanol**	135,55	154,72	100,73
* ejemplo comparativo				

Ejemplo 33 (no según la invención)

Efecto del hidroperóxido de cumeno sobre el inicio del estado de gelificación

Un vaso de precipitados de plástico de 250 ml se cargó con 100 g de resina base de diciclopentadieno (que contenía triciclopentadieno al 20-25%) y se añadieron 0-100 ppm de hidroperóxido de cumeno (CHP) en forma de una solución de partida de concentración de 1000 ppm en resina. El vaso de precipitados se colocó en un baño de aceite y se colocó una sonda de temperatura en el recipiente de reacción. Una vez que la muestra se equilibró a la temperatura de prueba (30°C), se añadió el catalizador de metátesis. Las polimerizaciones 33a-33h se catalizaron

mediante la adición de 9,6 mg de catalizador C827 disuelto en una mezcla de 1 g de tolueno y 2 g de aceite mineral (razón de monómero a catalizador 60.000:1). Las polimerizaciones 33i-33m se catalizaron mediante la adición de 19,2 mg de catalizador C827 suspendido en 2 g de aceite mineral (razón de monómero a catalizador 30.000:1). Las temperaturas de las mezclas de reacción se verificaron durante el transcurso de las polimerizaciones. El tiempo de exotermia está relacionado con el inicio de la polimerización. La temperatura máxima exotérmica está relacionada con la integridad de la reacción de polimerización. Las temperaturas máximas bajas son una indicación de polimerización incompleta. Los tiempos de exotermia y las temperaturas máximas para las polimerizaciones no modificadas y modificadas se pueden ver en la Tabla 13. El aumento de las concentraciones de CHP en la resina dio como resultado un mayor tiempo para alcanzar la exotermia de polimerización, sin una caída significativa en la temperatura máxima exotérmica. En ambas concentraciones de catalizador, la adición de CHP modifica eficazmente el inicio de la polimerización, y el tiempo de retraso se puede controlar durante varias horas controlando la cantidad de CHP añadido. La FIG. 1 muestra los perfiles de temperatura de los ejemplos 33a-33c con 0, 2,5 y 5 ppm de CHP. La modificación en gel de la invención es particularmente útil, ya que aumenta la vida útil de la resina catalizada sin cambiar necesariamente el perfil de temperatura global de la polimerización.

Tabla 13: Modificación de la gelificación por hidroperóxido de cumeno (CHP)

Ejemplo	Concentración de CHP(ppm)	CHP: razón molar del catalizador	Tiempo de Exotermia (min)	Temperatura Máxima Exotérmica (° C)
33a	0	0,00	11,4	183
33b	2,5	0,14	28,6	182
33c	5	0,28	43,3	180
33d	10	0,57	67,0	179
33e	25	1,42	121,9	184
33f	50	2,84	167,4	184
33g	75	4,26	179,2	182
33h	100	5,68	209,0	180
33i	0	0,00	8,5	199
33j	10	0,26	37,1	197
33k	20	0,52	67,1	196
33l	40	1,04	110,3	192
33m	50	1,30	137,7	191
33a-33h: monómero/C827 = 60.000:1 33i-33m: monómero/C827 = 30.000:1				

Ejemplo 34 (no según la invención)

Efecto del hidroperóxido de cumeno (CHP) sobre el perfil de viscosidad de la polimerización de DCPD

La resina base de diciclopentadieno (que contenía triciclopentadieno al 20-25%) se filtró a través de alúmina activada y gel de sílice para eliminar cualquier contaminante. Un vaso de precipitados de plástico de 500 ml se cargó con 400 g de la resina filtrada como control. Se cargaron vasos de precipitados de plástico adicionales de 500 ml con 400 g de la resina filtrada y se añadieron 4, 25 o 100 ppm de hidroperóxido de cumeno (CHP) en forma de una solución de partida de concentración de 1000 ppm en resina. Cada muestra de resina se equilibró a 23-25°C y se catalizó mediante la adición de 9,6 mg de C827 suspendido en 2 g de aceite mineral. Los perfiles de viscosidad se muestran en la FIG. 2, en donde se muestra el perfil de curado de la muestra de control filtrada junto con los perfiles de curado de las composiciones de resina modificada con CHP que tienen concentraciones de CHP de 4,25 y 100 ppm. La modificación de la reacción de la invención es particularmente útil debido a que aumenta la vida útil de la resina catalizada y permite que se retengan las características de baja viscosidad durante un período de tiempo más largo.

Ejemplo 35 (no según la invención)

Propiedades mecánicas de placas de poliDCPD no modificadas y modificadas

Para evaluar las propiedades mecánicas de las formulaciones de polidiciclopentadieno (poliDCPD), se formularon

200 g de resina base de diciclopentadieno (que contenía triciclopentadieno al 20-25%) con antioxidante 2 PHR Ethanox® 4702 y 0-100 ppm de hidroperóxido de cumeno, equilibrado a 30°C y catalizado mediante la adición de 19,2 mg de C827 suspendido en 2 g de aceite mineral Después de mezclar, la resina catalizada se vertió en un molde de vidrio y aluminio de 25,4 x 25,4 x 1,27 cm (10x10x0,5") y se colocó en un horno a 40°C hasta la exotermia (Ejemplo 35a-d). Después del curado, los paneles de poliDCPD se cortaron en muestras para medir la Temperatura de Deflexión Térmica (HDT, ASTM D648), la Resistencia al Impacto del Péndulo Izod (ASTM D526) y las Propiedades de Flexión (ASTM D790). Como se muestra en la Tabla 14, no hay desviación significativa en propiedades mecánicas de panel en un intervalo de relaciones de hidroperóxido a catalizador.

Tabla 14: Efecto de la modificación del gel de hidroperóxido sobre las propiedades mecánicas de poliDCPD

Ejemplo	Concentración de CHP (ppm)	Moles de CHP	CHP: razón molar del catalizador	HDT °C	Izod (Jul/cm)	Pico flex. (bar)	Mod. Flex. (bar)
35a	0	0,00E + 00	0,00	138,0	1,49	896,32	20.960,06
35b	20	2,63E-05	1,04	140,7	1,49	889,42	21.166,90
35c	50	6,57E-05	2,61	140,0	1,36	896,32	21.097,96
35d	100	1,31E-04	5,21	142,1	1,63	875,63	20.822,17

Ejemplo 36 (no según la invención)

Estabilidad de almacenamiento del modificador de la gelificación de fosfina

Se preparó una formulación de resina de partida mezclando resina base de diciclopentadieno (que contenía triciclopentadieno al 20-25%) con 2 PHR de antioxidante Ethanox® 4702 y 0,5 PHR de una solución de TNBP al 0,15% en peso en diciclopentadieno como el modificador de la gelificación. Se realizó una prueba exotérmica en una alícuota de 100 g de esta resina equilibrada a 40°C de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 33, utilizando C771 como catalizador de metátesis de olefinas (razón de monómero a catalizador 15.000: 1) disuelta en una mezcla de 1 g de tolueno y 2 g de aceite mineral (Ejemplo 36a). El resto de la formulación de partida se roció con nitrógeno, se selló y se almacenó a temperatura ambiente. Se realizaron ensayos exotérmicos adicionales de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 36a en alícuotas de 100 g a intervalos de 4 horas, 8 horas y 24 horas (Ejemplos 36b-36d). La eficacia de la fosfina para retrasar el inicio de la polimerización se redujo drásticamente durante estos intervalos de tiempo, con una pérdida casi total de la extensión de la vida útil en 24 horas. (Tabla 15).

Ejemplo 37 (no según la invención)

Estabilidad de almacenamiento del modificador de la gelificación de hidroperóxido de cumeno

Se preparó una formulación de resina de partida mezclando resina base de diciclopentadieno (que contenía triciclopentadieno al 20-25%) con 2 PHR de antioxidante Ethanox® 4702 y 23 ppm de hidroperóxido de cumeno en diciclopentadieno como modificador de la gelificación de reacción. Se realizó una prueba exotérmica en una alícuota de 100 g de esta resina equilibrada a 30°C de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 33, utilizando 19,2 mg de C827 como catalizador de metátesis de olefinas (razón de monómero a catalizador 30.000:1) suspendido en 2 g de aceite mineral (Ejemplo 37a). El resto de la formulación de reserva se roció con nitrógeno, se selló y se almacenó a temperatura ambiente. Se realizaron ensayos exotérmicos adicionales de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 37a en alícuotas de 100 g a intervalos de 15 días (360 horas), 35 días (840 horas) y 90 días (2.160 horas) (Tabla 15). A diferencia de la resina modificada con gel de fosfina convencional (Ejemplo 36), la capacidad del hidroperóxido de cumeno para retrasar el inicio de la polimerización permanece estable. La resina modificada con hidroperóxido de cumeno retuvo el 84% del efecto del tiempo de exotermia retardado después de 90 días, sin un cambio significativo en la temperatura exotérmica máxima.

Tabla 15: Estabilidad de almacenamiento de modificadores de la gelificación de hidroperóxido y fosfina

Ejemplo	Modificador de la gelificación	Tiempo envejecido (horas)	Tiempo de Exotermia (min)	Temperatura Máxima Exotérmica (° C)
36una*	TNBP	0	50,4	203
36b	TNBP	4	40,0	203
36c	TNBP	8	32,7	203
36d	TNBP	24	14,8	203
37a	CHP	0	68,5	191

Ejemplo	Modificador de la gelificación	Tiempo envejecido (horas)	Tiempo de Exotermia (min)	Temperatura Máxima Exotérmica (° C)
37b	CHP	360	64,8	193
37c	CHP	840	61,4	190
37d	CHP	2.160	57,7	195
* el tiempo de exotermia no modificado para esta resina fue de 10,9 minutos Ejemplos 36a-36b: C771; razón de monómero a catalizador = 15.000:1; 40°C Ejemplos 37a-37d: C827; razón de monómero a catalizador = 30.000:1; 30°C				

Ejemplo 38 (no según la invención)

Modificación de la gelificación por otros hidroperóxidos (TBHP)

Se realizó una prueba exotérmica de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 33, utilizando 40°C como temperatura del baño de aceite y de la resina. La resina se formuló con 0-21 ppm de peróxido de *terc*-butilo (TBHP), y la polimerización de reacción se catalizó mediante la adición de 9,6 mg de C827 disuelto en una mezcla de 1 g de tolueno y 2 g de aceite mineral (Ejemplos 38a-38e). El tiempo de exotermia y la temperatura máxima exotérmica se pueden ver en la Tabla 16. La adición de cantidades crecientes de TBHP dio como resultado tiempos crecientes para alcanzar la exotermia de polimerización y ninguna caída significativa en la temperatura máxima exotérmica.

Tabla 16: Modificación de la gelificación por Hidroperóxido de *terc*-butilo

Ejemplo	Concentración de TBHP(ppm)	TBHP: razón molar del catalizador	Tiempo de Exotermia (min)	Temperatura Máxima Exotérmica (°C)
38a	0	0,00	11,1	192
38b	3	0,28	21,8	190
38c	6,2	0,54	28,8	189
38d	10,5	0,93	35,5	188
38e	21,0	1,85	58,3	187

Ejemplo 39 (no según la invención)

Modificación de la gelificación de CHP de resinas con catalizadores de 1ª generación

Se realizó una prueba exotérmica de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 33, utilizando 0-100 ppm de hidroperóxido de cumeno y resina equilibrada a 30°C. La polimerización de reacción se catalizó mediante la adición de catalizador de metátesis de rutenio C801 de primera generación disuelto en una mezcla de 1 g de tolueno y 2 g de aceite mineral (razón de monómero a catalizador 5.000:1) (Ejemplos 39a-39d). Los tiempos de exotermia y las temperaturas máximas exotérmicas se pueden ver en la Tabla 17. La adición de cantidades crecientes de CHP dio como resultado tiempos crecientes para alcanzar la exotermia de polimerización y ninguna caída significativa en la temperatura máxima exotérmica.

Ejemplo 40 (no según la invención)

Modificación de la gelificación de CHP de resina formulada con catalizador de 2ª generación

Se realizó una prueba exotérmica de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 33, utilizando 0-50 ppm de hidroperóxido de cumeno y resina equilibrada a 60°C. La polimerización de reacción se catalizó mediante la adición de catalizador de metátesis de 2ª generación C771 disuelto en una mezcla de 1 g de tolueno y 2 g de aceite mineral (razón de monómero a catalizador 60.000:1) (Ejemplos 40a-40d). Los tiempos de exotermia y las temperaturas máximas exotérmicas se pueden observar en la Tabla 17. La adición de cantidades crecientes de CHP dio como resultado tiempos crecientes para alcanzar la exotermia de polimerización y ninguna caída significativa en la temperatura máxima exotérmica.

Tabla 17: Modificación de la gelificación por CHP utilizando catalizadores de rutenio de 1ª y 2ª generación

Ejemplo	Catalizador	Concentración de CHP(ppm)	CHP: razón molar del catalizador	Tiempo de Exotermia (min)	Temperatura Máxima Exotérmica (° C)
39a	c801	0	0,000	1,9	190
39b	c801	20	0,109	2,7	192
39c	c801	50	0,274	3,5	194
39d	c801	100	0,544	5,2	196
40a	c771	0	0,00,	17,5	199
40b	c771	10	0,680	35,0	197
40c	c771	20	1,303	36,9	198
40d	c771	50	3,285	44,6	200
39a-39d: 30°C, C801, razón de monómero a catalizador = 5.000:1 40a-40d: 60°C, C771, razón de monómero a catalizador = 60.000:1					

Ejemplo 41 (no según la invención)

Modificación de la gelificación de hidroperóxido a cargas más altas

Los ensayos exotérmicos se realizaron de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 33 utilizando de 0 a 5.000 ppm de CHP. La resina se equilibró a 60°C para acelerar la velocidad de polimerización. La polimerización de reacción se catalizó mediante la adición de 9,6 mg de catalizador de metátesis C827 disuelto en una mezcla de 1 g de tolueno y 2 g de aceite mineral (Ejemplos 41a-d). Los tiempos de exotermia y las temperaturas máximas exotérmicas se pueden observar en la Tabla 18. La comparación de los tiempos de exotermia y las temperaturas máximas exotérmicas muestran un tiempo creciente requerido para alcanzar la exotermia de polimerización, lo que demuestra que el inicio de la polimerización se puede retrasar eficazmente con altas razones de CHP:catalizador si las condiciones de reacción lo requieren. Sin embargo, a medida que las concentraciones de hidroperóxido alcanzan altos niveles, las temperaturas máximas exotérmicas globales comienzan a disminuir (Ejemplo 41c), lo que demuestra cierto impacto negativo de los altos niveles de hidroperóxido de cumeno sobre la finalización de la polimerización. Una vez que la carga de hidroperóxido es demasiado alta para un conjunto dado de condiciones de polimerización, la polimerización no podrá experimentar exotermia (Ejemplo 41d). El límite superior de concentración para el uso eficaz de compuestos de hidroperóxido como agentes de modificación de la gelificación variará, dependiendo del catalizador de metátesis, la resina de olefina y las condiciones de reacción. Sin embargo, como se muestra en los Ejemplos 33b-33g y en los Ejemplos 41b-41d, existe una amplia gama de razones molares de hidroperóxido:catalizador que proporcionan una modificación útil del inicio de la polimerización. El tiempo para alcanzar los estados de gelificación y curado se puede controlarse en un amplio intervalo para una polimerización dada.

Tabla 18: Modificación de la gelificación utilizando CHP a concentraciones más altas

Ejemplo	Concentración de CHP(ppm)	CHP: razón molar del catalizador	Tiempo de Exotermia (min)	Temperatura Máxima Exotérmica (° C)
41a	0	0,00	1,0	204
41b	1.000	64,35	22,9	191
41c	2.000	128,70	30,6	161
41d	5.000	321,74	no pudo curar después de 120 minutos	

Ejemplo 42 (no según la invención)

Efecto del peróxido de benzoilo - los peróxidos de diacilo no son modificadores de la gelificación

Se realizaron ensayos exotérmicos de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 33 utilizando de 0 a 2000 ppm de peróxido de benzoilo y resina equilibrada a 40°C. La polimerización de reacción se catalizó mediante la adición de catalizador de metátesis C827 disuelto en una mezcla de 1 g de tolueno y 2 g de aceite mineral (razón de monómero a catalizador 60.000:1) (Ejemplos 42a-42f). Los tiempos de exotermia y las temperaturas máximas exotérmicas se pueden observar en la Tabla 19. Cantidades crecientes de peróxido de benzoilo no dieron como resultado un retraso significativo del inicio de la polimerización (tiempo de exotermia) hasta razones relativamente

grandes de peróxido:catalizador. A tales concentraciones extremadamente altas de peróxido de benzoilo, la temperatura máxima exotérmica cayó drásticamente. Esto indica que el grupo funcional de peróxido de di-acilo no es un modificador de la gelificación eficaz en comparación con el grupo funcional de hidroperóxido.

Ejemplo 43 (no según la invención)

Efecto del mCPBA - los ácidos peroxicarboxílicos no son modificadores de la gelificación

Se realizaron ensayos exotérmicos de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 42, con la adición de 20 a 2.000 ppm de mCPBA (ácido 3-cloroperoxibenzoico) a la formulación de resina antes de la adición del catalizador (Ejemplos 43a-43d). No se observó un retraso significativo de la exotermia a ninguna concentración de mCPBA (Tabla 19). El tiempo de exotermia se aceleró un poco y la temperatura máxima exotérmica disminuyó drásticamente. Esto indica que el grupo funcional ácido peroxicarboxílico no actúa moderando el inicio de la polimerización como lo hace el grupo funcional hidroperóxido.

Ejemplo 44 (no según la invención)

Efecto del peróxido de di-*terc*-butilo - los peróxidos de dialquilo no son modificadores de la gelificación

Se realizó un ensayo exotérmico de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 42, con la adición de 10.000 ppm de peróxido de di-*terc*-butilo. Solo se observa una modificación muy pequeña de la exotermia, incluso con esta alta razón de peróxido:catalizador (Tabla 19). Esto indica que el grupo funcional peróxido de dialquilo no actúa de la misma manera modificadora del gel que el grupo funcional de hidroperóxido.

Tabla 19: Modificación del gel con otros tipos de peróxidos.

Ejemplo	Modificador	concentración del modificador (ppm)	modificador: razón molar del catalizador	Tiempo de Exotermia (min)	Temperatura Máxima Exotérmica (° C)
42a	peróxido de benzoilo	0	0,00	11,1	192
42b	peróxido de benzoilo	2	0,09	11,5	191
42c	peróxido de benzoilo	11.6	0,41	10,2	191
42d	peróxido de benzoilo	24	0,85	11,5	188
42e	peróxido de benzoilo	1.000	35,59	18,3	146
42f	peróxido de benzoilo	2.000	71,18	29,2	128
43a	mCPBA	20	1,00	10,8	190
43b	mCPBA	100	5,00	8,9	184
43c	mCPBA	1.000	49,95	4,7	168
43d	mCPBA	2.000	99,91	4,1	163
44	peróxido de di-*terc*-butilo	10.000	589,53	14,8	201

Ejemplos 45(a-c) y 46(a-c)

La resina se preparó utilizando el DCPD modificado (que contenía triciclopentadieno al 20-25%), 20 ppm de CHP, 2

phr de antioxidante Ethanox® 4702 y sin promotor de la adherencia y sin compuesto alcohólico (Ejemplos 45a, 46a), o 2 phr de promotor de la adherencia de diisocianato (4,4'-MDI/2,4'-MDI) (Ejemplos 45b, 46b) o 2 phr de promotor de la adherencia de diisocianato de (4,4'-MDI/2,4'-MDI) y 2 phr de compuesto alcohólico (HENB) (Ejemplos 45c, 46c). La resina en los Ejemplos 45a y 46a se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 60.000:1) en una suspensión de aceite mineral. La resina en los Ejemplos 45b, 46b, 45c y 46c se catalizó mediante la adición de C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Las muestras para VARTM se prepararon utilizando las siguientes telas de vidrio (Hexcel 7781-F12; limpiadas con calor, sin agentes de acoplamiento de silano); (BGF 7781-497A; agentes de acoplamiento de amino y metacrilato-silano solamente). Se midieron las ILSS de los compuestos resultantes (Tabla 20). La tela de fibra de vidrio limpiada con calor sin agente de acoplamiento de silano (Hexcel 7781-F12) mostró (i) mala adherencia sin promotor de la adherencia y alcohol (Ejemplo 45a); (ii) adherencia moderada con promotor de la adherencia solo (Ejemplo 45b); y (iii) adherencia moderada con promotor de la adherencia y alcohol (Ejemplo 45c). El vidrio multicompatible con agente de acoplamiento de amino y metacrilato-silano solamente (BGF 7781-497A) mostró (i) adherencia moderada sin promotor de la adherencia y alcohol (Ejemplo 46a); (ii) adherencia moderada con promotor de la adherencia solo (Ejemplo 46b); y (iii) adherencia superior con promotor de la adherencia y alcohol (Ejemplo 46c). La tela y/o fibra de vidrio disponible comercialmente con una composición de apresto completa (p. ej. formadores de película, lubricantes, agentes de acoplamiento de silano, etc.) mostró una escasa adherencia sin promotor de la adherencia y alcohol (Tabla 1. Ejemplos 1a-4a), mostró una adherencia superior con adherencia promotor solo (Tabla 1. Ejemplos 1b-4b y Tabla 8. Ejemplos 24a-26a) y adherencia superior con promotor de la adherencia y alcohol (Tabla 2. Ejemplos 5a-8a y Tabla 8. Ejemplos 24b-26b).

Tabla 20. ILSS para VARTM con Promotor de la Adherencia y Telas con Varios Tamaños

Ejemplo	Promotor de adherencia	Alcohol	ILSS (bar)	
			45 Hexcel 7781-F12	46 BGF 7781-497A
a*	Ninguno	Ninguno	150,17	230,42
b*	2 phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI	Ninguno	213,32	279,86
c	2 phr de 4,4'-MDI/2,4'-MDI	2 phr de HENB	353,15	514,69
* ejemplo comparativo				

Ejemplos 47(a-e) y 48(a-e) (no según la invención)

La resina se preparó utilizando 150 gramos de diciclopentadieno (que contenía triciclopentadieno al 20-25%) y 2 phr de Ethanox® 4702 y 20.000 ppm de peróxido de di-*terc*-butilo (Ejemplos 47a, 48a), o 20.000 ppm de hidroperóxido de cumeno (Ejemplos 47b, 48b), o 2000 ppm de peróxido de di-*terc*-butilo (Ejemplos 47c, 48c), o 2000 ppm de hidroperóxido de cumeno (Ejemplos 47d, 48d), o sin peróxido (Ejemplos 47e, 48e). La resina preparada se equilibró a 30°C y se combinó con catalizador C827 (razón de monómero a catalizador 30.000:1) en una suspensión de aceite mineral. Después de mezclar, la resina combinada se vertió en un molde de aluminio de 12,7 cm x 17,78 x 0,64 cm (5" x 7" x 1/4") colocado en un horno a 30°C. Antes de la exotermia, el polímero no curado se retiró del molde y a continuación se curó posteriormente durante 2 horas a 180°C o 200°C. Los ejemplos 47b y 48b, que contenían 20.000 ppm de hidroperóxido de cumeno no polimerizaron después de 18 horas a 30°C; por lo tanto, no había muestras de polímeros disponibles para medir la temperatura de transición vítrea (Tg). La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió mediante análisis térmico mecánico (TMA) de acuerdo con ISO 11359-2 en muestras de 0,64 cm x 0,64 cm, x 0,64 cm (1/4 "x 1/4" x 1/4"). Se utilizó hidroperóxido de cumeno (CHP) (80% de pureza) tal como se recibió de Sigma Aldrich. Se utilizó peróxido de di-*terc*-butilo (98% de pureza) tal como se recibió de Sigma Aldrich.

Los datos en la Tabla 21 muestran (i) que los hidroperóxidos de alquilo, tales como CHP, son modificadores de la gelificación y los peróxidos de dialquilo, tales como peróxido de di-*terc*-butilo, no son modificadores de la gelificación; y (ii) los peróxidos de dialquilo, tales como peróxido de di-*terc*-butilo, aumenta el entrecruzamiento del polímero que conduce a una mayor Tg y los hidroperóxidos de alquilo, como el CHP, no aumentan el entrecruzamiento del polímero.

Tabla 21: Efecto de los peróxidos sobre el tiempo de gelificación y el entrecruzamiento del polímero.

Ejemplo	Temperatura de post curado	Peróxido	Concentración de peróxido (ppm)	Razón molar peróxido:catalizador	Tg (°C)	Tiempo de gelificación (min)
47a	180° C	peróxido de *di-terc*-butilo	20.000	590,78	148	5,7

Tabla 21: Efecto de los peróxidos sobre el tiempo de gelificación y el entrecruzamiento del polímero.						
Ejemplo	Temperatura de post curado	Peróxido	Concentración de peróxido (ppm)	Razón molar peróxido:catalizador	Tg (°C)	Tiempo de gelificación (min)
47b	180° C	CHP	20.000	567,72	NR	NR
47c	180° C	peróxido de di-*terc*-butilo	2000	59,08	152	4,6
47d	180° C	CHP	2000	56,77	133	225,7
47e	180° C	Ninguno	Ninguno	Ninguno	131	4,3
48a	200° C	peróxido de *di-terc*-butilo	20.000	590,78	161	5,7
48b	200° C	CHP	20.000	567,72	NR	NR
48c	200° C	peróxido de di-*terc*-butilo	2000	59,08	155	4,6
48d	200° C	CHP	2000	56,77	145	225,7
48e	200° C	Ninguno	Ninguno	Ninguno	156	4,3
NR = sin reacción						

Se debe entender que, si bien la invención se ha descrito junto con realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior, así como los ejemplos que siguen tienen la intención de ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones dentro del alcance de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a los que pertenece la invención.

REIVINDICACIONES

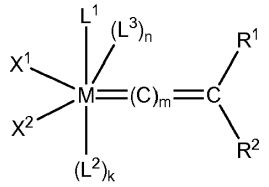
1. Una composición de resina que comprende:

una olefina cíclica, en donde la olefina cíclica se selecciona entre diciclopentadieno, triciclopentadieno y oligómeros de orden superior de ciclopentadieno, tetraciclododeceno, norborneno y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C_2-C_{12};
un catalizador de metátesis de olefinas; y
un promotor de la adherencia que contiene al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato y un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa,
en donde el al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato se selecciona entre diisocianato de difenilmetano MDI que incluye cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; MDI polimérico; prepolímero de MDI; 4,4'-MDI modificado con carbodiimida líquida,
y en donde el al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa se selecciona entre 5-norborneno-2-metanol (NB-MeOH), biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo (HENB) y alcohol alílico;

y en donde la concentración del promotor de la adherencia es de 0,5 a 4 phr, que se refiere al peso del promotor de la adherencia por cien gramos de resina base.

2. La composición de resina de la reivindicación 1, en donde el catalizador de metátesis de olefinas es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que tiene la estructura de fórmula (I)

(I)



en la que:

M es un metal de transición del Grupo 8;
L^1, L^2, y L^3 se seleccionan independientemente entre ligandos neutros donadores de electrones;
n es 0 o 1, de manera que L^3 puede estar presente o no;
m es 0, 1 o 2;
k es 0 o 1;
X^1 y X^2 son independientemente ligandos aniónicos; y
R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales; en donde uno o ambos de R^1 y R^2 puede tener la estructura $-(W)_n-U^+V^-$, en la que W se selecciona entre hidrocarbileno, hidrocarbileno sustituido, hidrocarbileno que contiene heteroátomos o hidrocarbileno que contiene heteroátomos sustituido; U es un elemento del Grupo 15 o del Grupo 16 cargado positivamente sustituido con hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos o hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido; V es un contraión cargado negativamente; y n es cero o 1,
en donde dos o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar uno o más grupos cíclicos, y adicionalmente en donde uno o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden anclar a un soporte.

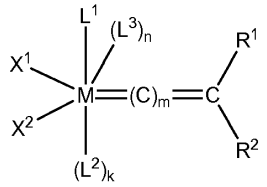
3. La composición de resina de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un material sustrato.

4. Un método para mejorar la adherencia de una composición de resina a un material sustrato, que comprende:

combinar un promotor de la adherencia, una olefina cíclica y un catalizador de metátesis de olefinas para formar la composición de resina,
poner en contacto la composición de resina con el material sustrato seleccionado entre vidrio y material de carbono adecuado para su uso con la resina epoxídica y de metacrilato, y
someter la composición de resina a condiciones eficaces para promover una reacción de metátesis de olefinas de la olefina cíclica,
en donde el promotor de la adherencia contiene al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato y un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa,

en donde la olefina cíclica se selecciona entre diciclopentadieno, triciclopentadieno y oligómeros de orden superior de ciclopentadieno, tetraciclododeceno, norborneno y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C_2-C_{12};
en donde el al menos compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato se selecciona entre diisocianato de difenilmetano MDI que incluye cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; MDI polimérico; prepolímero de MDI; 4,4'-MDI modificado con carbodiimida líquida;
en donde el al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa se selecciona entre 5-norborneno-2-metanol (NB-MeOH), biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo (HENB) y alcohol alílico;
y en donde la concentración del promotor de la adherencia es de 0,5 a 4,0 phr, que se refiere al peso del promotor de la adherencia por cien gramos de resina base.

5. El método de la reivindicación 4, en donde el catalizador de metátesis de olefinas es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que tiene la estructura de fórmula (I)

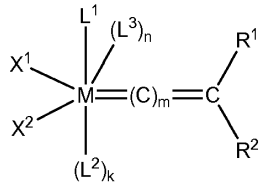
(I) 

en la que:

M es un metal de transición del Grupo 8;
L^1, L^2, y L^3 se seleccionan independientemente entre ligandos neutros donadores de electrones;
n es 0 o 1, de manera que L^3 puede estar presente o no;
m es 0, 1 o 2;
k es 0 o 1;
X^1 y X^2 son independientemente ligandos aniónicos; y
R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales; en donde uno o ambos de R^1 y R^2 puede tener la estructura $-(W)_n-U^+V^-$, en la que W se selecciona entre hidrocarbileno, hidrocarbileno sustituido, hidrocarbileno que contiene heteroátomos o hidrocarbileno que contiene heteroátomos sustituido; U es un elemento del Grupo 15 o del Grupo 16 cargado positivamente sustituido con hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos o hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido; V es un contraión cargado negativamente; y n es cero o 1,
en donde dos o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar uno o más grupos cíclicos, y además en donde uno o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden anclar a un soporte.

6. Un artículo de fabricación que comprende una composición de resina que contiene una olefina cíclica, un catalizador de metátesis de olefinas, un promotor de la adherencia, que contiene al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato y un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa, y un material sustrato seleccionado entre vidrio y material de carbono adecuado para su uso utilizar con resina epoxídica y metacrilato;
en donde la olefina cíclica se selecciona entre diciclopentadieno, triciclopentadieno y oligómeros de orden superior de ciclopentadieno, tetraciclododeceno, norborneno y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C_2-C_{12};
en donde el al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato se selecciona entre diisocianato de difenilmetano MDI que incluye cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; MDI polimérico; prepolímero de MDI; 4,4'-MDI modificado con carbodiimida líquida,
en donde el al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa se selecciona entre 5-norborneno-2-metanol (NB-MeOH), biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietilo (HENB) y alcohol alílico;
y en donde la concentración del promotor de la adherencia es de 0,5 a 4 phr, que se refiere al peso del promotor de la adherencia por cien gramos de resina base.

7. El artículo de fabricación de la reivindicación 6, en donde el catalizador de metátesis de olefinas es un complejo de metal de transición del Grupo 8 que tiene la estructura de fórmula (I)

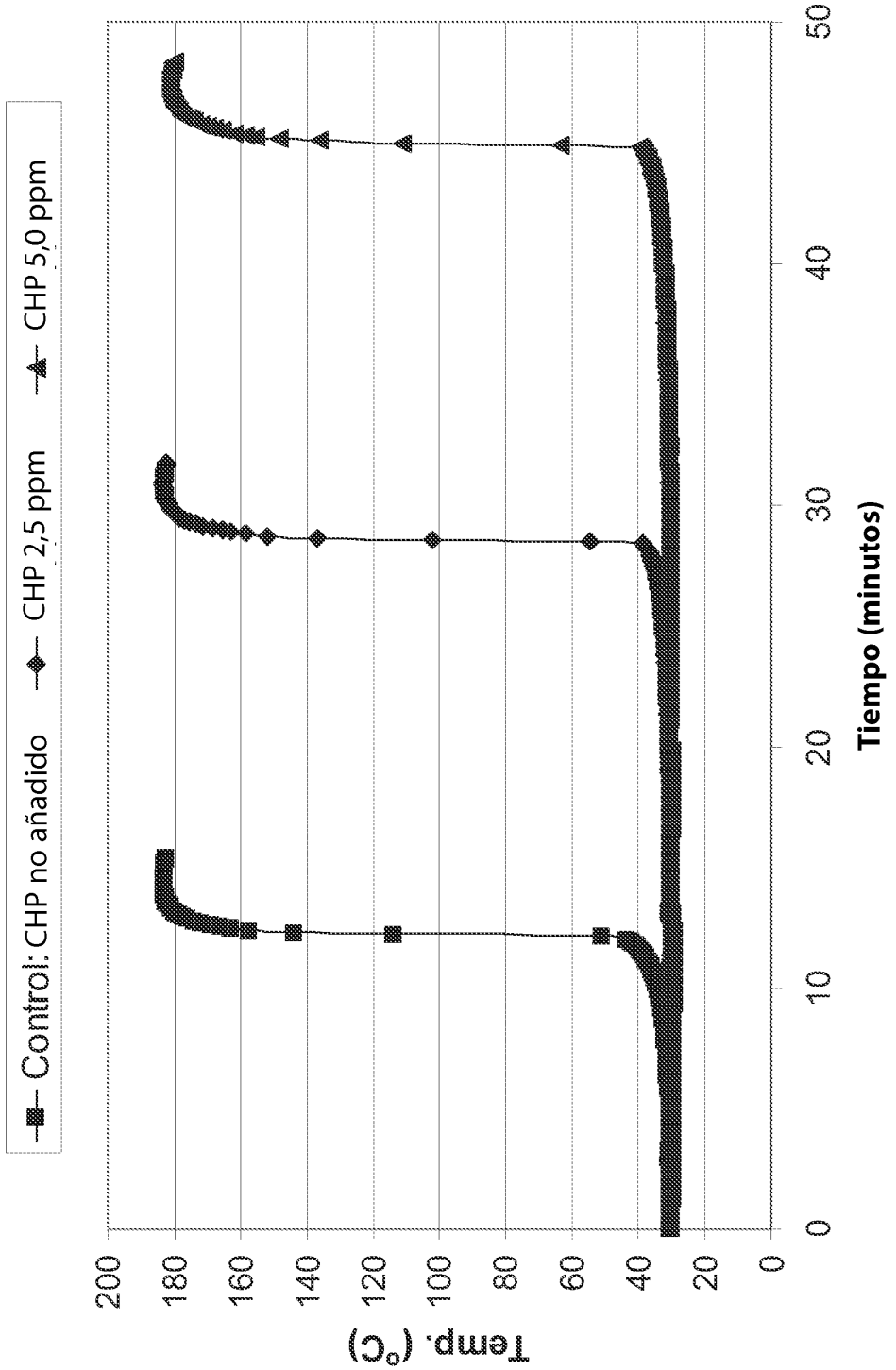
(I) 

en la que:

M es un metal de transición del Grupo 8;
L^1, L^2, y L^3 se seleccionan independientemente entre ligandos neutros donadores de electrones;
n es 0 o 1, de manera que L^3 puede estar presente o no;
m es 0, 1 o 2;
k es 0 o 1;
X^1 y X^2 son independientemente ligandos aniónicos; y
R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos, hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido y grupos funcionales; en donde uno o ambos de R^1 y R^2 puede tener la estructura $-(W)_n-U^+V^-$, en la que W se selecciona entre hidrocarbileno, hidrocarbileno sustituido, hidrocarbileno que contiene heteroátomos o hidrocarbileno que contiene heteroátomos sustituido; U es un elemento del Grupo 15 o del Grupo 16 cargado positivamente sustituido con hidrógeno, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomos o hidrocarbilo que contiene heteroátomos sustituido; V es un contraión cargado negativamente; y n es cero o 1, en donde dos o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar uno o más grupos cíclicos, y además en donde uno o más cualesquiera de X^1, X^2, L^1, L^2, L^3, R^1 y R^2 se pueden anclar a un soporte.

8. El uso de al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato y al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa como promotor de la adherencia para adherir una composición de resina polimerizada por metátesis a un material sustrato seleccionado entre material de vidrio y carbono adecuado para su uso con la resina epoxídica y de metacrilato,
en donde la composición de resina polimerizada por metátesis contiene una olefina cíclica seleccionada entre diciclopentadieno, triciclopentadieno y oligómeros de orden superior de ciclopentadieno, tetraciclododeceno, norborneno y norbornenos sustituidos con hidrocarbilo C_2-C_{12};
en donde el al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos isocianato se selecciona entre diisocianato de difenilmetano MDI que incluye cualquier mezcla de sus tres isómeros 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI; MDI líquido; MDI sólido; MDI polimérico; prepolímero de MDI; 4,4'-MDI modificado carbodiimida líquida;
y en donde el al menos un compuesto que contiene un grupo funcional que contiene heteroátomos y una olefina de metátesis activa se selecciona entre 5-norborneno-2-metanol (NB-MeOH), biciclo[2,2,1]hept-2-eno-5-carboxilato de 2-hidroxietil (HENB) y alcohol alílico.

FIG. 1 Efecto del Hidroperóxido de Cumilo (CHP) sobre el Tiempo de Exotermia



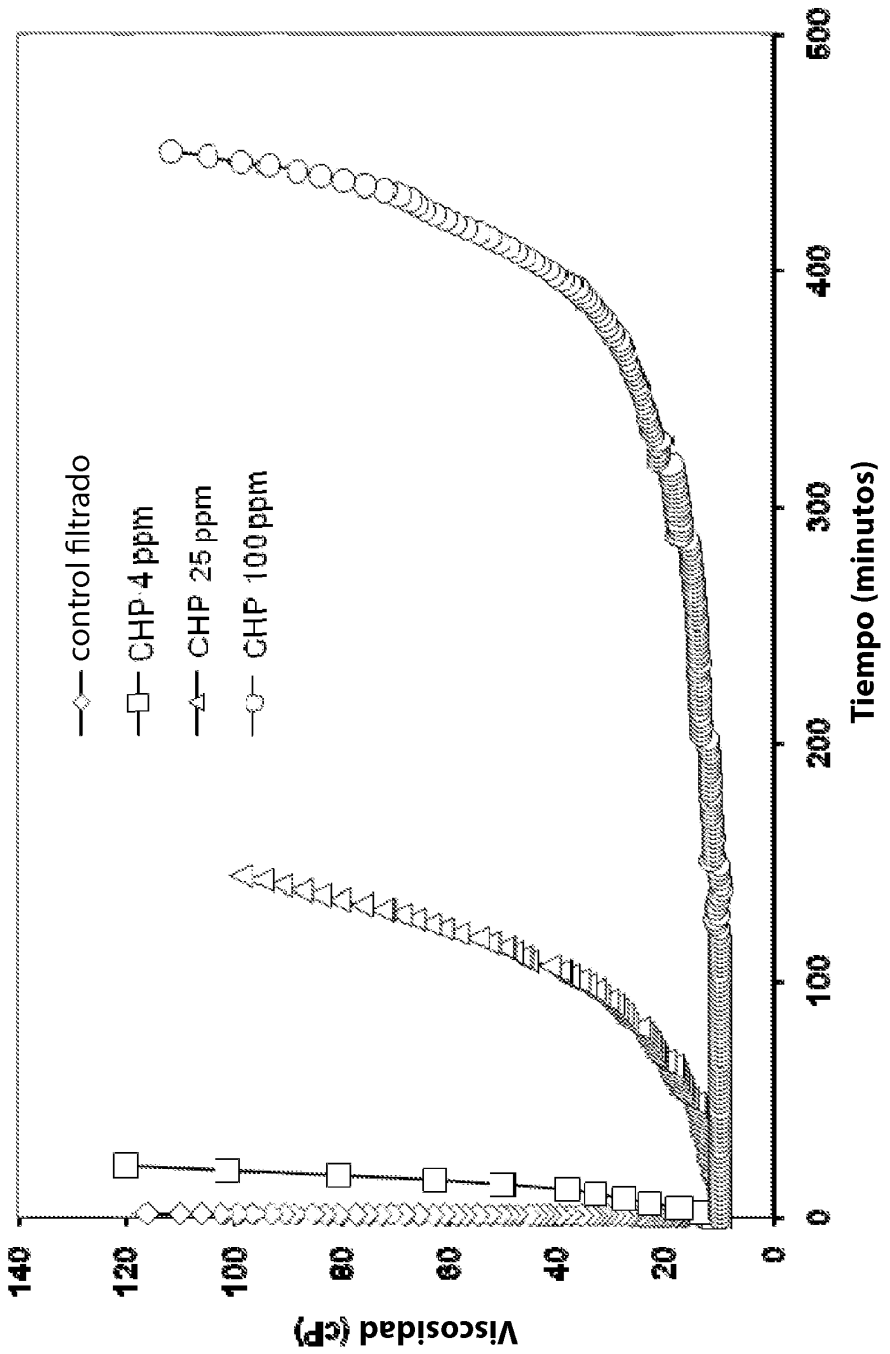


FIG. 2 Perfil de Viscosidad de Resina DCPD Modificada con CHP