

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 709**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 65/04 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2003 E 03811245 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 1562999**

54 Título: **Método para preparar catalizadores de cianuro metálico usando agentes complejantes polimerizables**

30 Prioridad:

07.11.2002 US 424549 P

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

11.04.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
2040 Dow Center
MIDLAND, MICHIGAN 48674, US**

72 Inventor/es:

WEHMEYER, RICHARD, M.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 400 709 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para preparar catalizadores de cianuro metálico usando agentes complejantes polimerizables.

5 Esta invención se refiere a complejos de cianuro metálico. Más particularmente, esta se refiere a catalizadores de cianuro metálico que se complejan con agentes complejantes específicos, a catalizadores de cianuro de heterogéneos, y a métodos para polimerizar óxidos de alquileno en presencia de un catalizador de cianuro metálico.

10 Los poliéteres se preparan en grandes cantidades comerciales a través de la polimerización de óxidos de alquileno, tales como óxido de propileno y óxido de etileno. La polimerización se realiza usualmente en presencia de un compuesto iniciador y un catalizador. El compuesto iniciador determina usualmente la funcionalidad (número de grupos hidroxilos por molécula) del polímero, y en algunos casos, incorpora algunos grupos funcionales deseados en el producto. El catalizador se usa para proporcionar una velocidad económica de polimerización.

15 Los complejos de cianuro metálico se están haciendo catalizadores de polimerización de óxido de alquileno cada vez más importantes. Estos complejos se denominan con frecuencia "cianuro de metal doble" o catalizadores "DMC", y son el objeto de un número de patentes. Esas patentes incluyen, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n^os. 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335 y 5.470.813, entre muchas otras. En algunos casos, estos complejos de cianuro metálico proporcionan el beneficio de rápidas velocidades de polimerización y estrechas polidispersidades. Adicionalmente, estos catalizadores a veces se asocian con la producción de poliéteres que tienen muy bajos niveles de compuestos monofuncionales insaturados.

20 El más común de estos complejos de cianuro metálico, hexaciano cobaltato de cinc (junto con el agente complejante apropiado y una cantidad de un poli(óxido de propileno)), tiene las ventajas de ser activo y de formar poli(óxido de propileno) con muy baja insaturación. Sin embargo, el catalizador es bastante difícil de retirar del producto poliéter. Debido a esta dificultad, y debido a que el catalizador se puede usar en pequeñas cantidades, la práctica usual es simplemente dejar el catalizador en el producto. Sin embargo, esto significa que debe reemplazarse el catalizador. Además, en la bibliografía de patentes se ha hecho referencia a la presencia del catalizador residual en el producto poliéter como causa de ciertos problemas de rendimiento. Los problemas referidos incluyen mala estabilidad de almacenamiento y, en algunos casos, interferencia con procedimientos aguas abajo. Con el fin de reducir el gasto en catalizador, sería deseable proporcionar un catalizador que se pueda recuperar fácilmente del producto poliéter.

Esta invención es un método para preparar un catalizador de cianuro metálico, que comprende:

- a) tratar un catalizador de cianuro metálico con agente complejante de monómero que contiene al menos un sitio de insaturación carbono-carbono polimerizable, y
- 30 b) someter dicho catalizador tratado a condiciones suficientes para polimerizar el agente complejante de monómero para formar un polímero orgánico que tiene el catalizador de cianuro metálico dispersado en el mismo.

35 El complejo de la invención incluye un catalizador de cianuro metálico insoluble en agua. Algunos catalizadores de cianuro metálico de este tipo general son bien conocidos, y se denominan con frecuencia catalizadores de "cianuro de metal doble" o "DMC" porque en la mayoría de los casos, estos complejos incluyen dos iones metálicos diferentes. Los catalizadores de cianuro metálico adecuados se pueden representar mediante la fórmula general



en donde M es un ión metálico que forma un precipitado insoluble con el grupo $M^1(CN)_r(X)_t$;

M^1 y M^2 son iones de metales de transición que pueden ser iguales o diferentes;

40 cada X representa independientemente un grupo distinto al cianuro que se coordina con un ión M^1 ó M^2 ;

$M^3_xA_y$ representa una sal de ión metálico M^3 y anión A, en donde M^3 es, igual a, o diferente de M;

b y c son números positivos, que junto con d, refleja un complejo electrostáticamente neutro;

d es cero o un número positivo;

x e y son números que reflejan una sal electrostáticamente neutra;

45 r es de 4 a 6; t es de 0 a 2; y

n es un número positivo (que puede ser una fracción) que indica la cantidad relativa de $M^3_xA_y$.

Los grupos X en cualquier $M^2(X)_6$ no tienen que ser todos iguales. La relación en moles de c:d es ventajosamente de aproximadamente 100:0 a aproximadamente 20:80, más preferiblemente de aproximadamente 100:0 a aproximadamente 50:50, y aún más preferiblemente de aproximadamente 100:0 a aproximadamente 80:20.

ES 2 400 709 T3

La expresión "sal metálica" se usa en la presente memoria para referirse a una sal de la fórmula M_xA_y ó $M^3_xA_y$, en donde M, M^3 , x, A e y son como se definió previamente.

5 M y M^3 son preferiblemente iones metálicos seleccionados del grupo que consiste en Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mo^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , V^{+4} , V^{+5} , Sr^{+2} , W^{+4} , W^{+6} , Mn^{+2} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , La^{+2} y Cr^{+3} . M y M^3 son más preferiblemente Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , La^{+3} y Cr^{+3} . M es lo más preferiblemente Zn^{+2} .

M^1 y M^2 son preferiblemente Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} y V^{+5} . Entre los anteriores, aquellos en el estado de oxidación más 3, son más preferidos. Co^{+3} y Fe^{+3} son aún más preferidos y Co^{+3} es el más preferido. M^1 y M^2 pueden ser iguales o diferentes.

10 Los grupos X preferidos incluyen aniones, tales como haluro (especialmente cloruro), hidróxido, sulfato, carbonato, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato de C_{1-4} y nitrito (NO_2^-), y especies sin carga tales como CO, H_2O y NO. Los grupos X particularmente preferidos son NO, NO_2^- y CO.

r es preferiblemente 5 ó 6, lo más preferiblemente 6 y t es preferiblemente 0 ó 1, lo más preferiblemente 0. En muchos casos, r + t será igual a seis.

15 Los aniones A adecuados incluyen haluros, tales como cloruro y bromuro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, perclorato, un alcanosulfonato, tal como metanosulfonato, un arilensulfonato, tal como p-toluenosulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) y carboxilato de C_{1-4} . Además, el anión A puede incluir una especie polimerizable, tal como ión acrilato o metacrilato. Cuando se usa dicha especie polimerizable, el anión se puede copolimerizar con el agente complejante de monómero.

20 En esta invención, un catalizador de cianuro metálico como se acaba de describir se compleja con un monómero que tiene al menos un sitio con enlace insaturado carbono-carbono polimerizable, y al menos un grupo que contiene heteroátomo que forma un complejo con el catalizador de cianuro metálico. Los grupos que contienen heteroátomo particularmente adecuados contienen átomos de nitrógeno, azufre u oxígeno, especialmente átomos de oxígeno, e incluyen, por ejemplo, grupos amido, nitrilo, sulfuro, hidroxilo, aldehído, cetona, éster y éter. Los grupos éster, éter e hidroxilo, o combinaciones de dos o más cualesquiera de los mismos, son los más preferidos. Se prefiere aún más, 25 que los agentes complejantes contengan múltiples grupos que contienen heteroátomo, especialmente múltiples grupos éter y/o alcohol.

30 "Un sitio de insaturación carbono-carbono polimerizable" se refiere a un grupo que contiene al menos un par de átomos de carbono, que están doble o triplemente enlazados entre sí, y que pueden reaccionar con otros grupos similares para formar un polímero de alto peso molecular. Ejemplos de dichos sitios incluyen insaturación etilénica (del tipo presente en acetato de vinilo, alcohol vinílico y similares), insaturación acrílica o metacrílica, grupos alquenilo, como están presentes en monómeros aromáticos de alquenilo, y grupos dienilo conjugados. En esta invención, un sitio preferido de insaturación etilénica es un grupo acrílico ($H_2C=CH-X-C(O)-$) o metacrílico ($H_2C=C(CH_3)-C(O)-$).

35 Así, un grupo de agentes complejantes adecuados son monómeros de vinilo que contienen un átomo de nitrógeno o de oxígeno, tales como acetato de vinilo, vinil etil éter, 2-etilhexanoato de vinilo, vinil isobutil éter, vinil metil cetona, 1-vinil-2-pirrolidinona y similares.

Un grupo más preferido de agentes complejantes incluyen acrilamida, metacrilamida y sus derivados. Ejemplos de dichos derivados incluyen N,N-dialquil acrilamidas y N,N-dialquil metacrilamidas, tales como N,N-dimetil acrilamida N-isobutoximetilacrilamida y N,N-dimetil metacrilamida.

40 Aún más preferiblemente, el agente complejante es un éster acrílico o metacrílico, en particular que tiene uno o más grupos éter y/o alcohol en la porción éster de la molécula. Estos agentes complejantes se pueden representar mediante la estructura general



45 donde R es hidrógeno o metilo, x es un número que es al menos 1, preferiblemente de 1 a 8, y más preferiblemente de 1 a aproximadamente 3, y R_1 es un grupo hidrocarbilo (es decir, que sólo consiste en átomos de carbono e hidrógeno), o un grupo hidrocarbilo sustituido, que contiene uno o más heteroátomos que se pueden complejar con el catalizador de cianuro metálico, como se describió previamente. El grupo R_1 se sustituye preferiblemente con uno o más grupos éter o hidroxilo, o ambos, y pueden tener un peso de aproximadamente 31 a aproximadamente 3.000 daltons o mayor, preferiblemente de aproximadamente 31 a aproximadamente 1.200 daltons.

50 Ejemplos de tipos adecuados de grupos R^1 incluyen (1) residuos de compuestos que tienen de 1-8 (preferiblemente de 1-3) grupos hidroxilo alifáticos y (2) residuos de fenoles y bisfenoles. Los compuestos del tipo (1) incluyen (a) polioles tales como propilen glicol, etilen glicol, trimetilolpropano, neopentil glicol, pentaeritritol, glicerina, dipropilen glicol y (b) compuestos de poli(oxialquilenos) tales como poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno), copolímeros de poli(óxido de propileno) y poli(óxido de etileno) (tanto copolímeros de bloque como aleatorios), y bisfenol A alcoxilado y bisfenol F alcoxilado, que tienen un peso de aproximadamente 50 a aproximadamente 3.000 daltons, especialmente aproximadamente 100-1.200 daltons, y una funcionalidad preferida de 2-6, especialmente de 1-3 55

grupos hidroxilo por molécula. Ejemplos de compuestos del tipo (2) incluyen bisfenol A y bisfenol F. Cualquiera de los compuestos de tipos (1) ó (2) se pueden sustituir con uno más grupos hidrófobos, especialmente (a) un grupo hidrocarbilo de cadena lineal saturado o insaturado de 6-24 átomos de carbono, que está unido directa o indirectamente al residuo o cadena de poli(óxido de alquilen) o (b) un grupo arilo o ariloxi, tal como un grupo fenoxi.

5 Ejemplos específicos de agentes complejantes de monómero incluyen:

(A) ésteres de uno o más moles de ácido acrílico o metacrílico y un mol de un poliol tal como propilen glicol, etilen glicol, trimetilolpropano, neopentil glicol, pentaeritritol, glicerina, dipropilen glicol y dietilen glicol;

(B) ésteres de ácido acrílico o metacrílico y derivados etoxilados y/o propoxilados de polioles, tales como los descritos en (A);

10 (C) ésteres de ácido acrílico o metacrílico y un bisfenol, tal como bisfenol A, bisfenol F, un bisfenol A alcoxilado o bisfenol F alcoxilado, tal como diacrilato de bisfenol A;

(D) acrilamida o metacrilamida;

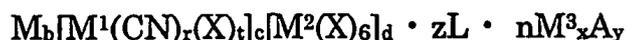
(E) 1-vinil-pirrolidinona;

(F) acrilamidas N-sustituídas, tales como N,N-dimetil acrilamida y N-(isobutoximetil) acrilamida;

15 (G) ésteres complejos de uno o más moles de ácido acrílico o metacrílico y (a) uno o más moles de ácido carboxílico de cadena lineal de C₆-C₂₄ saturado o insaturado y (b) un poliol, tal como propilen glicol, etilen glicol, trimetilolpropano, neopentil glicol, pentaeritritol, glicerina, dipropilen glicol, dietilen glicol o un derivado etoxilado y/o propoxilado de dicho poliol; y

(H) ésteres de ácido acrílico o metacrílico y tetrahidrofurfural.

20 El catalizador de cianuro metálico complejado puede describirse como se representa mediante la fórmula:



donde L representa el agente complejante de monómero y/o una mezcla de agente complejante de monómero y otro agente complejante, y z es un número positivo que representa la cantidad relativa de moléculas L complejadas. Una cantidad de agua o agente complejante adicional también se puede unir en el complejo. Entre los catalizadores de particular interés están:

25

Hexacianocobaltato de cinc • zL • nZnCl₂;

Zn[Co(CN)₅NO] • zL • nZnCl₂;

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p • zL • nZnCl₂ (o, p = números positivos, s = 1,5 o+p);

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q • zL • nZnCl₂ (o, p, q = números positivos, s = 1,5 (o+p)+q);

30 Hexacianocobaltato de cinc • zL • nLaCl₃;

Zn[Co(CN)₅NO] • zL • nLaCl₃;

Zn[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p • zL • nLaCl₃ (o, p = números positivos, s = 1,5 o+p);

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q • zL • nLaCl₃ (o, p, q = números positivos, s = 1,5 (o+p)+q);

Hexacianocobaltato de cinc • zL • nCrCl₃;

35 Zn[Co(CN)₅NO] • zL • nCrCl₃;

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p • zL • nCrCl₃ (o, p = números positivos, s = 1,5 o+p);

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q • zL • nCrCl₃ (o, p, q = números positivos, s = 1,5 (o+p)+q);

Hexacianocobaltato de magnesio • zL • nZnCl₂;

Mg[Co(CN)₅NO] • zL • nZnCl₂;

40 Mg_s[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p • zL • nZnCl₂ (o, p = números positivos, s = 1,5 o+p);

Mg_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q • zL • nZnCl₂ (o, p, q = números positivos, s = 1,5 (o+p)+q);

Hexacianocobaltato de magnesio • zL • nLaCl₃;

$Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nLaCl_3$;

$Mg_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p = números positivos, s = 1,5 o+p);

$Mg_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nLaCl_3$ (o, p, q = números positivos, s = 1,5 (o+p)+q);

Hexacianocobaltato de magnesio $\cdot zL \cdot nCrCl_3$;

5 $Mg[Co(CN)_5NO] \cdot zL \cdot nCrCl_3$;

$Mg_s[Co(CN)_6]_o[Fe(CN)_5NO]_p \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p = números positivos, s = 1,5 o+p);

$Mg_s[Co(CN)_6]_o[Co(NO_2)_6]_p[Fe(CN)_5NO]_q \cdot zL \cdot nCrCl_3$ (o, p, q = números positivos, s = 1,5 (o+p)+q);

10 al igual que los diversos complejos, tales como los descritos en la columna 3 de la patente de EE.UU. n° 3.404.109, que se incorpora en la presente invención como referencia. En cualquiera de los anteriores, las sales de cloruro se pueden reemplazar por las sales de sulfato correspondientes.

El catalizador de cianuro metálico se prepara convenientemente precipitándolo a partir de disoluciones o suspensiones de ciertas sales metálicas o compuestos de cianuro metálico. El catalizador de cianuro metálico precipitado se trata con el agente complejante simultáneamente con la etapa de precipitación, después o ambos.

15 El catalizador se puede precipitar a partir de una disolución o suspensión acuosa u orgánica. Se prefiere preparar el catalizador usando compuestos orgánicos como disolventes o dispersantes, como se describe con más detalle a continuación:

20 Un primer método conveniente es precipitar el catalizador de cianuro metálico a partir de una disolución de los materiales de partida en un compuesto orgánico. En este método, una disolución o dispersión de un compuesto se mezcla con una disolución o dispersión de una sal metálica. El disolvente o dispersante incluye un compuesto orgánico como se describe a continuación. El compuesto de cianuro metálico soluble se representa mediante la fórmula general $H_w[M^1(CN)_r(X)_t]_i$, en la que M^1 , X, r y t son como se describió previamente y w es igual al valor absoluto de la valencia del grupo $[M^1(CN)_r(X)_t]_i$. Si se desea, se puede incluir una disolución de un compuesto de la fórmula general $H_wM^2(X)_6$, bien sea como parte de una disolución de un compuesto de cianuro metálico soluble o como una disolución aparte.

25 El compuesto orgánico es el que cumple varios requisitos. En primer lugar, no reacciona con el compuesto de catalizador de cianuro metálico soluble o cualquiera de los compuestos $H_wM^2(X)_6$ que puedan estar presentes. Además, no reacciona con las sales metálicas. No es un disolvente para el complejo de catalizador de cianuro metálico que se forma en la reacción de la sal metálica y el compuesto de cianuro metálico soluble. Preferiblemente, el compuesto orgánico es un disolvente para el compuesto orgánico de cianuro metálico soluble y cualquiera de los compuestos $H_wM^2(X)_6$ que se puedan usar. Cuando el catalizador se trata simultáneamente con la etapa de precipitación, el compuesto orgánico es preferiblemente miscible con el agente complejante de monómero. Aún más preferiblemente, el compuesto orgánico tiene un punto de ebullición relativamente bajo o de lo contrario se separa fácilmente del agente complejante de monómero. Un compuesto orgánico preferido es metanol.

35 En el método de disolución orgánica que se acaba de describir, se prefiere minimizar o incluso eliminar agua durante la formación del complejo DMC.

40 Una disolución del compuesto de cianuro metálico en el compuesto orgánico se puede preparar de varias maneras. En una técnica de preparación, se forma una disolución acuosa de la correspondiente sal de cianuro metálico alcalino (es decir, $B_w[M^1(CN)_r(X)_t]_i$, en donde B representa un ión de metal alcalino). Esto se puede realizar a una elevada temperatura si fuese necesario para disolver la sal de cianuro metálico. La disolución acuosa se mezcla con un exceso estequiométrico de un ácido mineral concentrado de la forma H_dJ , donde J es un anión que forma una sal insoluble con B y d es el valor absoluto de la valencia de J. Son preferidos los ácidos minerales comunes, tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. El ácido sulfúrico se usa preferiblemente a una concentración del 30% o mayor, preferiblemente aproximadamente a una concentración del 37%. La sal de B y J se precipita, dejando el compuesto de cianuro metálico soluble deseado $H_w[M^1(CN)_r(X)_t]_i$ en disolución acuosa. A continuación, se añade el compuesto orgánico, usualmente con agitación, preferiblemente a una temperatura ligeramente elevada con el fin de mantener el compuesto $H_w[M^1(CN)_r(X)_t]_i$ en disolución. Debido a que la sal de B y J es usualmente higroscópica, una porción significativa del agua se retira de la disolución con la sal. La sal se separa fácilmente del líquido sobrenadante mediante filtración, centrifugación u otra técnica de separación sólido-líquido. Si se desea, la sal se puede lavar con cantidades adicionales del compuesto orgánico con el fin de recuperar cualquier compuesto $H_w[M^1(CN)_r(X)_t]_i$ ocluido.

50 Un segundo método para preparar la disolución del compuesto de cianuro metálico soluble es formar en primer lugar, una suspensión de la correspondiente sal de cianuro metálico alcalino (es decir, $B_w[M^1(CN)_r(X)_t]_i$), en una mezcla del compuesto orgánico y un exceso estequiométrico de un ácido mineral, preferiblemente ácido clorhídrico. El ácido clorhídrico se puede suministrar de diversas maneras, tales como añadiendo HCl acuoso concentrado, introduciendo HCl gaseoso en el compuesto orgánico, o añadiendo una disolución de HCl en un disolvente apropiado (tal como, dietil éter o isopropanol). Una sal de metal alcalino del ácido se forma y precipita a partir de la

disolución, dejando el compuesto $H_w[M^1(CN)_r(X)_i]$ deseado disuelto en el compuesto orgánico. El precipitado se separa y se lava, si se desea, como se describió previamente.

5 Un tercer método conveniente de preparar la disolución del compuesto de cianuro metálico soluble es mediante intercambio de iones. Se diluye una disolución acuosa de la correspondiente sal de metal alcalino (es decir, $B_w[M^1(CN)_r(X)_i]$), a través de una resina o membrana de intercambio catiónico que está originalmente en la forma de hidrógeno (H^+). Se usa suficiente resina para proporcionar un exceso de iones de H^+ . Las resinas de intercambio iónico adecuadas incluyen resinas de intercambio catiónico de poliestireno reticulado, en gel o macroporosas, comúnmente disponibles, tales como las comercializadas por The Dow Chemical Company bajo los nombres comerciales DOWEX[®] MSC-1, DOWEX[®] 50WX4, así como la resina de intercambio iónico AMBERLYST[®] 15, 10 comercializada por Rohm & Haas. La columna se diluye típicamente con agua hasta recuperar el compuesto de cianuro metálico soluble deseado. Se elimina el agua del diluyente, dando lugar al compuesto de cianuro metálico soluble deseado como precipitado sólido. A continuación, este precipitado se disuelve o dispersa en el compuesto orgánico. Si se desea, se puede dejar una pequeña cantidad de agua en el compuesto de cianuro metálico soluble cuando se mezcla con el compuesto orgánico.

15 Otros métodos de intercambio iónico para preparar la disolución son descritos por F. Hein *et al.*, en Z. Anorg. Alleg. Chem. 270, 45 (1952) y A. Ludi *et al.*, en Helv. Chem. Acta 50, 2035 (1967). Otros métodos más, son descritos por Klemm *et al.*, en Z. Anorg. Alleg. Chem. 308, 179 (1961) y en Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, de G. Brauer, Ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.

El compuesto $H_wM^2(X)_6$ se puede preparar de una manera análoga.

20 La disolución de la sal metálica se puede preparar usualmente disolviendo directamente la sal metálica en el compuesto orgánico. El compuesto orgánico es como se describió previamente. En esta disolución, el compuesto orgánico es preferiblemente el mismo que el usado en la disolución de un compuesto de cianuro metálico soluble. Si se usa un compuesto orgánico diferente, es preferiblemente miscible con el usado en la disolución de un compuesto de cianuro metálico soluble.

25 Las disoluciones se mezclan en proporciones de manera que se proporcione un exceso de la sal metálica, en base a la cantidad de compuesto de cianuro metálico soluble. Preferiblemente, se proporcionan aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 moles de ión metálico (M) por mol de ión $M^1(CN)_r(X)_i$ (o moles combinados de iones $M^1(CN)_r(X)_i$ y $M^2(X)_6$, cuando están presentes los iones $M^2(X)_6$). También, se prefiere que el mezclamiento se haga con agitación. La agitación se continúa preferiblemente 30 durante un período de tiempo tras completarse el mezclamiento. El catalizador de cianuro metálico, $M_b[M^1(CN)_r(X)_i]_c[M^2(X)_6]_d$, se precipita y forma una dispersión fina en el compuesto orgánico.

Un método alternativo de precipitar el catalizador implica una precipitación a partir de disoluciones o suspensiones acuosas. Las técnicas de precipitación acuosa son menos preferidas, pero se pueden usar. En este método, una disolución o suspensión de una sal de cianuro metálico soluble en agua o correspondiente ácido, se combina con 35 una disolución acuosa de una sal metálica soluble en agua. Los compuestos de partida se forman en disoluciones o suspensiones acuosas separadas, y esas disoluciones o suspensiones de partida se mezclan para precipitar el catalizador de cianuro metálico. Son adecuadas las técnicas de precipitación acuosa convencionales, tales como las descritas en las patentes de EE.UU. n^os. 3.404.109 y 5.712.216.

40 Un tercer método de precipitar el catalizador, es precipitarlo partiendo de una suspensión de una sal metálica insoluble o partículas de metal de valencia cero, en una disolución de un compuesto de cianuro metálico ácido. La sal metálica insoluble es, por ejemplo, un óxido, hidróxido, bicarbonato, fosfato, fosfato de hidrógeno, fosfato dihidrogenado, silicato, titanato o circonato de un metal M, como se describió previamente. ZnO es una sal metálica insoluble especialmente preferida. Los metales adecuados son cinc (el más preferido), hierro, cobalto, níquel, molibdeno, aluminio, vanadio, estroncio, wolframio, manganeso, estaño, plomo, cobre, lantano y cromo. La sal metálica insoluble o metal de valencia cero reacciona con el compuesto de cianuro metálico ácido, para formar la sal metálica y el compuesto de cianuro metálico ácido. Si está presente un exceso de la sal metálica insoluble o metal de valencia cero, se pueden añadir un ácido mineral adicional, tal como H_2SO_4 para que reaccione con el exceso de la sal metálica insoluble o metal de valencia cero, para formar una sal soluble del metal y la base conjugada del ácido mineral adicional. Dichos procedimientos se describen en la solicitud de patente provisional de EE.UU. 50 60/365.666, titulada "Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts from Insoluble Metal Salts" presentada el 19 de marzo de 2002, y en la solicitud de patente provisional de EE.UU. 60/366.759, titulada "Method for Preparing Metal Cyanide Catalysts Using Zero Valent Metals" presentada el 21 de marzo de 2002, ambas incorporadas en la presente memoria como referencia.

55 El catalizador de cianuro metálico se trata con el agente complejante de monómero, bien simultáneamente o después de ser precipitado. Para efectuar tratamiento y precipitación simultáneos, el agente complejante de monómero puede estar presente en una o ambas de las disoluciones de partida, o se puede añadir separadamente en el momento de mezclar las disoluciones de partida o inmediatamente después. Si el agente complejante de monómero no es un líquido, se puede disolver en cualquier disolvente adecuado, preferiblemente el antes mencionado compuesto orgánico u otro material que sea miscible con el compuesto orgánico (o agua o disolvente 60 miscible en agua, en el caso de precipitación acuosa).

El catalizador de cianuro metálico se puede tratar con el agente complejante de monómero después de la etapa de precipitación. Esto se logra lo más fácilmente, lavando el catalizador precipitado una o más veces con el agente complejante de monómero o una disolución de los mismos. También, es posible usar técnicas de humedad incipiente para introducir el agente complejante de monómero. Las técnicas de humedad incipiente adecuadas se describen en la patente de EE.UU. nº 6.423.662, incorporada en la presente memoria como referencia.

Los disolventes (es decir, el compuesto orgánico y/o agua) se retiran preferiblemente del complejo catalítico resultante. Un método de hacer esto, es filtrando el catalizador para retirar el exceso de fluidos. El complejo catalítico filtrado, si se desea, se puede lavar una o más veces con agua, agente complejante de monómero, otro agente complejante, o combinaciones de los mismos. Si se desea, se pueden retirar cantidades residuales de agua, compuesto orgánico y otros componentes volátiles del catalizador tratado mediante técnicas, tales como filtración por vacío. El complejo catalítico sólido recuperado se puede secar y triturar de manera convencional.

Se prefiere más recuperar el catalizador en forma de una suspensión en exceso de agente complejante. Esto se realiza de la manera más conveniente, cuando el agente complejante de monómero (y otros agentes complejantes que pueden estar presentes) es menos volátil que el compuesto orgánico (o agua) usado para preparar las disoluciones de partida. En tal caso, el compuesto orgánico y/o agua usado se puede retirar a través de técnicas de destilación a presión atmosférica o a vacío, dejando detrás el catalizador y el o los agentes complejantes.

Si el compuesto orgánico o agua usados para preparar las disoluciones de partida no interfieren con la posterior polimerización del agente complejante de monómero (o la actividad del complejo catalítico), no es necesario aislar el complejo catalítico.

El complejo catalítico tratado se transforma luego en un polímero, al someterlo a condiciones suficientes para hacer que se polimerice el agente complejante de monómero. Estas condiciones incluyen generalmente exponer el complejo catalítico tratado a una temperatura elevada, opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado o iniciador de radical libre. Si se desea, la polimerización se puede realizar simultáneamente con la retirada de componentes volátiles.

En casos donde el agente complejante de monómero polimeriza en un procedimiento por radicales libres, se añade generalmente un iniciador de radicales libres antes de la polimerización. Esto se realiza convenientemente añadiendo el iniciador de radicales libres en una o en ambas de las disoluciones de partida, o incluyendo el iniciador de radicales libres en el agente complejante de monómero o en una etapa de lavado. Los iniciadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos peroxi y compuestos azo. Son también útiles, los sistemas redox que incluyen agentes reductores o agentes oxidantes. Entre los iniciadores útiles están peróxidos orgánicos, tales como peróxido de di-t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de laurilo, peróxido de diclorobenzoilo, hidroperóxido de cumeno y similares; peróxido de hidrógeno, peroxicarbonatos, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo y similares, peróxidos de sulfonilo, tales como sulfonil peracetato de acetilciclohexilo, sulfonilhidrazidas, azo compuestos, tales como 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrilo) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4-metilbutanonitrilo) (VAZO[®] 67), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (VAZO[®] 88), hidroperóxido de t-butilo, peróxidos inorgánicos, tales como peroxidisulfato de amonio y peroxidisulfato de potasio, metabisulfato de sodio/sulfato de amonio ferroso y similares. Son preferidos los iniciadores de tipo azo.

La cantidad de iniciador se selecciona para proporcionar una reacción controlada que procede a una velocidad conveniente económicamente. Las cantidades precisas variarán algo dependiendo del iniciador particular, pero por lo general es suficiente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5% en peso basado en monómeros.

Las condiciones de curado también incluyen generalmente una temperatura elevada, tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 150°C, más preferiblemente de aproximadamente 70-130°C. La temperatura de polimerización, al igual que el tiempo requerido para completar la polimerización, depende usualmente del sistema iniciador particular que se use, puesto que diferentes iniciadores tienden a descomponerse para formar radicales libres a diferentes temperaturas. Se prefiere llevar a cabo el curado bajo presiones reducidas, con el fin de retirar materiales volátiles del polímero resultante.

Si se desea, los monómeros adicionales, es decir los que no se complejan con el catalizador de cianuro metálico, se pueden incorporar a la mezcla catalítica y copolimerizar con el agente complejante de monómero. Dichos monómeros adicionales pueden incluir, por ejemplo, dienos conjugados alifáticos, tales como butadieno e isopreno, monómeros aromáticos de monovinilideno, tales como estireno, α -metil estireno, ar-metil estireno, ar-(t-butil)estireno, ar-cloroestireno, ar-cianoestireno, ar-bromoestireno, dibromoestireno, tribromoestireno, 2,5-dicloroestireno, bromoestireno, fluoroestireno y trifluorometilestireno; ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados y ésteres de los mismos, que incluyen ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, y ésteres acrílicos y metacrílicos, tales como metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-hidroxiethyl, metacrilato de 2-hidroxiethyl, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de n-hexilo, anhídrido maléico y similares; nitrilos y amidas α,β -etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-(dimetilaminometil) acrilamida y similares, ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo; éteres de vinilo; vinil cetonas; haluros de vinilo y vinilideno, tales como cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo; maleimida, N-arilmaleimida, y N-alquimaleimidias, tales como maleimida y N-etil maleimida, 1-vinil-2-pirrolidinona y vinil piridina. Entre estos, son preferidos los ésteres monovinil aromáticos y acrílicos o metacrílicos.

Si se desea formar un polímero reticulado, se pueden usar monómeros que contienen más de un sitio de insaturación carbono-carbono polimerizable.

5 La polimerización se puede llevar a cabo como una polimerización en suspensión o en emulsión, como para formar partículas poliméricas discretas complejadas con el catalizador de cianuro metálico. En dichos procedimientos, el complejo catalítico de cianuro metálico se dispersa en forma de pequeñas gotas en una fase continua y se somete a condiciones suficientes para efectuar la polimerización del agente complejante insaturado.

10 El polímero curado contiene ventajosamente de aproximadamente 1, preferiblemente de aproximadamente 5, más preferiblemente de aproximadamente 10, especialmente de aproximadamente 20 por ciento en peso, a aproximadamente 75, preferiblemente a aproximadamente 65, más preferiblemente a aproximadamente 50 por ciento en peso de catalizador de cianuro metálico. En este contexto, el peso del catalizador de cianuro metálico se considera que es el peso del material $M_b[M^1(CN)_r(X)_i]_c[M^2(X)_6]_d \cdot nM^3_xA_y$, excluyendo cualquier agua asociada o compuestos de agentes complejantes.

15 Un catalizador soportado se prepara fácilmente formando el polímero sobre la superficie del soporte adecuado, o llevando a cabo la etapa de polimerización en presencia de un soporte. Los soportes pueden ser materiales orgánicos o, preferiblemente, inorgánicos. Los soportes orgánicos incluyen partículas de copolímero de poliacrilato o estireno, especialmente cuando son reticulados. Los soportes inorgánicos incluyen, por ejemplo, óxidos, carburos, nitruros o metales. Ejemplos de óxidos son óxidos de metales de grupos IIA a IVA y IB a VIII B, especialmente alúmina y sílice. Ejemplos de carburos, incluyen carburo de silicio, carburo de boro y carburo de wolframio. Ejemplos de nitruros, incluyen nitruro de boro, nitruro de silicio o nitruro de aluminio. Los soportes metálicos incluyen metales y aleaciones de metales, tales como acero, aluminio, metales nobles, níquel, acero inoxidable, titanio, tántalo y cantal. Algunos soportes de particular interés incluyen gel de sílice (especialmente en forma de partículas, tal como de aproximadamente 60-200 mallas (tamiz de EE.UU.), gránulos de sílice (tal como, por ejemplo, de aproximadamente 6 a aproximadamente 200 mallas), particulados o esferas de alúmina, particulados o esferas de alúmina porosa, partículas de copolímero de poliacrilato o estireno/divinilbenceno, esferas de sustratos catalíticos, y similares. Los soportes particulados proporcionan las ventajas de tener grandes superficies específicas y de separarse fácilmente de un poliéter formado usando el catalizador soportado. Sin embargo, el soporte también puede ser la superficie interior de un recipiente de reacción, tal como un reactor de tubo o tubular, una pantalla, cruceta en nido de abeja u otra estructura insertada dentro del recipiente de reacción, o similares.

20 Los catalizadores soportados contienen ventajosamente de aproximadamente 1, preferiblemente de aproximadamente 3, más preferiblemente de aproximadamente 5, especialmente de aproximadamente 20 por ciento en peso, a aproximadamente 50, preferiblemente a aproximadamente 25, más preferiblemente a aproximadamente 15 por ciento en peso del catalizador de cianuro metálico. Como se indicó antes, el peso del catalizador de cianuro metálico se considera que es el peso del material $M_b[M^1(CN)_r(X)_i]_c[M^2(X)_6]_d \cdot nM^3_xA_y$, excluyendo cualquier agua asociada o compuestos de agentes complejantes.

25 El complejo catalítico se usa para polimerizar óxidos de alquileo para preparar poliéteres. En general, el procedimiento incluye mezclar una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador con un óxido de alquileo en condiciones de polimerización, y permitir que la polimerización continúe hasta que se agote prácticamente el suministro de óxido de alquileo. La concentración del catalizador se selecciona para polimerizar el óxido de alquileo a una velocidad deseada o dentro de un período de tiempo deseado. Una cantidad de polímero o catalizador soportado como se describió antes, suficiente para proporcionar de aproximadamente 5 a aproximadamente 10.000 partes en peso de catalizador de cianuro metálico (calculado como $M_b[M^1(CN)_r(X)_i]_c[M^2(X)_6]_d \cdot nM^3_xA_y$, excluyendo soportes y cualquier agua asociada o compuestos de agentes complejantes) por millón de partes, del peso combinado de óxido de alquileo e iniciadores y comonomeros, si están presentes. Son niveles más preferidos de catalizador, de aproximadamente 20, especialmente de aproximadamente 30, a aproximadamente 5.000, más preferiblemente de aproximadamente 1.000 ppm, aún más preferiblemente de aproximadamente 100 ppm, sobre la misma base.

30 Para preparar poliéteres monofuncionales de alto peso molecular, no es necesario incluir un compuesto iniciador. Sin embargo, para controlar el peso molecular, impartir una funcionalidad deseada (número de grupos hidroxilo por molécula) o un grupo funcional terminal deseado, se mezcla un compuesto iniciador como se describió antes, preferiblemente con el complejo catalítico al comienzo de la reacción. Los compuestos iniciadores adecuados incluyen monoalcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, 1-t-butoxi-2-propanol, octanol, octadecanol, 3-butin-1-ol, 3-buteno-1-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 2-metil-3-butin-2-ol, 2-metil-3-buteno-2-ol, 3-butin-1-ol, 3-buteno-1-ol y similares. Los compuestos iniciadores monoalcoholes adecuados incluyen alcoholes halogenados, tales como 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-cloro-1-propanol, 3-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 1,3-dicloro-2-propanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol, así como, nitroalcoholes, cetoalcoholes, éster-alcoholes (que incluyen, por ejemplo, ésteres acrílicos hidroxil funcionales), cianoalcoholes, y otros alcoholes sustituidos inertemente.

35 Los iniciadores de polialcoholes adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilol propano, 1,1,1-trimetilol etano, 1,2,3-trihidroxibutano, pentaeritritol, xilitol, arabitol, manitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, sacarosa, sorbitol, alquil glucósidos tales como metil glucósido y etil glucósido. Los poliéter polioles de bajo peso molecular, en particular los que tienen un peso equivalente de aproximadamente 350 o menor, más preferiblemente de aproximadamente 125-250, también son compuestos iniciadores útiles.

Entre los óxidos de alquileo que se pueden polimerizar con el complejo catalítico de la invención están óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de estireno y mezclas de los mismos. Se pueden polimerizar diversos óxidos de alquileo secuencialmente para obtener copolímeros de bloque. Más preferiblemente, el óxido de alquileo es óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno y/o óxido de butileno. Especialmente preferido es el óxido de propileno solo, o una mezcla de al menos 75% en peso de óxido de propileno y hasta aproximadamente 25% en peso de óxido de etileno.

Además, los monómeros que copolimerizarán con el óxido de alquileo en presencia del complejo catalítico, se pueden usar para preparar poliéter polioles modificados. Tales comonómeros incluyen oxetanos según se describe en las patentes de EE.UU. n.ºs 3.278.457 y 3.404.109 y anhídridos según se describe en las patentes de EE.UU. n.ºs 5.145.883 y 3.538.043, que dan poliéteres y poliéster o poliésterester polioles, respectivamente. Hidroxialcanoatos, tales como ácido láctico, 3-hidroxi butirato, 3-hidroxi valerato (y sus dímeros), lactonas y dióxido de carbono, son ejemplos de otros monómeros adecuados que se pueden polimerizar con el catalizador de la invención.

La reacción de polimerización típicamente se realiza de manera adecuada a temperaturas de aproximadamente 25°C a aproximadamente 150°C, preferiblemente de aproximadamente 80-130°C. Una técnica conveniente de polimerización, implica mezclar el complejo catalítico y el iniciador, y presurizar el reactor con óxido de alquileo. La polimerización procede tras un breve período de inducción, según lo indica una pérdida de presión en el reactor. Una vez que la polimerización haya empezado, se alimenta convenientemente óxido de alquileo al reactor según se requiera, hasta añadir suficiente óxido de alquileo para producir un polímero del peso equivalente deseado.

Otra técnica conveniente de polimerización es un método continuo. En tales procedimientos continuos, un iniciador se alimenta continuamente a un reactor continuo, tal como un reactor de depósito agitado continuamente (CSTR, del inglés continuously stirred tank reactor) o un reactor tubular que contiene el catalizador. Una alimentación de óxido de alquileo se introduce en el reactor y el producto se elimina de manera continua.

El catalizador se separa fácilmente del producto poliéter mediante cualquier técnica conveniente de separación sólido-líquido, que incluye filtración simple y centrifugación. El catalizador recuperado se puede reutilizar en posteriores reacciones de polimerización.

El catalizador recuperado se puede lavar una o más veces, preferiblemente múltiples veces, con agua o preferiblemente con un disolvente orgánico, tal como metanol, y secar a continuación antes de ser reutilizado. Si la superficie del catalizador se llega a ensuciar o revestir con polímero, el catalizador se puede lavar o tratar para retirar la suciedad o el revestimiento polimérico.

El catalizador es especialmente útil para preparar homopolímeros de óxido de propileno y copolímeros aleatorios de óxido de propileno y hasta aproximadamente 15 por ciento en peso de óxido de etileno (basado en todos los monómeros). Los polímeros de particular interés tienen un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 800, preferiblemente de aproximadamente 1.000, a aproximadamente 5.000, preferiblemente a aproximadamente 4.000, más preferiblemente a aproximadamente 2.500, e insaturación de no más de 0,02 meq/g, preferiblemente de no más de aproximadamente 0,01 meq/g.

El producto polimérico puede tener diversos usos, dependiendo de su peso molecular, peso equivalente, funcionalidad y la presencia de cualquier grupo funcional. Los poliéter polioles así obtenidos son útiles como materias primas para fabricar poliuretanos. Los poliéteres también se pueden usar como tensioactivos, fluidos hidráulicos, como materias primas para preparar tensioactivos y como materiales de partida para preparar poliéteres aminados, ente otros usos.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar la invención, y no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos 1 y 1A

A. Preparación del Catalizador soportado 1

Se añade una disolución al 3,81% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,22 g, 3,1 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (1,23 g, 9,03 mmol) y diacrilato de poli(propileno glicol) (Mn 900, catálogo Aldrich n.º 45,502-4, PPG-900-Diacrylate, 10 g, 11,11 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 13 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar la disolución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (57,0 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor, comenzando a 35°C con aumento de temperatura a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto semi-sólido blanco, que se calienta a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante otras dos horas. Se obtiene un sólido pastoso que tiene un mal olor acre. Se añaden 75 g de metanol para redispersar el sólido. Se añade 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN, 0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar. A continuación, se calienta la dispersión a 70-75°C, con ligero vacío y una purga de nitrógeno. Conforme el metanol se destila de la dispersión, se forma un residuo gomoso blanco que se desprende de las paredes del recipiente. Tras destilar el metanol, el residuo se calienta a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante aproximadamente una hora para provocar el curado. Se obtiene un producto gomoso blanco (11,6 g). A continuación, el producto se cura en un horno de vacío durante una hora

ES 2 400 709 T3

adicional bajo las mismas condiciones, y después durante 3,5 horas a 90-95°C en un vacío de 30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa). Se obtienen 11,05 g de producto. Esto es ligeramente menor que el rendimiento teórico de 11,56 g.

La cantidad teórica de catalizador metálico presente en el producto, se estima de la siguiente forma. Se cree, que ocurren algunas pérdidas de producto, de manera que las cantidades mostradas a continuación (y cantidades correspondientes en ejemplos posteriores) representan cantidades máximas.

Cantidad de $Zn_{1,5}Co(CN)_6 = 3,01 \text{ mmol} = 0,943 \text{ g}$

Cantidad en "exceso" de $ZnCl_2 = 9,03-4,515 \text{ mmol} = 4,515 \text{ mmol} = 0,615 \text{ g}$

Peso del catalizador metálico = $0,943 \text{ g} + 0,615 \text{ g} = 1,560 \text{ g}$.

Peso del catalizador soportado = 11,05 g.

10 Porcentaje de catalizador metálico = 14,1%.

B. Preparación del Catalizador soportado 1A

Se añade una disolución al 3,81% en peso de $H_3Co(CN)_6$ en metanol (17,22 g, 3,01 mmol de $H_3Co(CN)_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (1,23 g, 9,03 mmol) y diacrilato de poli(etilen glicol) (Mn 700, catálogo Aldrich nº 45,500-8, PEG-700-Diacrylate, 10 g, 14,29 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar la disolución de $H_3Co(CN)_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante otros 10 minutos. Se añaden y mezclan 0,2 g de AIBN durante 8 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (64,8 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se hace rotar en un rotavapor, a 30-35°C, a un vacío inicial de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) que aumenta gradualmente a >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa), hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto semi-sólido blanco, que se calienta a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante 90-100 minutos, y luego durante otras 16 horas, para formar 11,73 g de un producto gomoso.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 13,3%, usando el método general descrito en la parte A.

C. Polimerización de óxido de propileno

25 El Catalizador soportado 1, se evalúa combinando 0,12 g de poli(óxido de propileno) triol de 700 Mw, 0,58 g de óxido de propileno y una cantidad medida del catalizador en un vial cerrado herméticamente, y se calienta a 90°C durante 18 horas sin agitación. A continuación, se determina la conversión del óxido de propileno como una indicación de la actividad del catalizador. La cantidad de catalizador se expresa en términos de partes de catalizador por un millón de partes del peso combinado de iniciador y óxido de propileno cargado en el vial. Cuando se usan aproximadamente 1.000 ppm del catalizador de cianuro metálico (basado en el complejo DMC más la masa de sales de cinc en exceso; equivalente a aproximadamente 12.048 ppm del catalizador soportado) se observa una conversión esencialmente cuantitativa del óxido de propileno dentro del plazo de 21 horas.

Se obtienen los mismos resultados cuando el Catalizador soportado 1A se evalúa de la misma manera.

Ejemplo 2

35 A. Preparación del Catalizador soportado 2

Se añade una disolución al 3,81% en peso de $H_3Co(CN)_6$ en metanol (17,22 g, 3,01 mmol de $H_3Co(CN)_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (1,23 g, 9,03 mmol) y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado ("TMPP-644-Triacrylate", Mn aproximado 644, catálogo Aldrich nº 40,757-7, 10 g, 15,53 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 13 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $H_3Co(CN)_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 5 minutos. Se añade azobisisobutironitrilo (AIBN, 0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (63,7 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C, en un vacío inicial de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) que aumenta gradualmente a >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa), hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto semi-sólido blanco, que se calienta a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante 6,5 horas, para formar 12,12 g de un producto gomoso.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 12,9%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

50 La actividad del Catalizador soportado 2 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 3

A. Preparación del Catalizador soportado 3

Se añade una disolución al 3,81% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,22 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado "TMPP-644-Triacrylate" (10 g, 15,53 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres $\frac{1}{2}$ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja que se agite durante 5 minutos. Se añade azobisisobutironitrilo (AIBN, 0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (65,6 g). La suspensión se hace rotar en un rotavapor a 30-35°C, en un vacío inicial de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) que aumenta gradualmente a >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa), hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto semi-sólido blanco, que se calienta a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante 8 horas, para formar 12,42 g de un producto gomoso.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,1%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 3 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplos 4 y 4A

A. Preparación del Catalizador soportado 4

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol), AIBN (0,2 g, 1,22 mmol) y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado "TMPP-644-Triacrylate" (10 g, 15,53 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres $\frac{1}{2}$ mL de metanol, para lavar la disolución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 10 minutos, y se añaden 50 g de agua durante 3-4 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (65,6 g). Luego, se evacua la mezcla y se vuelve a llenar con nitrógeno para eliminar el aire. A continuación, se calienta lentamente la mezcla a 38°C, se añaden 50 g de agua adicional, y de nuevo se evacua la mezcla y se vuelve a llenar con nitrógeno para eliminar el aire. La mezcla se calienta ligeramente a 60°C durante toda la noche. Se observa un ligero exotermo. Se obtiene una suspensión, la cual se filtra a vacío usando un papel de filtro n° 2 de Whatman® para aislar los sólidos. A continuación, los sólidos se secan al vacío a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa), durante aproximadamente 16,5 horas para formar 10,821 g de un producto gomoso en forma de partículas casi esféricas.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 17,1%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Preparación del Catalizador soportado 4A

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (35,48 g, 6,02 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (1,23 g, 9,04 mmol), acrilato de cinc (1,87 g, 9,04 mmol), AIBN (0,2 g, 1,22 mmol) y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado "TMPP-644-Triacrylate" (25 g, 38,82 mmol) en metanol (59,2 g) durante un período de 15 minutos con agitación. Se usan lavados de tres $\frac{1}{2}$ mL de metanol, para lavar la disolución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. Se observa un ligero exotermo. La suspensión resultante se deja agitar durante 10 minutos, y se añaden 250 g de agua en porciones de 50 mL. Luego, se evacua la mezcla y se vuelve a llenar con nitrógeno para eliminar el aire. A continuación, la mezcla se calienta lentamente a 50°C durante una hora, y luego a 60-64°C durante aproximadamente 4 horas. Se observa otro ligero exotermo. Se obtiene una suspensión, la cual se enfría a temperatura ambiente y se filtra a vacío usando un papel de filtro n° 2 de Whatman® para aislar los sólidos. Los sólidos se lavan con agua y luego con metanol, y se secan en aire sobre el filtro bajo succión durante aproximadamente 10 minutos. A continuación, los sólidos se secan al vacío a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa), durante aproximadamente 18,5 horas para formar 26,292 g de un producto gomoso en forma de partículas casi esféricas.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 14,3%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

C. Polimerización de óxido de propileno

La actividad de los catalizadores soportados 4 y 4A se evalúan por separado de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 5

A. Preparación del Catalizador soportado 5

Se añade una disolución al 3,81% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,22 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol), y diacrilato monoestearato de pentaeritritol (Penta-DAMS, catálogo Aldrich n° 44,109-0, 10 g, 15,53 mmol) en t-butanol ligeramente templado (50

g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 10 minutos. A continuación, se añade AIBN (0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtienen 88,2 g de una suspensión. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C, en un vacío inicial de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) que aumenta gradualmente a >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa), hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto semi-sólido blanco, que se calienta en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) a una temperatura que aumenta de 30 a 75°C. Se forma una ligera espuma conforme la temperatura alcanza 55°C, y el producto se cura rápidamente con exotermo para formar un sólido gomoso duro. Tras curar a 70-75°C bajo un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante 19 horas, se obtienen 12,02 g de un producto duro.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,6%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 5 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

15 Ejemplo 6

A. Preparación del Catalizador soportado 6

Se añade una disolución al 3,81% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,22 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (1,23 g, 9,03 mmol) y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado ("TMPE-912-Triacrylate", Mn aproximado 912, catálogo Aldrich n° 41,219-8, 10 g, 10,96 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (65,4 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-38°C, en un vacío inicial de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) que aumenta gradualmente a >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa), hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto semi-sólido blanco, que se calienta a 50°C, en un vacío de 30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante 40 minutos. El producto resultante se cura a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante aproximadamente 15 horas. Se obtiene un producto gomoso duro que pesa 11,89 g.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,8%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 6 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 7

A. Preparación del Catalizador soportado 7

Se añade una disolución al 3,81% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,22 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol) y acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y diacrilato de neopentil glicol propoxilado ("NGP Diacrylate", Mn 328, catálogo Aldrich n° 41,214-7, 10 g, 30,49 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (62,5 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante 30 minutos. El producto resultante se cura luego a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante aproximadamente 15 horas. Se obtiene un producto gomoso duro que pesa 12,34 g.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,2%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 7 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

50 Ejemplo 8

A. Preparación del Catalizador soportado 8

Se añade una disolución al 3,81% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,22 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol) y acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y diacrilato de neopentil glicol

etoxilado ("NGE Diacrylate", Mn 300, catálogo Aldrich nº 41,213-9, 10 g, 33,33 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (64,1 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante 30 minutos. El producto resultante se cura luego a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante aproximadamente 15 horas. Se obtiene un producto gomoso duro que pesa 12,38 gramos.

10 Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,2%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 8 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 9

15 A. Preparación del Catalizador soportado 9

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y diacrilato de bisfenol-A etoxilado ("Bis-A-E diacrylate", Mn 688, catálogo Aldrich nº 41,210-4, 10 g, 14,53 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 7 minutos. Se añade AIBN (0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 13 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (63,8 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se hace rotar en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno, hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante aproximadamente una hora. El producto resultante se cura luego a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante aproximadamente 15 horas. Se obtiene un producto gomoso duro que pesa 12,17 gramos.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,7%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

30 B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 9 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 10

A. Preparación del Catalizador soportado 10

35 Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y metacrilato de tetrahidrofurfurilo ("THF-Metacrylate", Mn 170, catálogo Aldrich nº 40945-6, 10 g, 58,75 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja que se agite durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (64,3 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno, hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante aproximadamente una hora, luego a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante aproximadamente 17 horas. Se obtiene un producto gomoso duro que pesa 12,09 gramos. El producto es duro y quebradizo a temperatura ambiente, pero elástico y gomoso cuando se calienta.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,6%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

50 La actividad del Catalizador soportado 10 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 11

A. Preparación del Catalizador soportado 11

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo ("HPP Acrylate", Mn 222, catálogo Aldrich n° 40736-4, 10 g, 45 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (66,5 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno, hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante aproximadamente una hora y luego a 70-75°C, en un vacío de 15-20 pulgadas de Hg (50,8-67,7 kPa) durante 25 minutos. A continuación, la presión se reduce a >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) de vacío, con ligera purga de nitrógeno durante 19 horas. Se obtiene un producto que pesa 10,93 gramos. El producto es duro y quebradizo a temperatura ambiente, pero elástico y gomoso cuando se calienta, y se adhiere fuertemente a los lados del recipiente.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 17,2%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 11 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

20 Ejemplo 12

A. Preparación del Catalizador soportado 12

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y acrilato de di(etilen-glicol)-2-etilhexil-éter ("DEG-EH-Acrylate", Mn 272, catálogo Aldrich n° 40754-2, 10 g, 36,71 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja que se agite durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (64,9 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno, hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante aproximadamente una hora, y luego a 70-75°C, en un vacío de 15-20 pulgadas de Hg (50,8-67,7 kPa) durante 25 minutos. A continuación, el vacío se aumenta a >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) de vacío, con ligera purga de nitrógeno durante 16 horas. Se obtiene un producto duro ligeramente gomoso que pesa 11,88 gramos.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,8%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 12 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

40 Ejemplo 13

A. Preparación del Catalizador soportado 13

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y dimetacrilato de glicerol (calidad técnica (85%), Mn 228, catálogo Aldrich n° 43,689-5, 10 g, 43,81 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,1 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (66,6 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno, hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante aproximadamente 70 minutos, y luego a 70-75°C, y en un vacío de 15-20 pulgadas de Hg (50,8-67,7 kPa) durante 25 minutos. A continuación, se reduce la presión a un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) con ligera purga de nitrógeno durante aproximadamente 16 horas. Se obtiene un producto duro y quebradizo que pesa 11,82 gramos.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,9%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 13 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, observándose una velocidad de polimerización algo más lenta.

Ejemplo 14

5 A. Preparación del Catalizador soportado 14

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (1,23 g, 9,03 mmol), y t-butanol (20 g, 270 mmol) en metanol (20 g) durante un período de 10 minutos con agitación. La suspensión resultante se deja agitar durante 25 minutos. El recipiente de reacción está provisto de un cabezal de destilación con una entrada de nitrógeno/vacío, sonda termopar y tope de vidrio. La suspensión se evacua y se vuelve a llenar con nitrógeno varias veces, y se calienta en etapas de hasta 70°C para destilar el metanol. El residuo se deja que se asiente durante la noche bajo un flujo de nitrógeno.

10 A continuación, se añaden 15 g de t-butanol, y la mezcla de reacción se evacua y purga de nuevo con nitrógeno varias veces, seguido de una segunda destilación a temperaturas que aumentan a 79°C. La mezcla se enfría a 40°C y el tope de vidrio se reemplaza por un tabique de goma. Se añade metacrilato de glicidilo (catálogo Aldrich nº 14,1230-8, 1,076 g) durante 5 minutos a través de una jeringa y se deja calentar a 40°C durante 10 minutos, y luego se añaden 3,045 g de metacrilato de glicidilo durante 10 minutos. La mezcla se deja agitar durante 3 horas a 40°C, y luego se añaden 3,213 g más de metacrilato de glicidilo. Tras mezclar durante 30 minutos, la temperatura de reacción se aumenta lentamente a 50°C, se mantiene a esa temperatura durante 75 minutos, y luego se aumenta a 65°C y se mantiene a esa temperatura durante la noche. Después, la mezcla se calienta a 78°C, durante 3 horas y se enfría a temperatura ambiente. Se obtiene un producto gomoso con una pequeña cantidad de residuo aceitoso, desde el cual se destilan brevemente disolventes a 70-75°C, y en un vacío de 30 pulgadas de Hg (101,6 kPa). A continuación, el producto se cura en un horno de vacío a 70-75°C, en un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) durante 25 horas para producir un polímero algo duro.

25 Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 14,9%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 14 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 15

30 A. Preparación del Catalizador soportado 15

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y N-(isobutoximetil)acrilamida (Mn 157, catálogo Aldrich nº 43653-4, 10 g, 63,61 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja que se agite durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,2 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (66,5 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno, hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante aproximadamente 75 minutos y luego a 70-75°C, en un vacío de 15-20 pulgadas de Hg (50,8-67,7 kPa) durante 25 minutos. A continuación, se reduce la presión a un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) con ligera purga de nitrógeno durante aproximadamente 18 horas. Se obtiene un producto duro y quebradizo que pesa 11,57 gramos.

45 Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 16,2%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 15 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 16

50 A. Preparación del Catalizador soportado 16

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y acrilamida (10 g, 140,7 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 5 minutos. Se

añade AIBN (0,05 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (71,2 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno, hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante aproximadamente 35 minutos. El producto resultante se cura luego a 70-75°C, en un vacío de 22 pulgadas de Hg (74,5 kPa) durante 40 minutos y a continuación, se reduce la presión a un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) con ligera purga de nitrógeno durante aproximadamente 16 horas. Se obtiene un producto espumoso duro y blanco que pesa 11,97 gramos.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,7%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 16 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, observándose una velocidad de polimerización algo más lenta.

Ejemplo 17

15 A. Preparación del Catalizador soportado 17

Se añade una disolución al 3,70% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,74 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y N,N-dietilacrilamida (10 g, 100,9 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,05 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (64,4 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno, hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante 70 minutos. El producto resultante se cura luego a 70-75°C, en un vacío de 22 pulgadas de Hg (74,5 kPa) durante 45 minutos, y a continuación, se reduce la presión a un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) con ligera purga de nitrógeno durante aproximadamente 16 horas. Se obtiene un producto duro y algo quebradizo que pesa 11,13 gramos.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 16,9%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

30 B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 17 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 18

A. Preparación del Catalizador soportado 18

Se añade una disolución al 3,84% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,09 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y 1-vinil-2-pirrolidinona (10 g, 89,98 mmol) en metanol (30 mL, 23,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres ½ mL de metanol, para lavar el $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 5 minutos. Se añade AIBN (0,05 g) a temperatura ambiente y se deja dispersar con agitación durante 10 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (75,8 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol. La suspensión se evapora en un rotavapor a 30-35°C en un vacío de aproximadamente 28 pulgadas de Hg (~94,8 kPa) con purga de nitrógeno, hasta eliminar los componentes volátiles. Se obtiene un producto pastoso blanco, que se cura a 50°C, en un vacío de 28 pulgadas de Hg (94,8 kPa) durante aproximadamente 5-10 minutos. Debido a que empieza a producirse una cierta destilación, el vacío se reduce a un vacío de 10-15 pulgadas de Hg (33,9-50,8 kPa) y estas condiciones se mantienen otros 40 minutos. El producto resultante se cura luego a 70-75°C, en un vacío de 5 pulgadas de Hg (16,9 kPa) durante 3 horas y a continuación, se reduce la presión a un vacío de >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa) con ligera purga de nitrógeno durante 105 minutos adicionales. Se obtienen 11,88 gramos de un producto sólido que es algo plegable cuando está templado.

Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 15,9%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del Catalizador soportado 18 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, observándose una velocidad de polimerización algo más lenta.

Ejemplo 19

A. Preparación del Catalizador soportado 19

Se añade una disolución al 3,84% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol (17,09 g, 3,01 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una mezcla de cloruro de cinc (0,615 g, 4,52 mmol), acrilato de cinc (0,937 g, 4,52 mmol) y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado ("TMPP-470-Triacrylate" Mn 470, catálogo Aldrich nº 40,756-9, 2 g, 4,26 mmol), metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo (Mn 248, catálogo Aldrich nº 44,015-9, 2 g, 8,05 mmol) y AIBN (0,03 g) en metanol (20 mL, 15,8 g) durante un período de 10 minutos con agitación. Se usan lavados de tres $\frac{1}{2}$ mL de metanol, para lavar la disolución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ de su recipiente. La suspensión resultante se deja agitar durante 15 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable (42,1 g), que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol.

Se añade gel de sílice (Davisil™ calidad 646, 35-60 mallas, 150 Ångstrom de tamaño de poros, catálogo Aldrich nº 23,684-5, 50 g) a un recipiente de extracción, y la suspensión se añade en pequeños lotes durante 30 minutos con ligera agitación ocasional. La mezcla resultante se seca en un rotavapor durante 15 minutos a temperatura ambiente y 20 pulgadas de Hg (67,7 kPa) de vacío con una purga de nitrógeno, hasta que la sílice se hace fluida sin aglomeraciones. A continuación, se aumenta el vacío a 20-25 pulgadas de Hg (67,7-84,7 kPa) de vacío durante otros 15 minutos. Después, se aumentan la temperatura y la presión a 30-35°C y 20-26 pulgadas de Hg (84,7-88 kPa) de vacío, y se comienza a destilar metanol. Tras 15 minutos, se obtiene un producto de sílice fluido blanco. A continuación, se aumenta la temperatura a 50°C durante 30 minutos, y luego a 75°C [aún a 20-26 pulgadas de Hg (84,7-88 kPa) de vacío] durante 20 minutos. Después, se aumenta el vacío a >30 pulgadas de Hg (>101,6 kPa), durante aproximadamente 15 horas. El producto resultante consiste en partículas de gel de sílice que tienen un revestimiento que contiene un catalizador activo. Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 3,52%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

C. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del catalizador soportado 19 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

Ejemplo 20A. Preparación de una disolución de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ metanólico

Se disuelve $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (10,0 g, 30,09 mmol) en agua desionizada (23,3 g) mientras se calienta a 45°C. Se añade ácido sulfúrico concentrado (96%, 12,3 g, ~120,4 mmol) gota a gota durante aproximadamente 10 minutos con agitación. Se añade metanol (100 g) durante un total de 5-10 minutos. Se forma un precipitado blanco durante la adición de metanol. A continuación, la suspensión se enfría a aproximadamente 10°C, y se filtra al vacío para retirar el precipitado. Se obtiene un filtrado amarillo claro, que pesa 150,23 g y que contiene teóricamente 4,49% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$.

B. Preparación del Catalizador soportado 20

Se añade una porción de la disolución al 4,49% en peso de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ en metanol de la anterior parte A (48,57 g, ~10,0 mmol de $\text{H}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) a una suspensión de óxido de cinc (3,09 g, 38,0 mmol), y trimetilolpropano (2,44 g, 18,2 mmol) en metanol (20 mL, 15,8 g) durante un período de 75 minutos con agitación rápida. La suspensión resultante se deja agitar durante 15 minutos. Se obtiene una suspensión fácilmente agitable, que consiste en una suspensión de finas partículas en metanol, con algo de óxido de cinc sin reaccionar presente. Esta suspensión se calienta a 50°C durante dos horas. Se añaden dimetacrilato de poli(etilen glicol) ("PEG(200)-DMA", 121,75 g, 368,9 mmol) y AIBN (0,109 g) a la suspensión a 26°C y la mezcla resultante se agita durante 15 minutos. La suspensión se calienta gradualmente a 50°C durante aproximadamente una hora. Se produce un exotermo al comenzar la polimerización, aumentando la temperatura de la suspensión a aproximadamente 60-62°C. La suspensión se espesa, y se añaden 80 mL de metanol. La mezcla se agita durante 3 horas a 60°C, y se deja que se asiente durante la noche a temperatura ambiente.

A continuación, la mezcla se vuelve a calentar a 60°C, durante aproximadamente cinco horas, se enfría a temperatura ambiente y se filtra al vacío. Los sólidos se lavan con metanol y se secan al aire con succión durante aproximadamente una hora. Luego, los sólidos se secan en un horno de vacío a 75°C y 25 pulgadas de Hg (84,7 kPa) de vacío con una purga de nitrógeno durante 15 horas. Las condiciones de secado se aumentan a 120°C y 25 pulgadas de Hg (84,7 kPa) de vacío durante una hora, y luego se aumentan a 150°C y 30 pulgadas de Hg (101,6 kPa) de vacío durante tres horas. El producto resultante pesa 121,23 g. Se estima que la cantidad de catalizador metálico presente en el producto es de hasta 4,27%, usando el método general descrito en el Ejemplo 1.

C. Polimerización de óxido de propileno

La actividad del catalizador soportado 20 se evalúa de la manera descrita en el Ejemplo 1C, con resultados similares.

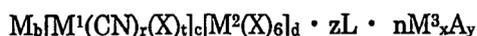
REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un catalizador de polimerización, que comprende:

a) tratar un catalizador de cianuro metálico con agente complejante de monómero que tiene al menos un sitio de insaturación carbono-carbono polimerizable, y

5 b) someter dicho catalizador tratado a condiciones suficientes para polimerizar el agente complejante de monómero para formar un polímero que contiene el catalizador de cianuro metálico dispersado en el mismo.

2. El método según la reivindicación 1, en donde el catalizador de cianuro metálico se representa mediante la fórmula general



10 en donde M es un ión metálico que forma un precipitado insoluble con el grupo $M^1(CN)_r(X)_t$;

M^1 y M^3 son iones de metales de transición que pueden ser iguales o diferentes;

cada X representa independientemente un grupo distinto al cianuro que se coordina con un ión M^1 ó M^2 ;

$M^3_xA_y$ representa una sal de ión metálico M^3 y anión A, en donde M^3 es, igual a, o diferente de M;

b y c son números positivos, que junto con d, refleja un complejo electrostáticamente neutro;

15 d es cero o un número positivo;

x e y son números que reflejan una sal electrostáticamente neutra;

r es de 4 a 6; t es de 0 a 2;

n es un número positivo que indica la cantidad relativa de $M^3_xA_y$;

20 L representa el agente complejante y z es un número positivo que representa la cantidad relativa de moléculas L complejadas.

3. El método según la reivindicación 2, en donde la polimerización se realiza en presencia de un iniciador de radicales libres.

4. El método según la reivindicación 2, en donde el catalizador de cianuro metálico se precipita a partir de disoluciones o suspensiones de partida, y la etapa b) se realiza simultáneamente con la precipitación del catalizador.

25 5. El método según la reivindicación 3, en donde el iniciador de radicales libres es un iniciador de tipo azo.

6. El método según la reivindicación 1, en donde el agente complejante de monómero es un monómero de vinilo que contiene un átomo de nitrógeno o de oxígeno.

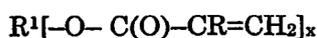
30 7. El método según la reivindicación 1, en donde el agente complejante de monómero es acetato de vinilo, vinil etil éter, 2-etilhexanoato de vinilo, vinil isobutil éter, vinil metil cetona, 1-vinil-2-pirrolidiona o una mezcla de dos o más de los mismos.

8. El método según la reivindicación 1, en donde el agente complejante de monómero es acrilamida, metacrilamida N,N-dialquil acrilamida o una N,N-dialquil metacrilamida.

9. El método según la reivindicación 1, en donde el agente complejante de monómero es un éster acrílico o metacrílico.

35 10. El método según la reivindicación 9, en donde el éster acrílico o metacrílico tiene uno o más grupos éter y/o alcohol en la porción éster de la molécula.

11. El método según la reivindicación 10, en donde el éster acrílico o metacrílico se representa mediante la fórmula general



40 donde R es hidrógeno o metilo, x es un número que es al menos 1, y R^1 es (1) el residuo de un compuesto que tiene de 1-8 grupos hidroxilo alifáticos, (2) el residuo de un fenol o bisfenol.

12. El método según la reivindicación 11, en donde el éster acrílico o metacrílico es,

(A) un éster de uno o más moles de ácido acrílico o metacrílico y un mol de propilen glicol, etilen glicol, trimetilolpropano, neopentil glicol, pentaeritritol, glicerina, dipropilen glicol, dietilen glicol o un derivado etoxilado y/o propoxilado de cualquiera de los anteriores;

5 (B) un complejo éster de uno o más moles de ácido acrílico o metacrílico y (a) uno o más moles de ácido carboxílico de cadena lineal de C₆-C₂₄ saturado o insaturado y (b) propilen glicol, etilen glicol, trimetilolpropano, neopentil glicol, pentaeritritol, glicerina, dipropilen glicol, dietilen glicol o un derivado etoxilado y/o propoxilado de cualquiera de los anteriores; o

(C) una mezcla de dos o más de (A) y/o (B).

10 **13.** El método según la reivindicación 1, en donde los componentes volátiles se extraen del catalizador antes de la polimerización del agente complejante de monómero.

14. El método según la reivindicación 1, en donde los componentes volátiles se extraen del catalizador simultáneamente con la polimerización del agente complejante de monómero.

15. El método según la reivindicación 1, en donde la etapa b se realiza en presencia de un soporte.

15 **16.** El método según la reivindicación 1, en donde el soporte es una sílice particulada, gránulos de sílice, esferas o particulados de alúmina, esferas o particulados de alúmina porosa, partículas de copolímero de poliacrilato o estireno/divinilbenceno o esferas de sustrato catalítico.