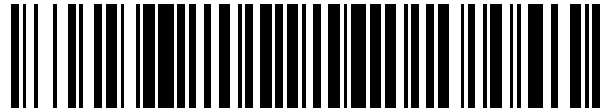


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 149**

51 Int. Cl.:

C08F 6/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2005 E 05844789 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 1847553**

54 Título: **Método para retirar metal y método para producir un polímero**

30 Prioridad:

28.12.2004 JP 2004380476

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

21.11.2014

73 Titular/es:

**NIPPON SODA CO., LTD. (100.0%)
2-1, OHEMACHI 2-CHOME CHIYODA-KU
TOKYO 100-8165, JP**

72 Inventor/es:

**NIITANI, TAKESHI;
SAWAMOTO, MITSUO y
ANDOH, TSUYOSHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 149 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 retirar metal y método para producir un polímero

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para retirar metal y un método para producir un polímero, y se refiere más específicamente a un método para retirar complejos de rutenio y un método para producir un polímero del que han sido retirados complejos de rutenio.

Antecedentes de la técnica

10 En los últimos años, se ha realizado mucha investigación en métodos de polimerización, con el objetivo de obtener polímeros que funcionan como materiales de alto valor añadido o materiales altamente funcionales que exhiben propiedades o función superiores, y se usan frecuentemente catalizadores metálicos en estas reacciones de polimerización. En los métodos de polimerización que usan tales catalizadores metálicos, el catalizador metálico permanece dentro del polímero producido, y se han propuesto diversos métodos para recuperar este catalizador metálico (véanse las referencias de patente 1 a 5).

15 Un ejemplo de los métodos de polimerización descritos anteriormente es un método de polimerización viva por radicales (por ejemplo, véase la referencia no de patente 1), y en este tipo de método de polimerización viva por radicales, se usa principalmente como catalizador un complejo de cobre o complejo de rutenio. Un ejemplo de un método que ha sido propuesto para retirar el complejo de cobre de un polímero producido usando tal complejo de cobre es un método que implica añadir un ácido orgánico (véase la referencia de patente 6).

[Referencia de patente 1]

20 Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° Hei 8-141407

[Referencia de patente 2]

Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° Hei 6-41652

[Referencia de patente 3]

Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° 2000-239210

25 [Referencia de patente 4]

Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° 2001-48824

[Referencia de patente 5]

Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° 2002-249457

[Referencia de patente 6]

30 Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° Hei 2003-147015

[Referencia no de patente 1]

Chemistry Today, junio de 2001, páginas 34 a 42.

Descripción de la invención

Problemas a ser solucionados por la invención

35 En los métodos de polimerización que usan un catalizador metálico, surge el problema de que el catalizador metálico permanece dentro del polímero producido. Como se describió anteriormente, se ha propuesto una multitud de métodos para retirar este tipo de catalizador metálico residual, y en el método para retirar un complejo de cobre descrito en la referencia de patente 6, debido a que el complejo de cobre existe en la forma de iones dentro del sistema, se usa una técnica en la que estos iones son atrapados con un ácido orgánico. Por otro lado, debido a que
40 los complejos de cobre son solubles en agua, se puede retirar una gran proporción de los complejos de cobre simplemente lavando con agua.

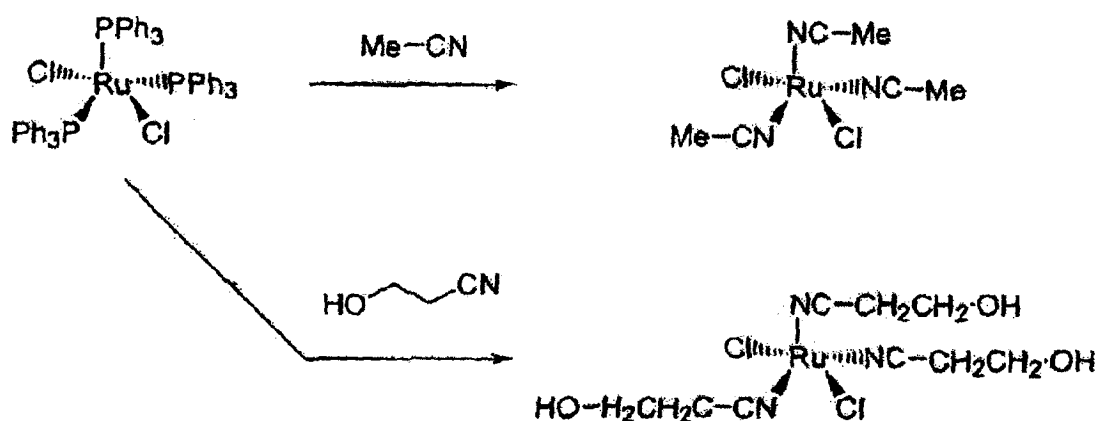
En contraste, los complejos de rutenio son o bien insolubles o bien escasamente solubles en agua, lo que significa que retirar tales complejos mediante un lavado con agua es extremadamente difícil, y por consiguiente, se ha buscado intensamente un método para retirar eficazmente estos complejos de rutenio, que son, de manera general,
45 extremadamente difíciles de retirar.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para retirar fácilmente y eficazmente complejos de rutenio, que son generalmente difíciles de retirar, de un polímero, así como un método para producir un polímero que emplea tal método de retirada.

Medios para solucionar los problemas

- 5 Los inventores de la presente invención emprendieron el desarrollo de un método para retirar un complejo de rutenio de un polímero producido usando un complejo de rutenio como catalizador de polimerización, en donde el método no era un método no industrial tal como un método de purificación en columna o de adsorción, sino que era por el contrario un método industrialmente aplicable, y, como resultado de una investigación intensiva, descubrieron que añadiendo un compuesto al sistema de reacción que es capaz de coordinarse por medio de una sustitución de un
- 10 ligando del complejo de rutenio, pudo precipitar un complejo de rutenio del tipo de reacción mostrado a continuación, y que, como resultado, el complejo de rutenio pudo ser retirado fácilmente y eficazmente, y por lo tanto pudieron completar la presente invención.

[Fórmula I]



- 15 En otras palabras, la presente invención se refiere a: (1) un método para retirar rutenio metálico incorporado dentro de un complejo de rutenio de un sistema de polimerización, que incluye la etapa de añadir un compuesto de nitrilo que es capaz de coordinarse por medio de una sustitución de un ligando del complejo de rutenio, precipitando de este modo otro complejo de rutenio en el que ha sido sustituido un ligando; (2) un método para retirar rutenio metálico según (1) anterior, en donde el sistema de polimerización es un sistema de polimerización viva por
- 20 radicales; (3) un método para retirar rutenio metálico según (2) anterior, en donde se usa una amina terciaria como acelerante de reacción para la polimerización viva por radicales; (4) un método para retirar rutenio metálico según uno cualquiera de (1) a (3) anteriores, en donde el complejo de rutenio es diclorotris(trifenilfosfina)rutenio; y (5) un método para producir un polímero, en donde se usa un método para retirar rutenio metálico según uno cualquiera de (1) a (4) anteriores para retirar el metal y purificar el polímero.

25 Efectos de la invención

Según la presente invención, se pueden retirar fácilmente y eficazmente complejos de rutenio de un polímero o una disolución de polimerización obtenida después de la recuperación de un polímero, y además, se puede obtener un polímero purificado del que los complejos de rutenio han sido satisfactoriamente retirados.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

- 30 No hay restricciones particulares sobre el método para retirar un metal de la presente invención, a condición de que el método represente un método para retirar un complejo de rutenio de un sistema de polimerización, e incluye la etapa de añadir un compuesto de nitrilo que es capaz de coordinarse por medio de una sustitución de un ligando del complejo de rutenio, precipitando de este modo otro complejo de rutenio en el que ha sido sustituido un ligando, y como tal, el método es un método de retirada para un polímero polimerizado o una disolución de polímero obtenida
- 35 después de la recuperación de un polímero, y más específicamente, es un método de retirada para un polímero o una disolución de polímero obtenida realizando una polimerización usando cualquiera de diversos métodos que usan un complejo de rutenio como catalizador, tal como un método de polimerización viva por radicales. Los ejemplos de la forma del precipitado del complejo de rutenio incluyen un estado dispersado y un estado sedimentado, y la retirada posterior del complejo de rutenio se puede conseguir por filtración normal, filtración a presión reducida,
- 40 filtración presurizada, filtración centrífuga o decantación. Según un método para retirar un metal según la presente invención, la cantidad de complejo de rutenio residual puede ser reducida hasta un nivel no más alto que 10 ppm.

No hay restricciones particulares sobre el complejo de rutenio en la presente invención, a condición de que sea un complejo que tenga un núcleo de rutenio metal rodeado de ligandos, y los ejemplos adecuados de los ligandos que

forman el complejo incluyen triarilfosfinas de 18 a 54 átomos de carbono tales como trifenilfosfina y trinaftilfosfina; trialquilfosfinas de 3 a 18 átomos de carbono tales como trietilfosfina y tributilfosfina; triarilfosfitos tales como trifenilfosfito; difenilfosfinoetano; átomos de halógeno tales como un átomo de yodo, bromo o cloro; monóxido de carbono; un átomo de hidrógeno; ligandos hidrocarbonados tales como ciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, ciclooctatetraeno, indeno, norbornadieno, benceno, cimeno, 4-isopropiltolueno, ciclopentadieniltolueno, indeniltolueno, 2-metilpenteno, 2-buteno y aleno; ligandos que contienen oxígeno tales como furano, fenol, salicilideno, y ácidos carboxílicos; otros calcogenuros; y ligandos que contienen nitrógeno.

Los ligandos hidrocarbonados descritos anteriormente también pueden contener un grupo sustituyente. Los ejemplos de grupos sustituyentes adecuados incluyen grupos alquilo, que incluyen grupos alquilo C1 a C4 tales como un grupo metilo o grupo etilo; grupos alquenilo, que incluyen grupos alquenilo C2 a C5 tales como un grupo vinilo o grupo alilo; grupos alquinilo; grupos alcoxi, que incluyen grupos alcoxi C1 a C4 tales como grupo metoxi; grupos alcoxicarbonilo, que incluyen grupos alcoxicarbonilo C1 a C4 tales como un grupo metoxicarbonilo; grupos acilo, que incluyen grupos acilo C2 a C5 tales como un grupo acetilo; grupos aciloxi, que incluyen grupos aciloxi C2 a C5 tales como un grupo acetiloxi; así como un grupo carboxilo, grupo hidroxilo, grupo amino, grupo amida, grupo imino, grupo nitro, grupo ciano, grupo tioéster, grupo tiocetona, o grupo tioéter; y un átomo de halógeno tal como un átomo de cloro o bromo. Los ejemplos específicos de ligandos hidrocarbonados que contienen un sustituyente incluyen ligandos tales como un pentametilciclopentadieno.

Además, aparte de los ligandos ilustrados anteriormente, el complejo también puede incluir un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi tal como un grupo metoxi, etoxi, propoxi o butoxi; un grupo acilo tal como un grupo acetilo o propionilo; un grupo alcoxicarbonilo tal como un grupo metoxicarbonilo o etoxicarbonilo; un grupo β -dicetona tal como un grupo acetilacetato; un grupo β -cetoéster tal como un grupo acetilacetato; un grupo pseudohalógeno tal como un grupo CN, tiocianato (SCN), selenocianato (SeCN), telurocianato (TeCN), SCSN₃, OCN, ONC o azida (N₃); un átomo de oxígeno; H₂O; o un compuesto que contiene nitrógeno tal como NH₃, NO, NO₂, NO₃, etilendiamina, dietilentriamina, tributilamina, 1,3-diisopropil-4,5-dimetilimidazol-2-ilideno, piridina, fenantrolina, difenantrolina, una fenantrolina sustituida, 2,2':6',2''-terpiridina, piridinamina, una diamina alifática reticulada, 4-4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina, una bipiridina coordinada con tiocianato, O, S, Se o Te, una alquiliminopiridina, alquilbipiridinilamina, tripiridina sustituida con alquilo, di(alquilamino)alquilpiridina, etilendiaminadipiridina o tri(piridinilmetil)amina.

Los ejemplos específicos del complejo de rutenio de la presente invención incluyen diclorotris(trifenilfosfina)rutenio, diclorotris(tributilfosfina)rutenio, dicloro(trialquilfosfina)-p-cimeno-rutenio, diclorobis(tricimenofosfina)estiril-rutenio, dicloro(ciclooctadieno)rutenio, diclorobenceno-rutenio, dicloro-p-cimeno-rutenio, dicloro(norbornadieno)rutenio, cis-diclorobis(2,2'-bipiridina)rutenio, diclorotris(1,10-fenantrolina)rutenio, carbonilclorohidrotis(trifenilfosfina)rutenio, clorociclopentadienilbis(trifenilfosfina)rutenio, cloropentametilciclopentadienilbis(trifenilfosfina)rutenio, cloroindenilbis(trifenilfosfina)rutenio, y dihidrotetra(trifenilfosfina)rutenio; así como yoduro de dicarbonilciclopentadienil-rutenio (II), bromuro de dicarbonilciclopentadienil-rutenio (II), cloruro de dicarbonilciclopentadienil-rutenio (II), yoduro de dicarbonilindenil-rutenio (II), bromuro de dicarbonilindenil-rutenio (II), cloruro de dicarbonilindenil-rutenio (II), yoduro de dicarbonilfluorenil-rutenio (II), bromuro de dicarbonilfluorenil-rutenio (II), cloruro de dicarbonilfluorenil-rutenio (II), y dicloro-di-2,6-bis[(dimetilamino)-metil](μ -N₂)piridina-rutenio (II).

De estos, desde el punto de vista de conseguir una actividad de polimerización superior, se prefieren el diclorotris(trifenilfosfina)rutenio, cloroindenilbis(trifenilfosfina)rutenio, dihidrotetrakis(trifenilfosfina)rutenio, clorociclopentadienilbis(trifenilfosfina)rutenio, cloropentametilciclopentadienilbis(trifenilfosfina)rutenio y yoduro de dicarbonilciclopentadienil-rutenio (II), y si se da también la debida consideración a la facilidad con la que el complejo puede ser retirado del polímero, entonces es particularmente deseable el diclorotris(trifenilfosfina)rutenio.

El compuesto que es capaz de coordinarse por medio de una sustitución de un ligando del complejo de rutenio se selecciona de compuestos de nitrilo. Los ejemplos de compuestos de nitrilo adecuados incluyen alquilnitrilos, que pueden incluir un sustituyente, y arilnitrilos, que también pueden incluir un sustituyente, y los alquilnitrilos son preferiblemente alquilnitrilos C1 a C12, incluyendo los ejemplos específicos acetónitrilo, propionitrilo, butironitrilo, malonitrilo, oxalonitrilo, succinonitrilo, acrilonitrilo, fumaronitrilo y maleonitrilo. Los arilnitrilos son preferiblemente arilnitrilos C6 a C14, y los ejemplos específicos incluyen benzonitrilo, 2-naftilnitrilo, 1-naftilnitrilo y tereftalonitrilo. No hay restricciones particulares sobre el sustituyente, a condición de que el sustituyente no perjudique a la coordinación por medio de una sustitución de un ligando del complejo de rutenio, y los sustituyentes adecuados incluyen un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi.

No hay restricciones particulares sobre la cantidad añadida del compuesto que es capaz de coordinarse por medio de una sustitución de un ligando del complejo de rutenio, a condición de que el compuesto sea añadido en exceso, y aunque la cantidad requerida varía dependiendo de factores tales como la facilidad con la que los ligandos del complejo de rutenio que sufren la retirada pueden ser sustituidos, y el número de ligandos que requieren sustitución, una cantidad típica está dentro de un intervalo de 1 a 100 equivalentes molares, y preferiblemente de 2 a 50 equivalentes molares, en relación al complejo de rutenio. Por ejemplo, en el caso de diclorotris(trifenilfosfina)rutenio, la cantidad añadida del compuesto de nitrilo (acetónitrilo) está preferiblemente dentro de un intervalo de 2 a 50 equivalentes molares, e incluso más preferiblemente de 10 a 20 equivalentes molares.

No hay restricciones particulares sobre el método para producir un polímero según la presente invención, a

condición de que el método use el método mencionado anteriormente para retirar un metal de la presente invención para retirar el metal y purificar el polímero, y, empleando el método para producir un polímero según la presente invención, se puede obtener un polímero con un contenido de complejo de rutenio de no más que 10 ppm.

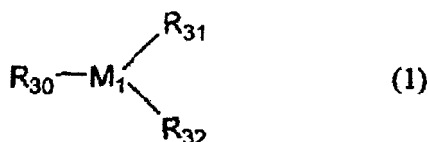
5 En la presente invención, en términos de la elección del momento en el que el compuesto que es capaz de coordinarse por medio de una sustitución de un ligando del complejo de rutenio se añade al sistema de reacción, el compuesto puede ser añadido junto con los monómeros materia prima en el punto del inicio de la reacción de polimerización, puede ser añadido una vez que la reacción de polimerización ha progresado una cierta cantidad, puede ser añadido en un punto al menos a mitad de camino de la reacción, o puede ser añadido después de completarse la reacción de polimerización, aunque desde los puntos de vista de conseguir un control superior del peso molecular del polímero y obtener un polímero con una distribución de pesos moleculares estrecha, se prefiere añadir el compuesto en un punto al menos a mitad de camino de la reacción, y añadir el compuesto después de completarse la reacción de polimerización es incluso más deseable. Añadir el compuesto en un punto al menos a mitad de camino de la reacción significa añadir el compuesto una vez que la reacción de polimerización ha progresado al menos 50%, y se prefiere añadir el compuesto una vez que la reacción de polimerización ha progresado al menos 70%, y se prefiere incluso más añadir el compuesto una vez que la reacción de polimerización ha progresado al menos 90%. Además, si el compuesto se añade después de completarse la reacción de polimerización, la adición se puede realizar sin enfriamiento (a aproximadamente la temperatura de polimerización), o se puede realizar después de un enfriamiento.

20 Un ejemplo del método de polimerización viva por radicales descrito en la presente invención es un método de polimerización viva por radicales en el que se usa como iniciador un compuesto de organohalógeno que tiene al menos un átomo de halógeno dentro de cada molécula, y la reacción de polimerización se realiza usando un complejo de rutenio como catalizador. La cantidad usada del catalizador se puede seleccionar apropiadamente de acuerdo con el peso molecular requerido para el polímero producto, y está típicamente dentro de un intervalo de 1 a 50% en moles, preferiblemente de 5 a 45% en moles, e incluso más preferiblemente de 20 a 40% en moles, en relación con los monómeros materia prima usados.

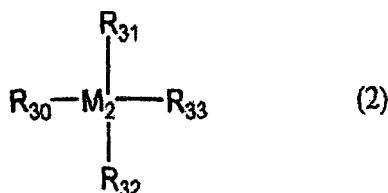
30 En un método de polimerización viva por radicales según la presente invención, se puede usar un ácido de Lewis y/o una amina como acelerante de reacción (agente activador) que acelera la polimerización por radicales actuando sobre el complejo de rutenio. Usando un ácido de Lewis, la retirada del complejo de rutenio puede ser realizada más eficazmente, mientras que usando una amina, el contenido de metal total del polímero producto puede ser reducido, dado que la amina en sí no contiene metal.

No hay restricciones particulares sobre los tipos de ácidos de Lewis que se pueden usar, y los ejemplos adecuados incluyen los compuestos representados por las fórmulas (1) y (2) mostradas a continuación.

[Fórmula 2]



35 [Fórmula 3]



40 En las fórmulas anteriores, M_1 representa un elemento del grupo 3 de la tabla periódica tal como Sc o Y, o un elemento del grupo 13 de la tabla periódica tal como B, Al, Ga o In. De estos, M_1 es preferiblemente Sc, B o Al, y es incluso más preferiblemente Sc o Al. M_2 representa un elemento del grupo 4 de la tabla periódica tal como Ti, Zr o Hf, o un elemento del grupo 14 de la tabla periódica tal como Si, S o Pb. De estos, M_2 es preferiblemente Ti, Zr o Sn.

R_{30} a R_{33} representan cada uno, independientemente, un átomo de halógeno, grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo arilo, grupo aralquilo, grupo alcoxi, grupo cicloalquilo, grupo arilo o grupo aralquilo. Los ejemplos de grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos arilo y grupos aralquilo adecuados para R_{30} a R_{33} incluyen los mismos grupos que los ilustrados anteriormente como ejemplos específicos de R_{20} a R_{22} .

45 Los ejemplos de átomos de halógeno adecuados para R_{30} a R_{33} incluyen un átomo de flúor, cloro o bromo. Los

- ejemplos de grupos alcoxi adecuados incluyen un grupo etoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo s-butoxi o grupo t-butoxi. Los ejemplos de grupos cicloalquiloxi adecuados incluyen grupos cicloalquiloxi C4 a C12, y preferiblemente grupos cicloalquiloxi C4 a C8, que incluyen un grupo ciclopentiloxi, grupo ciclohexiloxi o grupo ciclooctiloxi. Los ejemplos de grupos ariloxi adecuados incluyen grupos ariloxi C6 a C13 tales como un grupo fenoxi.
- 5 Los ejemplos de grupos aralquiloxi adecuados incluyen grupos aralquiloxi C7 a C14 tales como un grupo benciloxi o grupo fenetiloxi.
- Los grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos cicloalquiloxi, grupos ariloxi o grupos aralquiloxi de R₃₀ a R₃₃ también pueden incluir un sustituyente. Por ejemplo, el grupo ariloxi puede contener uno o más grupos alquilo C1 a C5 en el anillo aromático. Los ejemplos específicos incluyen un grupo 2-
- 10 metilfenoxi, grupo 3-metilfenoxi, grupo 4-metilfenoxi, grupo 2-etilfenoxi, grupo 3-etilfenoxi, grupo 4-etilfenoxi, grupo 2,6-dimetilfenoxi, grupo 2,6-dietilfenoxi, grupo 2,6-diisopropilfenoxi, grupo 2,6-di-n-butilfenoxi, o grupo 2,6-di-t-butilfenoxi. De las diversas posibilidades, los grupos R₃₀ a R₃₃ son preferiblemente átomos de halógeno o grupos alcoxi.
- Los ejemplos específicos de los compuestos representados por la fórmula (1) anterior incluyen ácidos de Lewis con base de aluminio, que incluyen alcóxidos C1 a C4 o arilóxidos de aluminio tales como trietóxido de aluminio, triisopropóxido de aluminio, tri-s-butóxido de aluminio, tri-t-butóxido de aluminio y trifenóxido de aluminio; alcóxidos de aluminio tales como bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de metilaluminio, bis(2,6-di-t-butilfenóxido) de etilaluminio, y bis(2,6-
- 15 di-t-butil-4-metilfenóxido) de metilaluminio; y haluros de aluminio, que incluyen trihaluros de aluminio tales como tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio y triyoduro de aluminio; y ácidos de Lewis con base de escandio, que incluyen alcóxidos de escandio tales como triisopropóxido de escandio, y haluros de escandio tales como tricloruro de escandio, tribromuro de escandio y triyoduro de escandio.
- Los ejemplos específicos de los compuestos representados por la fórmula (2) anterior incluyen ácidos de Lewis con base de titanio, que incluyen alcóxidos de titanio tales como tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio, tetra-t-butóxido de titanio, tetrafenóxido
- 25 de titanio, triisopropóxido de clorotitanio, diisopropóxido de diclorotitanio, e isopropóxido de triclorotitanio; y haluros de titanio tales como tetracloruro de titanio, tetrabromuro de titanio y tetrayoduro de titanio;
- ácidos de Lewis con base de circonio, que incluyen alcóxidos de circonio tales como tetraetóxido de circonio, tetra-n-propóxido de circonio, tetraisopropóxido de circonio, tetra-n-butóxido de circonio y tetra-t-butóxido de circonio, y haluros de circonio tales como tetracloruro de circonio, tetrabromuro de circonio y tetrayoduro de circonio; y ácidos
- 30 de Lewis con base de estaño que incluyen alcóxidos de estaño tales como tetraisopropóxido de estaño, y haluros de estaño tales como tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño y tetrayoduro de estaño.
- De estos, se prefieren los compuestos de Al, Sc, Ti, Zr y Sn como ácido de Lewis, y son particularmente deseables alcóxidos metálicos de estos metales. Los ejemplos específicos de compuestos preferidos incluyen alcóxidos de
- 35 aluminio tales como trietóxido de aluminio, triisopropóxido de aluminio, tri-s-butóxido de aluminio y tri-t-butóxido de aluminio; alcóxidos de escandio tales como triisopropóxido de escandio; alcóxidos de titanio tales como tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio, tetra-t-butóxido de titanio y tetrafenóxido de titanio; alcóxidos de circonio tales como tetraisopropóxido de circonio; y alcóxidos de estaño tales como tetraisopropóxido de estaño. Estos ácidos de Lewis se pueden usar o bien solos o bien en combinaciones de dos o más compuestos diferentes.
- 40 No hay restricciones particulares sobre los tipos de aminas que se pueden usar, aunque se prefieren aminas secundarias y aminas terciarias, y las aminas terciarias son particularmente deseables, ya que dan una tasa de retirada más alta para el complejo de rutenio.
- Los ejemplos específicos de aminas secundarias adecuadas incluyen dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, pirrolidina, piperidina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, piperazina y morfolina.
- 45 Los ejemplos específicos de aminas terciarias adecuadas incluyen trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, diisopropilamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.
- En la presente invención, también se puede usar como la amina un compuesto que contiene al menos dos porciones seleccionadas de entre una porción de amina primaria, una porción de amina secundaria y una porción de amina
- 50 terciaria dentro de cada molécula. Los ejemplos específicos de tales compuestos incluyen dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y 4-(2-aminoetil)piperidina. Estas aminas se pueden usar o bien solas o bien en combinaciones de dos o más compuestos diferentes.
- La cantidad combinada del ácido de Lewis y/o la amina está típicamente dentro de un intervalo de 0,1 a 20 moles, y preferiblemente de 0,2 a 10 moles, por 1 mol del complejo de rutenio.
- 55 No hay restricciones particulares sobre el método de polimerización, y los métodos adecuados incluyen métodos convencionales tales como polimerización en masa, polimerización en disolución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión, aunque la polimerización en disolución es particularmente deseable. No hay

- restricciones particulares sobre el disolvente orgánico usado, y los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos alifáticos tales como hexano y octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y ciclopentano; cetonas tales como acetona, metiletilcetona y ciclohexanona; éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; amidas tales como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida; sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido; alcoholes tales como metanol y etanol; y derivados de alcoholes polihidroxilados tales como éter monometílico de etilenglicol y acetato de éter monometílico de etilenglicol. Estos disolventes se pueden usar o bien solos o bien en combinaciones de dos o más disolventes diferentes. Además, en los casos donde se realiza una polimerización de bloques intermitente, se puede usar un disolvente diferente para cada reacción de polimerización.
- 10 La temperatura de polimerización está típicamente dentro de un intervalo desde la temperatura ambiente hasta 200°C, y es preferiblemente de 40 a 150°C. Además, aunque el tiempo de reacción varía dependiendo de la escala de la reacción, un tiempo de reacción típico está dentro de un intervalo de 0,5 a 100 horas. La detención de la reacción de polimerización se puede conseguir disminuyendo la temperatura del sistema de reacción.
- 15 Después de completarse la reacción de polimerización, el polímero diana puede ser aislado usando un método de separación y purificación convencional tal como purificación en columna, purificación a presión reducida o filtración o similares. Después del aislamiento, el polímero preferiblemente es redisoluelto y después reprecipitado a fin de obtener un polímero de pureza más alta. Además, el seguimiento del progreso de la reacción de polimerización, o la confirmación de que la reacción se ha completado, se puede realizar usando técnicas tales como cromatografía de gases, cromatografía líquida, cromatografía de permeación en gel, osmometría de membrana y NMR.
- 20 Lo que sigue es una descripción más detallada de la presente invención en base a una serie de ejemplos, aunque el alcance técnico de la presente invención no está limitado en modo alguno por estos ejemplos.

Ejemplos

[Ejemplo 1]

- 25 Se cargó un matraz con 10,0 g (100 mmol) de MMA (metacrilato de metilo, peso molecular fijado: 20.000), 0,20 g (1 mmol) de Al(Oi-Pr)₃, y 23,3 g de tolueno (concentración de monómero: 25% en peso), y la mezcla resultante se desgasificó. A esta disolución mixta se añadieron 0,24 g (0,25 mmol) de diclorotris(trifenilfosfina)rutenio, y se agitó la mezcla para generar una mezcla uniforme. Después se añadieron 0,098 g (0,5 mmol) de 2-bromoisobutirato de etilo como iniciador de reacción, y se inició una reacción de polimerización calentando a 80°C.
- 30 7 horas después del inicio de la reacción de polimerización, se añadieron 2 g de acetonitrilo desgasificado, y la mezcla resultante se agitó durante 1 hora. Después de aproximadamente 5 minutos, el color de la disolución de reacción cambió de marrón a un color amarillo turbio. Después de un enfriamiento de la disolución de reacción hasta 0°C, el precipitado se retiró por filtración. El filtrado se concentró, el disolvente se reemplazó por THF, y después se realizó una reprecipitación vertiendo una gran cantidad de metanol. Esta operación se repitió tres veces, y después el polímero resultante se secó a presión reducida a 60°C durante 5 horas. Se obtuvieron 5,5 g de cristales blancos (rendimiento aislado: 55%). El análisis por GPC reveló un polímero monodisperso para el que Mn = 15.600 y Mw/Mn = 1,19.

[Ejemplo Comparativo 1]

Se realizó la misma preparación que el ejemplo 1, pero no se añadió acetonitrilo.

[Ejemplo 2]

- 40 Se realizó la misma preparación que el ejemplo 1, pero el polímero se lavó 3 veces con 10 ml de agua antes de realizar el tratamiento de reprecipitación.

[Ejemplo Comparativo 2]

Se realizó la misma preparación que el ejemplo 2, pero no se añadió acetonitrilo.

[Ejemplo 3]

- 45 Se realizó la misma preparación que el ejemplo 1, pero se usó n-Bu₃N en lugar del Al(Oi-Pr)₃.

[Ejemplo Comparativo 3]

Se realizó la misma preparación que el ejemplo 3, pero no se añadió acetonitrilo.

[Ejemplo 4]

Se realizó la misma preparación que el ejemplo 1, pero se usó Ru(Cp*)Cl(PPh₃)₂ en lugar del RuCl₂(PPh₃)₃.

- 50 [Ejemplo Comparativo 4]

Se realizó la misma preparación que el ejemplo 4, pero no se añadió acetonitrilo.

[Ejemplo 5]

Se realizó la misma preparación que el ejemplo 1, pero se usó 3-hidroxipropionitrilo en lugar del acetonitrilo.

[Ejemplo 6]

- 5 Se cargó un matraz con 10,0 g (100 mmol) de MMA (metacrilato de metilo, peso molecular fijado: 20.000), 0,20 g (1 mmol) de Al(Oi-Pr)₃, 2 g de acetonitrilo, y 23,3 g de tolueno, y la mezcla resultante se desgasificó. A esta disolución mixta se añadieron 0,24 g (0,25 mmol) de diclorotris(trifenilfosfina)rutenio, y se agitó la mezcla para generar una mezcla uniforme. Después se añadieron 0,098 g (0,5 mmol) de 2-bromoisobutirato de etilo, y se inició una reacción de polimerización calentando a 80°C.
- 10 20 horas después del inicio de la reacción de polimerización, la disolución de reacción se enfrió hasta 0°C. El precipitado se retiró por filtración, y después de la concentración del filtrado y la sustitución del disolvente por THF, se realizó una reprecipitación vertiendo una gran cantidad de metanol. Esta operación se repitió tres veces, y después el polímero resultante se secó a presión reducida a 60°C durante 5 horas. Se obtuvieron 3,8 g de cristales blancos (rendimiento aislado: 38%). El análisis por GPC reveló un polímero monodisperso para el que Mn = 103.000 y Mw/Mn = 1,52.

[Evaluación y resultados]

- Para cada uno de los polímeros producidos en los ejemplos 1 a 6 mencionados anteriormente y los ejemplos comparativos 1 a 4, el contenido del complejo de rutenio se midió usando un espectrómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Además, para los polímeros donde se usó Al(Oi-Pr)₃ como acelerante de reacción, también se midió el contenido de Al dentro del polímero. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Ejemplo	Complejo	Acelerante de reacción	Compuesto de nitrilo	Operación de separación	ICP-AES (ppm)		Tasa de retirada (%)	
					Ru	Al	Ru	Al
Ejemplo 1	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	Al(Oi-Pr) ₃	AN	No se realizó	7	140	99,7	94,8
Ejemplo comparativo 1			ninguno		170	1200	92,6	60,2
Ejemplo 2	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	Al(Oi-Pr) ₃	AN	Se realizó	10	11	99,6	99,6
Ejemplo comparativo 2			ninguno		62	18	97,2	99,3
Ejemplo 3	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	n-Bu ₃ N	AN	No se realizó	22	---	99,1	---
Ejemplo comparativo 3			ninguno		110	---	95,6	---
Ejemplo 4	Ru(Cp*)Cl(PPh ₃) ₂	n-Bu ₃ N	AN	No se realizó	40	---	97,8	---
Ejemplo comparativo 4			ninguno		57	---	96,6	---
Ejemplo 5	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	Al(Oi-Pr) ₃	PN	Se realizó	11	5,8	99,5	99,8
Ejemplo 6	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	Al(Oi-Pr) ₃	AN	No se realizó	8	12	99,7	99,5

- En los ejemplos 1 a 3, donde se añadió acetonitrilo a un sistema de reacción que usó RuCl₂(PPh₃)₃ como complejo de rutenio, la proporción de rutenio residual fue extremadamente baja en cada caso, y el efecto de retirada fue notablemente superior a los correspondientes ejemplos comparativos 1 a 3. Además, en los sistemas de reacción donde se usó Al(Oi-Pr)₃ como acelerante de reacción, fue evidente que el tratamiento de lavado con agua pudo retirar casi todo el Al. Además, cuando se comparan los diferentes acelerantes de reacción, fue claro que aunque el complejo de rutenio pudo ser retirado eficazmente en ambos casos, los casos en los que se usó Al(Oi-Pr)₃ (un ácido

de Lewis) dieron una tasa de retirada de rutenio más alta.

Además, en el ejemplo 4, donde se añadió acetonitrilo a un sistema de reacción que usó $\text{Ru}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ como complejo de rutenio, el complejo de rutenio fue aún retirado, aunque la tasa de retirada no fue tan alta como la observada en los ejemplos 1 a 3 que usaron $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ como complejo de rutenio.

- 5 En el ejemplo 5, donde se usó 3-hidroxipropionitrilo en lugar del acetonitrilo usado en el ejemplo 1, el complejo de rutenio fue aún retirado satisfactoriamente.

Además, en el ejemplo 6, donde se añadió el acetonitrilo desde el punto de inicio de la polimerización, el complejo de rutenio fue aún retirado satisfactoriamente.

Aplicabilidad industrial

- 10 Según la presente invención, se pueden retirar fácilmente y eficazmente complejos de rutenio de un polímero o una disolución de polimerización obtenida después de la recuperación de un polímero, y además, también se puede obtener un polímero purificado del que han sido retirados satisfactoriamente los complejos de rutenio.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para retirar rutenio metálico incorporado dentro de un complejo de rutenio de un sistema de polimerización, que comprende: añadir un compuesto de nitrilo que es capaz de coordinarse con el rutenio por medio de una sustitución de un ligando de dicho complejo de rutenio, precipitando de este modo otro complejo de rutenio en el que un ligando ha sido sustituido.
2. Un método para retirar rutenio metálico según la reivindicación 1, en donde dicho sistema de polimerización es un sistema de polimerización viva por radicales.
3. Un método para retirar rutenio metálico según la reivindicación 2, en donde se usa una amina terciaria como acelerante de reacción para dicha polimerización viva por radicales.
- 10 4. Un método para retirar rutenio metálico según la reivindicación 1, en donde dicho complejo de rutenio es diclorotris(trifenilfosfina)rutenio.
5. Un método para producir un polímero, en donde se usa un método para retirar rutenio metálico según una cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 4 para retirar el metal y purificar dicho polímero.