

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 985**

51 Int. Cl.:

B01J 13/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2007** **E 07712744 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015** **EP 1993721**

54 Título: **Sistema catalizador-ligando microencapsulado**

30 Prioridad:

22.02.2006 GB 0603501

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

09.02.2016

73 Titular/es:

**REAXA LIMITED (100.0%)
Biohub, Alderley Park
Alderley Edge, Cheshire SK10 4TG, GB**

72 Inventor/es:

**PEARS, DAVID, ALAN;
TREACHER, KEVIN, EDWARD y
NISAR, MOHAMMED**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 558 985 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

Sistema catalizador-ligando microencapsulado

5 Campo de la invención

Esta invención se relaciona con sistemas catalizadores, en particular con sistemas catalizadores microencapsulados y con los procesos para su preparación.

10 Antecedentes de la invención

15 WO 03/006151 describe sistemas catalizadores microencapsulados y métodos para su producción. Particularmente, esta publicación describe catalizadores encapsulados a base de paladio que encuentran uso en reacciones de acoplamiento. Estos sistemas a base de paladio se derivan más frecuentemente por microencapsulación de acetato de paladio.

20 WO 2005/016510 describe un proceso en el cual un catalizador metálico se microencapsula en presencia de un ligando. Esta publicación describe que el uso de un ligando puede reducir la lixiviación del catalizador durante el proceso de encapsulación.

20 Resumen de la invención

25 La presente invención se basa en un descubrimiento de que la lixiviación de un catalizador de un sistema catalizador-ligando microencapsulado durante el uso puede reducirse con el uso de un ligando polimérico. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que los ligandos poliméricos se unen firmemente dentro de la matriz de polímero de la microcápsula, lo que retiene de este modo el catalizador dentro de la microcápsula. Esta unión puede surgir a través de interacciones estéricas (tales como el entrelazamiento de cadena o tasas de difusión muy reducidas de moléculas más grandes) o a través de la unión química, tal como enlaces iónicos, electrostáticos o covalentes formados por polimerización con la envoltura de la microcápsula o un constituyente (por ejemplo, un monómero o prepolímero) de esta.

30 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un sistema de catalizador-ligando microencapsulado que comprende un catalizador de metal de transición y un ligando microencapsulado dentro de una envoltura de microcápsula de polímero permeable; en donde el ligando es un ligando polimérico; en donde la envoltura de la microcápsula de polímero permeable es una microcápsula de poliurea preparada a partir de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolieno; y en donde el ligando es obtenible mediante polimerización por radicales libres de un ligando de la fórmula (1):



en donde:

45 R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterociclilo opcionalmente sustituido o uno o más de R^1 & R^2 , R^1 & R^3 , R^2 & R^3 que opcionalmente se unen de una manera tal como para formar un(unos) anillo(s) opcionalmente sustituido(s); y al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 comprende un grupo polimerizable mediante polimerización por radicales libres.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un sistema de catalizador-ligando microencapsulado de cualquier reivindicación precedente, que comprende:

50 (i) formar una envoltura de la microcápsula de poliurea por polimerización interfacial de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolieno en presencia de un catalizador de metal de transición y un ligando;

(ii) formar una envoltura de la microcápsula de poliurea por polimerización interfacial de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolieno en presencia de un catalizador de metal de transición y tratar la envoltura de la microcápsula con un ligando; o

55 (iii) formar una envoltura de la microcápsula de poliurea por polimerización interfacial de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolieno en presencia de un ligando y tratar la envoltura de la microcápsula con una solución del catalizador de metal de transición;

60 en donde el ligando es un ligando polimerizable y el proceso comprende además polimerizar el ligando después de la formación de la envoltura de la microcápsula, mediante polimerización por radicales libres; en donde el ligando es un ligando de la fórmula (1):



en donde:

R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterociclilo opcionalmente sustituido o uno o más de R^1 & R^2 , R^1 & R^3 , R^2 & R^3 que opcionalmente se unen de una manera tal como para formar un(unos) anillo(s) opcionalmente sustituido(s); y

5 al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 comprende un grupo polimerizable mediante polimerización por radicales libres.

Descripción de varias modalidades

Ligando

10

Los sistemas de catalizador-ligando microencapsulados de la invención comprenden un ligando polimérico. Dichos sistemas pueden obtenerse a través de un proceso que implica la polimerización de un ligando polimerizable, es decir, un ligando que es capaz de experimentar polimerización.

15 Los sistemas catalizadores de la invención comprenden ligandos poliméricos obtenibles mediante polimerización por radicales libres de un ligando de la fórmula (1):



20 en donde:

25 R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido donde uno o más átomos de carbono en el grupo se sustituyen por un átomo de azufre, oxígeno o nitrógeno, o un grupo heterociclilo opcionalmente sustituido o uno o más de R^1 & R^2 , R^1 & R^3 , R^2 & R^3 que opcionalmente se unen de una manera tal como para formar un(unos) anillo(s) opcionalmente sustituido(s); y

al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 comprende un grupo polimerizable.

30 Los grupos hidrocarbilo que pueden representarse por R^{1-3} incluyen independientemente grupos alquilo, alqueno y arilo, y cualquier combinación de estos, tal como aralquilo y alcarilo, por ejemplo grupos bencilo.

35 Los grupos alquilo que pueden representarse por R^{1-3} incluyen grupos alquilo lineales y ramificados que comprenden hasta 20 átomos de carbono, particularmente de 1 a 7 átomos de carbono y más particularmente de 1 a 5 átomos de carbono. Cuando los grupos alquilo están ramificados, los grupos frecuentemente comprenden hasta 10 átomos de carbono de cadena ramificada, particularmente hasta 4 átomos de cadena ramificada. En ciertas modalidades, el grupo alquilo puede ser cíclico, que comprende comúnmente de 3 a 10 átomos de carbono en el anillo más grande y que presenta, opcionalmente, uno o más anillos de puente. Los ejemplos de grupos alquilo que pueden representarse por R^{1-3} incluyen grupos metilo, etilo, propilo, 2-propilo, butilo, 2-butilo, t-butilo y ciclohexilo.

40

Los grupos alqueno que pueden representarse por R^{1-3} incluyen grupos alqueno C_{2-20} , particularmente C_{2-6} . Pueden estar presentes uno o más dobles enlaces carbono-carbono. El grupo alqueno puede portar uno o más sustituyentes, particularmente sustituyentes fenilo. Los ejemplos de grupos alqueno incluyen grupos vinilo, alilo, estirilo e indenilo.

45 Los grupos arilo que pueden representarse por R^{1-3} pueden contener 1 anillo o 2 o más anillos condensados que pueden incluir cicloalquilo, arilo o heterocíclicos. Ejemplos de grupos arilo que pueden representarse por R^{1-3} incluyen grupos fenilo, tolilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, trifluorometilfenilo, anisilo, naftilo y ferrocenilo.

50 Los grupos heterocíclicos que pueden representarse por R^{1-3} incluyen independientemente sistemas de anillos aromáticos, saturados y parcialmente insaturados y pueden constituir 1 anillo o 2 o más anillos condensados que pueden incluir anillos de cicloalquilo, arilo o heterocíclicos. El grupo heterocíclico contendrá al menos un anillo heterocíclico, el mayor de los cuales comprenderá normalmente de 3 a 7 átomos en el anillo en el que al menos un átomo es carbono y al menos un átomo es cualquiera de N, O, S o P. Ejemplos de grupos heterocíclicos que pueden representarse por R^{1-3} incluyen grupos piridilo, pirimidilo, pirrolilo, tiofenilo, furanilo, indolilo, quinolilo, isoquinolilo, imidazolilo y triazolilo.

60 Cualquiera de R^{1-3} puede comprender además uno o más de otros sustituyentes. En este caso, uno o más de otros sustituyentes normalmente deben seleccionarse para no afectar negativamente la actividad del catalizador o la capacidad del grupo de experimentar polimerización. Los ejemplos de sustituyentes opcionales adecuados incluyen grupos halógeno, ciano, nitro, hidroxilo, amino, tiol, acilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo perhalogenado, heterociclilo, hidrocarbilo, mono- o di-hidrocarbiloamino, hidrocarbilo, ésteres, carboxilato, carbonatos, amidas, sulfonato, sulfonilo y sulfonamido, en donde los grupos hidrocarbilo son como se definen para R^1 anteriormente. Uno o más sustituyentes pueden estar presentes, e incluye cuando cualquiera de R^1 , R^2 o R^3 es un grupo hidrocarbilo perhalogenado. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo perhalogenados que pueden representarse por R^{1-3} incluyen $-CF_3$ y $-C_2F_5$ y pentafluorofenilo.

65

Cuando cualquiera de R^1 y R^2 , R^1 y R^3 , y R^2 y R^3 se unen de una manera tal que, cuando se toman juntos con el átomo de fósforo al que están unidos, se forma un anillo, en este caso, el anillo es frecuentemente anillos de 5, 6 o 7 miembros.

5

El ligando es capaz de experimentar polimerización por radicales libres. El término "radical libre" como se usa en la presente descripción incluye la referencia a una especie atómica o molecular que contiene un electrón no apareado. Así, el ligando comprende uno o más átomos o grupos que son susceptibles a la polimerización por radicales libres. De particular mención son los ligandos orgánicos que comprenden uno o más de dichos átomos o grupos. Con respecto a la fórmula (1), al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 comprende un grupo que es capaz de experimentar polimerización por radicales libres.

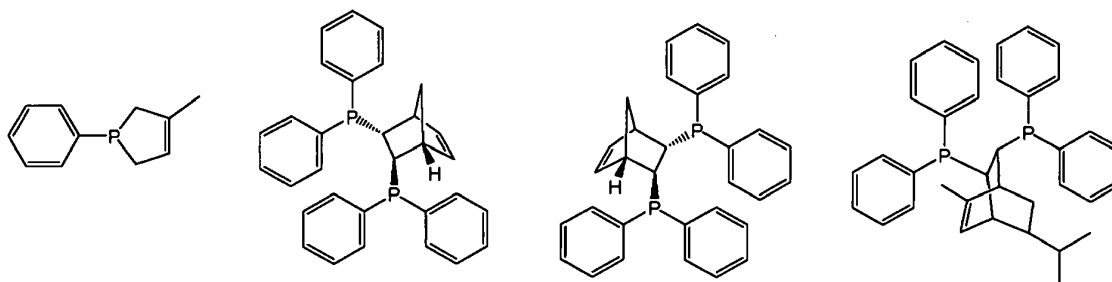
10

Como ejemplo, el ligando puede comprender uno o más grupos seleccionados de grupos alquenoil opcionalmente sustituidos, por ejemplo, vinilo, vinilideno, alilo, butadienilo, isoprenilo, acrilato, metacrilato, carboxilatos de vinilo y éteres de vinilo; tioles alifáticos o aromáticos (tiofenoles); e hidruros de estaño. Así, cuando el ligando polimerizable es un ligando de la fórmula (1), al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 pueden comprender uno de estos grupos. Particularmente preferidos son los ligandos, por ejemplo, los de la Fórmula (1), que comprenden uno o más grupos estirilo, vinilo o alilo.

15

De particular mención son ligandos basados en fósforo de la Fórmula (1) que incluyen (4-estiril)difenilfosfina, di-(4-estiril)fenilfosfina, tri-4-estirilfosfina, e isómeros 2-estirilo y 3-estirilo correspondientes de estos, (4-estiril)di-2-tolilfosfina, di-(4-estiril)-2-tolilfosfina, (4-estiril)di-2-tolilfosfina, di-(4-estiril)-2-tolilfosfina e isómeros 2-estirilo y 3-estirilo correspondientes de estos, alildifenilfosfina, dialildifenilfosfina, trialilfosfina, alildibutilfosfina, vinildifenilfosfina, divinildifenilfosfina, trivinilfosfina, o uno de los siguientes ligandos:

25



30

35

La polimerización del ligando puede realizarse mediante el uso de un proceso de polimerización por radicales libres en el que se pone en contacto un ligando que es capaz de experimentar polimerización por radicales libres con un iniciador de radicales libres. "Iniciación de radicales libres" se refiere a cualquier método de generación de radicales libres.

40

La polimerización por radicales libres puede realizarse por cualquier número de métodos conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos de métodos de iniciación de radicales incluyen la activación térmica, donde un grupo funcional puede producir espontáneamente un radical libre o un par de radicales libres únicamente bajo la influencia del calor; activación fotolítica, donde un grupo funcional puede producir espontáneamente un radical libre o un par de radicales libres únicamente bajo la influencia de la radiación electromagnética; y la activación mediante el uso de un compuesto químico o una combinación de compuestos químicos que proporcionan una fuente de radicales libres al aplicar ciertas condiciones, por ejemplo calor o radiación electromagnética. Usualmente un compuesto químico o una combinación de compuestos químicos que proporcionan una fuente de radicales libres al aplicar ciertas condiciones, por ejemplo calor (conocido como iniciadores térmicos) o radiación electromagnética (conocido como fotoiniciadores), se emplea como la fuente de radicales libres.

50

La activación térmica puede producir radicales a partir de compuestos con enlaces relativamente débiles, tal como los grupos polimerizables de tipo vinilo. Se conoce, por ejemplo, que el calentamiento de estireno puro (es decir, que no contiene inhibidores de radicales) produce radicales libres por escisión homolítica térmica de la unión π - π , que después sirven para iniciar la polimerización del estireno, que finalmente resulta en un gel.

55

Los iniciadores térmicos útiles incluyen iniciadores azo, de peróxido, persulfato, y redox.

60

Iniciadores azo adecuados incluyen 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (VAZO™ 52); 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (VAZO™ 64); 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo (VAZO™ 67); y (1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo) (VAZO™ 88), todos disponibles de DuPont Chemicals, y 2,2'-azobis(metil isobutirato) (V-601) y 2,2'-azobis(2-amidinopropano)diclorhidrato (V-50™) disponible de Wako Chemicals. Además es adecuado el 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), anteriormente disponible de DuPont Chemicals como VAZO™ 33.

65

Los iniciadores de peróxido adecuados incluyen peróxidos de diacilo, peroxidocarbonatos, monoperoxidocarbonatos, peroxicetales, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos. Los ejemplos incluyen peróxido de benzoílo,

peróxido de acetilo, peróxido de lauroilo, peróxido de decanoilo, peroxidicarbonato de diacetilo, di(4-t-butilciclohexil) peroxidicarbonato (PERKADOX™ 16S, disponible de AKZO Chemicals), di(2-etilhexilo) peroxidicarbonato, t-butilo peroxibenzoato, t-butilo peroxipivalato (LUPERSOL™ 1, disponible de Atochem), t-butilo peroxi-2-etilhexanoato (TRIGONOX™ 21-C50, disponible de Akzo Chemicals, Inc.), y peróxido de dicumilo.

5

Los iniciadores de persulfato adecuados incluyen persulfato potásico, persulfato sódico, y persulfato amónico.

10

Los iniciadores redox adecuados (reducción-oxidación) incluyen combinaciones de los iniciadores de persulfato anteriores con agentes reductores tales como metabisulfito de sodio y bisulfito de sodio; sistemas basados en peróxidos orgánicos y aminas terciarias (por ejemplo, peróxido de benzoilo, más dimetilnilina); y sistemas basados en hidroperóxidos orgánicos o peróxido de hidrógeno y metales de transición, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno, más naftenato de cobalto.

15

Los fotoiniciadores útiles incluyen aquellos que son capaces de ser activados por la radiación UV, por ejemplo, a longitudes de onda de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 450 nm, por ejemplo, a aproximadamente 351 nm. Los fotoiniciadores útiles incluyen, por ejemplo éteres de benzoína tales como éter metílico de benzoína y éter isopropílico de benzoína, éteres de benzoína sustituidos, óxido de arilfospina, acetofenonas sustituidas tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, y alfa-cetoles sustituidos (alfa-hidroxicetonas). Ejemplos de fotoiniciadores comercialmente disponibles incluyen Irgacure™ 819 y Darocur™ 1173 (disponibles de Ciba-Geigy Corp.), Lucern TPO™ (disponible de BASF) e Irgacure™ 651, (2,2-dimetoxi-1,2-difenil-1-etanona, disponible de Ciba-Geigy corporation).

20

De particular mención como sistemas iniciadores de radicales libres son los compuestos azo y mezclas de estos.

25

Un proceso de la presente invención puede llevarse a cabo mediante el uso de un iniciador de radicales libres, que puede incluirse en la composición del proceso de encapsulación. En este caso, el iniciador de radicales libres se añade preferentemente a la fase orgánica del proceso de encapsulación. El iniciador de radicales libres puede usarse en una relación en peso con el ligando que comprende un grupo funcional susceptible al ataque de iniciación de radicales libres de entre 10/1 y 1/10000, preferentemente entre 1/2 y 1/5000, más preferentemente entre 1/10 y 1/2000 y muy preferentemente entre 1/20 y 1/1000.

30

El ligando puede ser capaz de copolimerizar con la envoltura de la microcápsula o un constituyente (por ejemplo, un monómero o prepolímero) de este. Los métodos de polimerización adecuados serán evidentes para los expertos en la técnica. Por ejemplo, en el caso de un prepolímero que comprende un poliisocianato (por ejemplo, un diisocianato), un ligando que es capaz de reaccionar con el poliisocianato puede ponerse en contacto con el poliisocianato, lo que resulta en una composición en la que el ligando se une covalentemente al prepolímero. La polimerización subsiguiente del material de la microcápsula resulta en una microcápsula que comprende un ligando que está unido covalentemente a la envoltura de la microcápsula. Con respecto a la fórmula (1), al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 puede ser capaz de experimentar polimerización con el material de la microcápsula.

35

40

El ligando puede comprender un grupo que es capaz de reaccionar con un compuesto de isocianato. Tales grupos incluyen grupos nucleofílicos, por ejemplo grupos hidroxilo, amino y mercapto. Así, cuando el ligando polimerizable es un ligando de la fórmula (1), al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 pueden comprender uno de estos grupos. El ligando puede comprender una pluralidad de porciones que son capaces de experimentar polimerización. Así, el ligando puede ser capaz de experimentar polimerización por radicales libres y puede además unirse con la envoltura de la microcápsula o un constituyente (por ejemplo, un monómero o prepolímero) de esta. Por ejemplo, un ligando puede comprender un grupo que es capaz de experimentar polimerización por radicales libres (tal como un grupo vinilo) y un grupo que comprende una porción de metileno activo (por ejemplo, un grupo seleccionado de los grupos β -dicetonas, β -cetoésteres, β -cetoamidas, ácido β -dicarboxílico, arilo y heteroarilo). Los ejemplos de tales ligandos incluyen metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de acetoacetoxietilo, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y 1-alilimidazol.

45

50

El ligando puede comprender una pluralidad de grupos que son capaces de polimerizar con la envoltura de la microcápsula o un constituyente de esta, ejemplos de tales ligandos que incluyen ligandos acetoacetoxietil sustituidos con uno o más de hidroxilo, amino y mercapto; tales ligandos pueden polimerizar con el material de la microcápsula a través de cualquier funcionalidad ceto o hidroxilo, amino o mercapto.

55

Catalizador

60

El término "catalizador de metal de transición" como se usa en la presente descripción incluye referencia a (a) el propio metal de transición, normalmente en forma finamente dividida o coloidal; (b) un complejo de un metal de transición; o (c) un compuesto que contiene un metal de transición. Si se desea un precursor para el catalizador puede ser microencapsulado dentro de la envoltura de la microcápsula de polímero y posteriormente se convierte en el catalizador, por ejemplo, por calentamiento. El término "catalizador" como se usa en la presente descripción incluye así además un precursor del catalizador.

65

Los metales de transición en los que se basa un catalizador para uso en la invención pueden incluir platino, paladio, osmio, rutenio, rodio, iridio, renio, escandio, cerio, samario, itrio, iterbio, lutecio, cobalto, titanio, cromo, cobre, hierro,

níquel, manganeso, estaño, mercurio, plata, oro, cinc, vanadio, tungsteno y molibdeno. Los catalizadores particulares para uso en los que pueden basarse en la presente invención incluyen osmio, rutenio, rodio, platino, titanio, níquel, vanadio y cromo, y especialmente paladio. Los catalizadores sensibles al aire pueden manipularse mediante el uso de técnicas convencionales para excluir el aire.

5

El paladio en una variedad de formas puede microencapsularse de acuerdo con la presente invención y es útil como un catalizador para una amplia variedad de reacciones.

10

Preferentemente, el paladio se usa directamente en la forma de una forma soluble en disolvente orgánico y más preferentemente es acetato de paladio. Así, por ejemplo, el acetato de paladio puede estar suspendido o más preferentemente disuelto en un disolvente adecuado tal como un disolvente de hidrocarburo o un disolvente hidrocarburo clorado y la solución resultante puede microencapsularse de acuerdo con la presente invención. El cloroformo es un disolvente preferido para su uso en la microencapsulación de acetato de paladio.

15

De acuerdo con fuentes de la literatura el acetato de paladio se descompone en el metal bajo la acción del calor. Los catalizadores de la presente invención derivados de acetato de paladio han demostrado ser efectivos, aunque no se sabe actualmente si el paladio está presente en la forma del metal o permanece como acetato de paladio.

20

Se entiende que uno o más ligandos y/o uno o más catalizadores pueden emplearse en el proceso de la presente invención. Cuando se emplean múltiples ligandos y/o múltiples catalizadores, cada uno independientemente, puede seleccionarse para la capacidad de mejorar o catalizar los mismos o similares tipos de reacción, o para la capacidad de mejorar o catalizar diferentes tipos de reacción.

25

Preparación de las microcapsulas

Un sistema catalizador-ligando microencapsulado de la invención se prepara usualmente por un proceso de polimerización interfacial. Los procesos de polimerización interfacial se describen, por ejemplo, en WO 03/006151.

30

Existen varios tipos de técnicas de polimerización interfacial, pero todas implican la reacción en la interfase de una fase dispersa y una fase continua en un sistema de emulsión. Típicamente, la fase dispersa es una fase oleosa y la fase continua es una fase acuosa pero las reacciones de polimerización interfacial en la interfase de una fase oleosa continua y una fase acuosa discontinua también son posibles. Así, por ejemplo un aceite o fase orgánica se dispersa en una fase acuosa continua que comprende agua y un agente tensoactivo. La fase orgánica se dispersa en forma de gotas discretas por toda la fase acuosa por medio de emulsificación, con una interfase entre las gotitas de la fase orgánica discontinua y la solución de fase acuosa continua circundante que se forma. La polimerización en esta interfase forma la envoltura de la microcápsula que rodea las gotitas de la fase dispersa.

35

40

En un tipo de proceso de microencapsulación de polimerización por condensación interfacial, los monómeros contenidos en la fase oleosa y acuosa, respectivamente, se unen en la interfase aceite/agua donde reaccionan por condensación para formar la pared de la microcápsula. En otro tipo de reacción de polimerización, la reacción de polimerización por condensación interfacial *in situ* todos los monómeros que forman la pared están contenidos en la fase oleosa. En la condensación *in situ* de los materiales que forman la pared y el curado de los polímeros en la interfase fase orgánica-acuosa puede iniciarse por calentamiento de la emulsión a una temperatura de entre aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C y, opcionalmente, mediante ajuste del pH. El calentamiento se produce durante un período de tiempo suficiente para permitir la terminación sustancial de la condensación *in situ* de los prepolímeros para convertir las gotitas orgánicas en cápsulas que consisten en envolturas de polímero permeables sólidas que atrapan los materiales del núcleo orgánico.

45

50

Un tipo de microcápsula preparada por condensación *in situ* y que se encuentra en la técnica se ejemplifica en la patente de los Estados Unidos núm. 4,285,720 es una microcápsula de poliurea que implica el uso de al menos un poliisocianato tal como polifenilenoisocianato de polimetileno (PMPPI) y/o diisocianato de tolieno (TDI) material formador de pared. En la creación de microcápsulas de poliurea, la reacción de formación de pared se inicia generalmente mediante calentamiento de la emulsión a una temperatura elevada momento en el que una proporción de los grupos isocianato se hidrolizan en la interfase para formar aminas, que a su vez reaccionan con grupos isocianato sin hidrolizar para formar la pared de la microcápsula de poliurea. Durante la hidrólisis del monómero de isocianato, se libera dióxido de carbono. No se requiere la adición de ningún otro reactivo una vez que se establece la dispersión de gotitas de la fase orgánica dentro de una fase líquida continua, es decir, la fase acuosa, se ha logrado. Después de eso, y preferentemente con agitación moderada de la dispersión, la formación de la microcápsula de poliurea puede provocarse por calentamiento de la fase líquida continua o mediante la introducción de un catalizador de polimerización tal como un alquilo de estaño o una amina terciaria capaz de aumentar la velocidad de hidrólisis de isocianato.

60

65

La cantidad de la fase orgánica puede variar de aproximadamente 1 % a aproximadamente 75 % en volumen de la fase acuosa presente en el recipiente de reacción. Una cantidad preferida de fase orgánica es de aproximadamente 10 por ciento a aproximadamente 50 por ciento en volumen. Los poliisocianatos orgánicos usados en este proceso incluyen los isocianatos mono y poli funcionales aromáticos y alifáticos. Los ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados y otros poliisocianatos incluyen los siguientes : diisocianato de 1-cloro-2,4-fenileno, diisocianato de m-fenileno (y su derivado

5 hidrogenado), diisocianato de p-fenileno (y su derivado hidrogenado), 4,4'-metilenbis (isocianato de fenilo), diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de tolileno (60 % 2,4-isómero, 40 % 2,6-isómero), diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, 4,4'-metilenbis (isocianato de 2-metilfenilo), diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, diisocianato de 2,2',5,5'-tetrametil-4,4'-bifenileno, 80 % 2, 4- y 20 % 2,6-isómero de diisocianato de tolileno, polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI), diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametilxilen y diisocianato de 1,5-naftileno, poliisocianatos alifáticos hidrófilos basados en diisocianato de hexametileno (por ejemplo, Bayhydur 3100, Bayhydur VP LS2319 y Bayhydur VP LS2336) y poliisocianatos alifáticos hidrófilos basados en diisocianato de isoforona (por ejemplo, Bayhydur VP LS2150/1).

10 Puede ser deseable usar combinaciones de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Los poliisocianatos particulares son polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI) y mezclas de polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI) con diisocianato de tolileno u otros isocianatos aromáticos o alifáticos difuncionales.

15 Un experto en la técnica será consciente de que los diversos métodos descritos previamente para producir microcápsulas de poliurea típicamente dejan grupos amina sin reaccionar (normalmente amina aromática) unidos a la matriz polimérica. En algunos casos, puede ser ventajoso convertir dichos grupos amina en una funcionalidad sustancialmente inerte. Se prefieren los métodos para la conversión de dichos grupos amina en grupos urea, amida o uretano por reacción posterior de las microcápsulas en un disolvente orgánico con un monoisocianato, cloruro de ácido o cloroformiato respectivamente.

20 Las técnicas de microencapsulación descritas anteriormente implican más comúnmente la microencapsulación de una fase oleosa dispersada dentro de una fase acuosa continua, y para tales sistemas el catalizador es adecuadamente capaz de ser suspendido dentro de la fase oleosa microencapsulada o más preferentemente es soluble en un disolvente orgánico inmiscible en agua adecuado para su uso como la fase dispersa en técnicas de microencapsulación. El alcance de la presente invención no está sin embargo limitado al uso de sistemas de microencapsulación aceite en agua y catalizadores solubles en agua pueden encapsularse a través de microencapsulación interfacial de sistemas de emulsión agua en aceite. Los catalizadores solubles en agua pueden además encapsularse a través de microencapsulación interfacial de sistemas de emulsión agua en aceite en agua.

25 El material formador de la pared de microcápsulas puede ser, por ejemplo, un monómero, oligómero o prepolímero y la polimerización del material puede tener lugar in situ por polimerización y/o curado del material formador de pared en la interfase. Como una alternativa, la polimerización puede tener lugar en la interfase por la unión de un primer material formador de la pared añadido a través de la fase continua y un segundo material formador de la pared en la fase discontinua.

30 El ligando puede encapsularse junto con el catalizador metálico como un componente de la fase orgánica. Así, el ligando, el catalizador metálico, el disolvente, el material de pared y uno o más de otros componentes opcionales (tal como un iniciador de radicales libres) pueden dispersarse como una sola fase orgánica dentro de la fase acuosa continua. Sin embargo, si cualquiera de los componentes son incompatibles entre sí, puede ser ventajoso dispersar todos los componentes por separado o en combinaciones en donde las condiciones de fase continua son tales que la polimerización de la microcápsula se retrasa hasta que los componentes orgánicos separados se han mezclado a través de difusión y coalescencia de partículas y división. Por ejemplo, el ligando puede disolverse en un disolvente orgánico y después dispersarse dentro de la fase acuosa lo mismo simultáneamente con los otros componentes orgánicos o después de la dispersión de la solución orgánica del catalizador metálico, material formador de pared y los componentes opcionales (por ejemplo, un iniciador de radicales libres). Particularmente, un ligando orgánico soluble puede disolverse junto con el catalizador metálico, los reaccionantes formadores de pared polimerizable, cualquier de los componentes opcionales (por ejemplo, un iniciador de radicales libres), que después se dispersa como una sola solución en la fase acuosa continua. El ligando puede ser polimerizado antes de, durante o después de la formación de la envoltura de la microcápsula. El ligando puede autopolimerizar o puede copolimerizar con la envoltura de la microcápsula o un constituyente (por ejemplo, un monómero o prepolímero) de esta.

Por lo tanto, un proceso de la invención puede comprender:

- 55 (a) disolver o dispersar el catalizador y el ligando en una primera fase,
 (b) dispersar la primera fase en una segunda fase continua para formar una emulsión,
 (c) hacer reaccionar uno o más de los materiales formadores de pared de microcápsula en la interfase entre la primera fase dispersa y la segunda fase continua para formar una envoltura de polímero de microcápsula que encapsula el núcleo de la primera fase dispersa, y opcionalmente
 (d) recuperar las microcápsulas a partir de la fase continua.

60 Preferentemente, la primera fase es una fase orgánica y la segunda fase continua es una fase acuosa. Adecuadamente, se usa un coloide protector (surfactante) para estabilizar la emulsión. Si se desea, las microcápsulas recuperadas pueden lavarse con un disolvente adecuado para extraer la primera fase, y particularmente el disolvente de la fase orgánica del núcleo y cualquier catalizador metálico débilmente unido o ligando. Un disolvente adecuado, usualmente agua, puede usarse además para eliminar el coloide protector o surfactante. Como se mencionó anteriormente, el ligando puede polimerizarse antes de, durante o después de la formación de la envoltura de la microcápsula. El ligando

puede autopolimerizar o puede copolimerizar con la envoltura de la microcápsula o un constituyente (por ejemplo, un monómero o prepolímero) de esta.

5 En algunas circunstancias, particularmente cuando el ligando es altamente reactivo o puede interferir con el proceso de polimerización interfacial, puede ser ventajoso introducir el ligando después de la polimerización interfacial. La envoltura de la microcápsula puede, por lo tanto, formarse por polimerización interfacial en presencia de un catalizador y tratarse con el ligando. El catalizador microencapsulado puede aislarse antes de un tratamiento posterior con el ligando. El tratamiento con el ligando puede hacerse con o sin la necesidad de hinchar la envoltura de la microcápsula de polímero. El ligando puede autopolimerizar o puede copolimerizar con la envoltura de la microcápsula o un constituyente (por ejemplo, un monómero o prepolímero) de esta. Típicamente, las microcápsulas se tratan con un ligando polimerizable, que se polimeriza posteriormente.

Un proceso de la invención puede por lo tanto comprender:

15 (a) disolver o dispersar el catalizador en una primera fase,
 (b) dispersar la primera fase en una segunda fase continua para formar una emulsión,
 (c) hacer reaccionar uno o más de los materiales formadores de pared de la microcápsula en la interfase entre la primera fase dispersa y la segunda fase continua para formar una envoltura de polímero de microcápsula que encapsula el núcleo de la primera fase dispersa, y
 20 (d) tratar las microcápsulas con el ligando.

Las microcápsulas pueden recuperarse de la fase continua en la etapa (c) antes del tratamiento con el ligando en la etapa (d). Las microcápsulas tratadas con ligando pueden aislarse y lavarse con disolvente. El ligando puede autopolimerizar o puede copolimerizar con la envoltura de la microcápsula o un constituyente (por ejemplo, un monómero o prepolímero) de esta. Típicamente, las microcápsulas se tratan con un ligando polimerizable, que se polimeriza posteriormente.

En algunas circunstancias, particularmente cuando el catalizador metálico es altamente reactivo o puede interferir con el proceso de polimerización interfacial, puede ser ventajoso introducir el catalizador metálico después de la formación de la microcápsula. Por lo tanto, un proceso de la invención puede comprender formar una envoltura de microcápsula mediante polimerización interfacial en presencia de un ligando y después tratar la envoltura de la microcápsula con una solución de catalizador. El ligando microencapsulado puede aislarse antes del tratamiento con el catalizador. El tratamiento con el catalizador metálico puede hacerse con o sin la necesidad de hinchar la envoltura de la microcápsula de polímero permeable. El ligando puede polimerizarse antes de, durante o después de la formación de la envoltura de la microcápsula. Típicamente, el ligando se polimeriza antes del tratamiento con la solución de catalizador, por ejemplo, antes o durante la formación de la envoltura de la microcápsula. El ligando puede autopolimerizar o puede copolimerizar con la envoltura de la microcápsula o un constituyente (por ejemplo, un monómero o prepolímero) de esta.

Un proceso de la invención puede por lo tanto comprender:

40 (a) disolver o dispersar el ligando en una primera fase,
 (b) dispersar la primera fase en una segunda fase, continua para formar una emulsión,
 (c) hacer reaccionar uno o más de los materiales formadores de pared de la microcápsula en la interfase entre la primera fase dispersa y la segunda fase continua para formar una envoltura de polímero de microcápsula que encapsula el núcleo de la primera fase dispersa, y
 45 (d) tratar las microcápsulas con una solución de un catalizador.

Las microcápsulas pueden recuperarse de la fase continua en la etapa (c) antes del tratamiento con el catalizador en la etapa (d). Las microcápsulas tratadas con catalizador pueden aislarse y lavarse con disolvente. Típicamente, el ligando se polimeriza antes del tratamiento con la solución de catalizador. El ligando puede autopolimerizar o puede copolimerizar con la envoltura de la microcápsula o un constituyente (por ejemplo, un monómero o prepolímero) de esta.

Con respecto a los procesos anteriores, de especial mención son aquellos en los que el ligando polimerizable está encapsulado junto con el catalizador metálico como un componente de la fase orgánica. Además de mención están los procesos en los que el ligando polimerizable se encapsula primero como un componente de la fase orgánica y después el catalizador metálico se absorbe posteriormente en el ligando polimérico encapsulado mediante la exposición del ligando atrapado a una solución del catalizador metálico. Además de mención están los procesos en los que el ligando polimerizable se absorbe posteriormente en el catalizador metálico microencapsulado mediante exposición del metal atrapado a una solución orgánica del ligando.

La relación molar del ligando con el catalizador metálico puede estar en el intervalo de 1/100 a 100/1, con mayor preferencia en el intervalo de 1/20 a 20/1, y con mayor preferencia en el intervalo de 1/10 a 10/1.

Los ligandos preferidos incluyen aquellos solubles en disolventes orgánicos y no sensibles al agua.

65 Preferentemente, la fase continua es agua. La cantidad de fase orgánica dispersa en la fase acuosa puede variar de 1

% a aproximadamente 75 % en volumen de la fase acuosa presente en el reactor. Preferentemente la cantidad de fase orgánica es aproximadamente 10 % a aproximadamente 50 % en volumen.

5 El % en peso del material que forma la pared en la fase orgánica (que puede incluir uno o más del ligando, catalizador y solvente) está en el intervalo de 5 a 95 %, con mayor preferencia 10 a 70 % y con la máxima preferencia 10 a 50 %.

El % en peso del solvente en la fase orgánica (que puede incluir uno o más del ligando, catalizador y material que forma la pared) está en el intervalo de 5 a 95 %, con mayor preferencia 15 a 90 % y con la máxima preferencia 40 a 80 %.

10 El nivel de carga del catalizador microencapsulado se puede variar. Los catalizadores microencapsulados con cargas de 0,01 mmol/g a 0,8 mmol/g son típicos, especialmente cuando la carga se basa en el contenido de metal. Se prefieren las cargas de 0,05 mmol/g a 0,6 mmol/g.

15 La microencapsulación del catalizador y el ligando tiene lugar de conformidad con técnicas bien conocidas en la técnica. Típicamente, el catalizador se disuelve o dispersa en una fase oleosa que se emulsiona en una fase acuosa continua para formar una emulsión que se estabiliza generalmente por un sistema surfactante adecuado. Una amplia variedad de surfactantes adecuados para formar y estabilizar tales emulsiones están disponibles comercialmente y pueden usarse ya sea como el único surfactante o en combinación. La emulsión puede formarse mediante mezcladores de baja o de alta cizalla convencionales o sistemas de homogeneización, en dependencia de los requisitos de tamaño de partícula.
 20 Una amplia variedad de técnicas de mezclado continuo pueden además utilizarse. Los mezcladores adecuados que se pueden emplear, particularmente, incluyen mezcladores dinámicos cuyos elementos de mezclado contienen partes móviles y mezcladores estáticos que utilizan elementos mezcladores sin partes móviles en el interior. Las combinaciones de los mezcladores (normalmente en serie) pueden ser ventajosas. Los ejemplos de los tipos de mezclador que se pueden emplear se discuten en la patente de Estados Unidos núm. 627132. Alternativamente, las emulsiones pueden formarse por métodos de emulsificación de membrana. Los ejemplos de métodos de emulsificación de membrana se revisan en Journal of Membrane Science 169 (2000) 107-117.

Los ejemplos típicos de surfactantes adecuados incluyen:

- 30 a) condensados de alquilo (por ejemplo, octilo, nonilo o poliarilo) fenoles con óxido de etileno y opcionalmente óxido de propileno y derivados aniónicos de estos tales como los sulfatos de éter correspondientes, éter carboxilatos y ésteres de fosfato;
 b) copolímeros de bloque de óxido de polietileno y óxido de polipropileno tales como la serie de surfactante disponible comercialmente bajo la marca comercial PLURONIC (PLURONIC es una marca registrada de BASF);
 35 c) surfactantes TWEEN, una serie de emulsionantes que comprenden una variedad de ésteres de sorbitán condensados con diversas proporciones molares de óxido de etileno;
 d) alcanoles condensados de C₈ a C₃₀ con de 2 a 80 proporciones molares de óxido de etileno y opcionalmente óxido de propileno; y
 40 e) alcoholes de polivinilo, que incluyen los productos carboxilados y sulfonados.

Además, el documento WO 01/94001 enseña que uno o más compuestos de modificación de la pared (denominados agentes modificadores de superficie) pueden, en virtud de la reacción con los materiales formadores de la pared, incorporarse dentro de la pared de la microcápsula para crear una superficie de microcápsula modificada con propiedades del surfactante y/o estabilizadoras del coloide incorporadas. El uso de tales compuestos de modificación puede permitir que el material formador de pared de fase orgánica se disperse más fácilmente en la fase acuosa, posiblemente, sin el uso de estabilizadores coloidales adicionales o surfactantes y/o con agitación reducida. Ejemplos de compuestos de modificación de la pared que pueden encontrar uso particular en la presente invención incluyen grupos aniónicos tales como sulfonato o carboxilato, grupos no iónicos tales como óxido de polietileno o grupos catiónicos tal como sales de amonio cuaternario.

50 Adicionalmente la fase acuosa puede contener otros aditivos que pueden actuar como auxiliares del proceso de dispersión o el proceso de reacción. Por ejemplo, pueden añadirse antiespumantes a la acumulación de espuma, especialmente la formación de espuma debido a la formación de gases.

55 Una amplia variedad de materiales adecuados para su uso como la fase oleosa se le ocurrirá a un experto en la técnica. Los ejemplos incluyen, fueloil diesel, isoparafina, disolventes aromáticos, particularmente bencenos sustituidos con alquilo tal como fracciones de xileno o propil benceno, y fracciones de naftaleno y alquil naftaleno mezcladas; aceite mineral, aceite blanco, aceite de ricino, aceite de girasol, keroseno, dialquil amidas de ácidos grasos, particularmente las dimetil amidas de ácidos grasos tales como ácido caprílico; hidrocarburos aromáticos y alifáticos clorados tales como 1,1,1-tricloroetano y clorobenceno, ésteres de derivados de glicol, tales como el acetato de n-butilo, etil, o metil éter de dietilenglicol, el acetato de metil éter de dipropilenglicol, cetonas tales como isoforona y trimetilciclohexanona (dihidroisoforona) y los productos de acetato tales como hexil, o heptil acetato. Los líquidos orgánicos convencionalmente preferidos para su uso en procesos de microencapsulación son xileno, fueloil diesel, isoparafinas y alquil bencenos sustituidos, aunque alguna variación en el disolvente puede ser deseable para lograr suficiente solubilidad del catalizador en la fase oleosa.

5 Ciertos catalizadores pueden catalizar la reacción de formación de pared durante la polimerización interfacial. Generalmente es posible modificar las condiciones de microencapsulación para tener esto en cuenta. Alguna interacción, acomplejamiento o cohesión entre el catalizador y la envoltura de polímero puede ser positivamente deseable, ya que puede impedir aglomeración de catalizadores coloidales finamente divididos.

10 En algunos casos, el catalizador y/o ligando que se encapsula puede incrementar la velocidad de las reacciones de polimerización interfacial. En tales casos, puede ser ventajoso enfriar una o ambas de las fases orgánica y acuosa continua de tal manera que se impide ampliamente la polimerización interfacial mientras que la fase orgánica se dispersa. La reacción se inicia después por calentamiento de una manera controlada una vez que el tamaño requerido de las gotitas orgánicas se ha logrado. Por ejemplo, en ciertas reacciones la fase acuosa puede enfriarse a menos de 10 °C, típicamente a entre 0 °C a 10 °C, antes de la adición de la fase oleosa y después, cuando la fase orgánica se dispersa la fase acuosa puede calentarse para elevar la temperatura por encima de 15 °C para iniciar la polimerización.

15 La microencapsulación de las gotitas de fase oleosa que contienen el catalizador y el ligando puede tener lugar por una reacción de polimerización interfacial como se describe anteriormente bajo una atmósfera inerte. La dispersión acuosa de microcápsulas que contienen el catalizador y el ligando puede usarse para catalizar una reacción adecuada sin tratamiento adicional. Preferentemente, sin embargo, las microcápsulas que contienen el catalizador y el ligando se eliminan de la fase acuosa por filtración. Se prefiere especialmente que las microcápsulas recuperadas se laven con agua para eliminar cualquier sistema surfactante remanente y con un disolvente capaz de extraer la fase orgánica contenida dentro de la microcápsula. Los disolventes relativamente volátiles tal como disolventes de hidrocarburos halogenados, por ejemplo cloroformo se eliminan generalmente más fácilmente por lavado o bajo presión reducida que los disolventes de microencapsulación convencionales, tales como alquil bencenos sustituidos. Si se elimina la mayor parte del disolvente, la microcápsula resultante puede en efecto ser una perla de polímero sustancialmente libre de disolvente que contiene el catalizador dispersado eficientemente dentro de la envoltura de polímero de la microcápsula. El proceso de extracción de la fase orgánica puede hacer que las paredes de las microcápsulas se colapsen hacia el interior, aunque se mantendrá la forma generalmente esférica. Si se desea, las microcápsulas secas pueden cribarse para eliminar las partículas finas, por ejemplo, las que tienen un diámetro inferior a aproximadamente 20 micras.

20 25 30 35 En el caso de las micropartículas de acetato de paladio microencapsuladas, se prefiere que las microcápsulas embebidas en agua recuperadas se laven con cantidades copiosas de agua desionizada, seguido por lavados secuenciales con N, N-dimetilformamida, etanol, tolueno, y finalmente, lavados con hexano o heptano. Las microcápsulas se secan después en un horno de vacío a 50 °C durante aproximadamente 4 horas para dar un producto con un contenido no volátil mayor que 95 % (por secado exhaustivo) y contenido no volátil preferentemente mayor que 98 %.

Uso

40 45 50 En dependencia de las condiciones de preparación y particularmente del grado de interacción entre el catalizador, el ligando y los materiales formadores de pared, el sistema catalizador ligando microencapsulado de la presente invención puede considerarse en un extremo como un "depósito" en el que el catalizador finamente dividido y el ligando (ya sea como sólido o en presencia de disolvente residual) está contenido dentro de una cavidad interior unida por una envoltura de polímero integral exterior o en el otro extremo como un sólido, perla polimérica amorfa por toda la cual el catalizador finamente dividido y el ligando se distribuye. En la práctica es probable que la posición sea entre los dos extremos. Independientemente de la forma física del catalizador-ligando encapsulado de la presente invención e independientemente del mecanismo exacto por el cual el acceso de los reactivos con el catalizador tiene lugar (difusión a través de una envoltura de polímero permeable o absorción en una perla polimérica porosa), se ha encontrado que los catalizadores y ligandos encapsulados de la presente invención permiten el acceso efectivo de los reactivos con el catalizador mientras que presenta el catalizador y el ligando en una forma en la que puede recuperarse y, si se desea reutilizarse. Además, dado que en una modalidad preferida se forma la envoltura/perla de polímero in situ por polimerización interfacial controlada (en oposición a la deposición incontrolada de una solución orgánica del polímero), un sistema catalizador-ligando microencapsulado de la presente invención puede usarse en una amplia variedad de reacciones a base de disolventes orgánicos.

55 Las microcápsulas de esta invención se consideran como insolubles en los disolventes orgánicos más comunes en virtud del hecho de que son altamente reticuladas. Como consecuencia, las microcápsulas pueden usarse en una amplia variedad de reacciones a base de disolventes orgánicos.

60 65 Las microcápsulas pueden añadirse al sistema de reacción que se cataliza y, a continuación de la terminación de la reacción, puede recuperarse por ejemplo por filtración. Las microcápsulas recuperadas pueden ser devueltas para catalizar una reacción adicional y reciclarse si se desea. Alternativamente, las microcápsulas que contienen el catalizador y el ligando pueden usarse como un catalizador fijo en una reacción continua. Por ejemplo, las partículas de las microcápsulas podrían inmovilizarse con una matriz de soporte porosa (por ejemplo, una membrana). Las microcápsulas son permeables en la medida en que la catálisis puede tener lugar ya sea por difusión del medio de reacción a través de las paredes de la envoltura de polímero o por la absorción del medio de reacción a través de la estructura de poros de la microcápsula.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención.

Ejemplo 1

5

Se produjeron varios tipos de sistemas de acetato de paladio-ligando microencapsulados. Los sistemas se usaron después en una reacción de tipo Suzuki y se determinó el contenido en paladio del producto crudo.

10

En los sistemas 1A y 1B, el acetato de paladio se encapsuló junto con un ligando de p-estirildifenilfosfina. El Sistema 1C fue un sistema similar excepto que contenía un ligando de trifenilfosfina.

En el Sistema 2, el acetato de paladio se encapsuló junto con un ligando de trifenilfosfina.

15

Los Sistemas 3A y 3B se obtuvieron mediante el uso de un proceso de la presente invención. El acetato de paladio se encapsuló con el ligando de p-estirildifenilfosfina y el ligando se polimerizó mediante el uso de un proceso de polimerización por radicales libres.

20

En los siguientes procedimientos, GOSHENOL es alcohol polivinílico; SOLVESSO 200 es una mezcla de compuestos aromáticos de alto punto de ebullición (230- 257 °C) (principalmente naftalenos); TERGITOL XD es el éter de polioxietileno polioxipropileno de alcohol butílico; y REAX 100M es lignosulfonato de sodio. REAX, TERGITOL y GOSHENOL se añaden como estabilizadores coloidales y detergentes.

Preparación de los Sistemas 1A, 1B y 1C

25

Una fase orgánica se formó a partir de acetato de paladio (II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) disuelto en cloroformo, y después se agitó durante 10 minutos seguido de la adición de p-estirildifenilfosfina o ligando de trifenilfosfina, y después se agitó durante otros 30 minutos. A esta mezcla se añadió diisocianato de polifenileno polimetileno (PMPPI) y el contenido se agitó durante otros 60 minutos.

30

Se preparó una fase acuosa que consiste en 40 % de solución acuosa de REAX 100 M, 20 % de solución acuosa TERGITOL XD y 25 % de solución de alcohol (poli) vinílico acuoso (PVOH) (Gohsenol GLO3) en agua desionizada y se cargó en un tubo Carousel de Radleys sobre una unidad Carousel refrigerada de Radleys.

35

La mezcla de fase orgánica se añadió después a través de una jeringa durante aproximadamente 30 segundos a la fase acuosa y se mantuvo a 1 °C mientras se cizalla (mediante el uso de un agitador magnético en forma de cruz) con el ajuste del agitador sobre la placa calentadora en 8. La reacción se mantuvo bajo atmósfera inerte (N_2) de principio a fin. Después de 3 minutos, el ajuste del agitador se redujo a 6 y se añadieron unas pocas gotas del antiespumante (DrewPLus S-4382) durante el inicio de la polimerización (detectado por el desprendimiento de dióxido de carbono). La suspensión así obtenida se calentó hasta temperatura ambiente durante 1 hora y se agitó durante 18 horas adicionales.

40

El tubo Carousel se transfirió después a una unidad Carousel calentada y se calentó a 65 °C durante 2 horas adicionales. Las microcápsulas resultantes se filtraron después a través de una frita de polietileno (20 micras de porosidad) y se lavaron en un lecho de filtro de acuerdo con la siguiente secuencia: agua desionizada (5 x 10 ml), DMF (2 x 10 ml), etanol (3 x 10 ml), tolueno (2 x 10 ml) y hexano (2 x 10 ml), y finalmente se secó en un horno de vacío a 45 °C.

45

Las propiedades de carga de los Sistemas de 1A, 1B y 1C se proporcionan en la Tabla 1, junto con las cantidades y proporciones de reactivos usados en su preparación.

	Sistema 1A	Sistema 1B	Sistema 1C
	Fase oleosa:		
5	CHCl ₃ (g)	2,40	2,40
	PMPPi (g)	1,20	1,20
	Pd(OAc) ₂ (g)	0,20	0,20
10	p-estirildifenilfosfina (g)	0,13	-
	Trifenilfosfina (g)	-	0,12
	Fase acuosa:		
15	Agua DI (g)	4,95	5,17
	40 % Sol. Reax 100M (g)	0,59	0,62
	25 % Sol. PVOH (g)	0,47	0,49
20	20 % Sol. Tergitol (g)	0,29	0,31
	Propiedades objetivo:		
	relación Pd/P	1:0,5	1:1
	Carga objetivo de Pd(OAc) ₂ (mmol/g)	0,58	0,58
25	Carga objetivo del ligando (mmol/g)	0,29	0,30

Tabla 1

30

Preparación del Sistema 2

Se formó una fase orgánica bajo nitrógeno a partir de Pd(OAc)₂(2,00 g, 98 %) disuelto en cloroformo (44,7 g), y después se agitó durante 10 minutos seguido de la adición de trifenilfosfina (2,40 g, relación molar 1: 1 Pd/P), y después se agitó durante 30 minutos adicionales. A esta mezcla, se añadió diisocianato de polifenileno polimetileno (PMPPi) (17,60 g) y el contenido se agitó durante 60 minutos adicionales.

Se preparó una fase acuosa que contiene 40 % de solución acuosa de REAX 100 M (13,34 g), 20 % de solución acuosa TERGITOL XD (6,67 g) y 25 % de solución de alcohol (poli) vinílico acuoso (PVOH) (10,67 g) (10,67 g) en agua desionizada (112 g).

La mezcla de fase orgánica se añadió después en una fase acuosa y se mantuvo a 1 °C, mientras se cizalla (mediante el uso de un agitador curvo de retroceso FISHER de 4 paletas) a 425 rpm durante 8 minutos. La reacción se mantuvo bajo atmósfera inerte (N₂) de principio a fin. Después de 8 minutos la velocidad de cizallamiento se redujo a 225 rpm y se añadieron unas pocas gotas del antiespumante (DrewPlus S-4382) durante el inicio de la polimerización (detectado por el desprendimiento de dióxido de carbono). La suspensión así obtenida se calentó a 12 °C y se agitó durante 16 horas adicionales, después a 40 °C durante 5 horas. Las microcápsulas resultantes se filtraron a través de una frita de polietileno (20 micras de porosidad) y se lavaron en un lecho de filtro de acuerdo con la siguiente secuencia: agua desionizada (5 x 100 ml), etanol (3 x 100 ml), hexano (3 x 100 ml), y finalmente se secó en un horno de vacío a 50 °C.

Análisis ICP: 4,0 % Pd p/p, Carga: 0,38 mmol/g (95 % Pd encapsulado) 1,2 % P p/p, Carga: 0,39 mmol/g (93 % P encapsulado)

Preparación de Sistemas 3A y 3B.

La fase orgánica se formó a partir de acetato de paladio (II) (Pd(OAc)₂) disuelto en cloroformo y después se agitó durante 10 minutos seguido de la adición de p-estirildifenilfosfina y después se agitó durante otros 30 minutos. A esta mezcla se añadió diisocianato de polifenileno polimetileno (PMPPi) y 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) y el contenido se agitó durante 60 minutos adicionales.

Se preparó una solución acuosa que consiste en 40 % de solución acuosa de REAX 100 M, 20 % de solución acuosa TERGITOL XD y 25 % de solución de alcohol (poli) vinílico acuoso (PVOH) (Gohsenol GLO3) en agua desionizada y se cargó en un tubo Carousel de Radleys sobre una unidad Carousel refrigerada de Radleys.

La mezcla de fase orgánica se añadió después a través de una jeringa durante aproximadamente 30 segundos a la fase acuosa que se mantuvo a 1 °C (mediante el uso de un agitador magnético en forma de cruz) mientras se cizalla con el

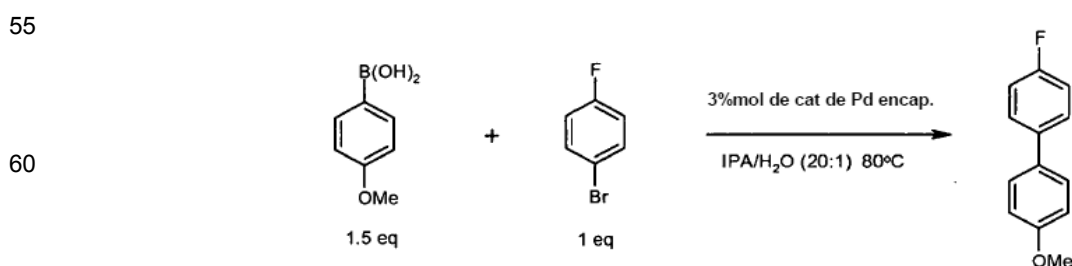
- ajuste del agitador sobre la placa calentadora en 8. La reacción se mantuvo bajo atmósfera inerte (N_2) de principio a fin. Después de 3 minutos el ajuste del agitador se redujo a 6 y se añadieron unas pocas gotas del antiespumante (DrewPLus S-4382) durante el inicio de la polimerización (detectado por el desprendimiento de dióxido de carbono). La suspensión así obtenida se calentó hasta temperatura ambiente durante 1 hora y se agitó durante 18 horas adicionales.
- 5 El tubo Carousel se transfirió a una unidad Carousel calentada y se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas adicionales. Las microcápsulas resultantes se filtraron a través de una frita de polietileno (20 micras de porosidad) y se lavaron en un lecho de filtro de acuerdo con la siguiente secuencia: agua desionizada (5 x 10 ml), DMF (2 x 10 ml), etanol (3 x 10 ml), tolueno (2 x 10 ml) y hexano (2 x 10 ml), y finalmente se secó en un horno a vacío a $45\text{ }^\circ\text{C}$.
- 10 Las propiedades de carga de los Sistemas 3A y 3B se proporcionan en la Tabla 2, junto con las cantidades y proporciones de reactivos usados en su preparación.

	Sistema 3A	Sistema 3B
15	Fase oleosa:	
	CHCl ₃ (g)	2,40
	PMPPI (g)	1,20
20	Pd(OAc) ₂ (g)	0,20
	AIBN (g)	0,001
	Ligando de (p-estirilidifenil)fosfamina (g)	0,13
25	Fase acuosa:	
	Agua DI (g)	4,95
	40 % Sol. Reax 100M (g)	0,59
30	25 % Sol. PVOH (g)	0,47
	20 % Sol. Tergitol (g)	0,29
	Propiedades objetivo:	
35	relación molar de Pd:P	1:0,5
	Carga objetivo de Pd(OAc) ₂ mmol/g	0,58
	Carga objetivo del ligando mmol/g	0,29
	Propiedades alcanzadas:	
40	(Análisis ICP)	
	Carga de Pd (mmol/g)	0,48
45	Carga de P (mmol/g)	0,29

Tabla 2

50 Procedimiento general para la reacción tipo Suzuki

Cada Sistema se hizo reaccionar con ácido 4-metoxifenilborónico y 4-bromofluorobenceno en una reacción de tipo Suzuki, y se determinó el contenido de paladio del producto crudo.



Una estación de reacción Carousel de Radleys de 25 ml se cargó con ácido 4-metoxifenilborónico (0,26 g, 1,72 mmol, 1,5 eq), 4-bromofluorobenceno (0,20 g, 1,14 mmol, 1 eq), carbonato de potasio (0,47 g, 3,42 mmol, 3 eq) y 10 ml de IPA/H₂O (20:1). Para esto, se añadió el Sistema catalizador de acetato de paladio microencapsulado (3 % en moles; los pesos son como se proporcionan en la Tabla 3 a continuación).

5

	Sistema					
	1A	1B	1C	2	3A	3B
Cantidad de catalizador añadido (g)	0,07	0,07	0,07	0,09	0,07	0,07

10

Tabla 3

15

La mezcla se agitó con un agitador magnético en forma de cruz bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó a 85 °C mediante el uso de una estación de reacción Carousel de Radleys. El progreso de la reacción se controló mediante la toma de muestras de mezcla de reacción a intervalos de tiempo regulares y el análisis cuantitativo para el producto por HPLC. Después de 22 horas el catalizador sólido se eliminó por filtración a través de un embudo sinterizado y el filtrado se concentró bajo presión reducida (evaporador rotatorio) para eliminar el disolvente. A continuación, se realizó un análisis ICP del producto crudo. Este procedimiento se repitió para cada Sistema.

20

Resultados

25

Los resultados del análisis ICP se proporcionan en la Tabla 4 a continuación, que muestra el nivel de conversión en producto a intervalos de tiempo mediante el uso de un método de HPLC cuantitativa. El sistema de la invención (Sistema 3) muestra niveles más bajos de residuos de paladio en el producto crudo en comparación con los otros sistemas, lo que indica que la fosfina se une efectivamente a la matriz de microcápsulas de poliurea. Particularmente cuando se comparan el Sistema 3A con el Sistema 1A comparativo (ambos de los cuales se obtuvieron de la misma manera, excepto por la presencia de iniciador de radicales libres AIBN), se puede observar que el uso de una fosfina polimérica resulta en una lixiviación de paladio significativamente menor. La reactividad del catalizador del Sistema 3 fue comparable con la de los otros Sistemas.

30

Tiempo (horas)	Conversión (%) en tiempo					
	1A	1B	1C	2	3A	3B
0	0	0	0	0	0	0
1	51,1	42,3	57,9	72,2	46,2	44,4
3	79,4	72,7	76,2	74,6	70,5	73,3
5	84,5	81,2	89,7		82,0	81
6	87,7	83,6	95,9		88,1	94,8
22	93,6	89,4	99,2	98,3	99,6	98,1
Pd residual en el producto crudo (ppm)	30	-	-	65	7	9

35

40

45

Tabla 4

50

Ejemplo comparativo 2

55

El Sistema 4 se obtuvo por reacción de un ligando de fosfina funcional-amina, especialmente (difenilfosfina) propil-1-amina, con un prepolímero de isocianato para producir un ligando polimérico unido covalentemente a la microcápsula de poliurea final. Debido a la naturaleza sensible al aire del ligando, la fase oleosa y el proceso de microencapsulación se mantuvieron bajo atmósfera inerte (N₂).

60

Pd (OAc)₂ (1,30 g, 98 %) se disolvió en cloroformo (37 g) seguido de la adición de 3-(difenilfosfina) propil-1-amina (1 g, 99 %, 1: 0,8 Pd/P) a través de una jeringa y la solución resultante se agitó durante 10 min. A esta mezcla, se le añadió diisocianato de polifenileno polimetileno (PMPPI) (15 g) y el contenido se agitó durante 60 min adicionales bajo atmósfera de N₂ en un frasco sellado con tapa de rosca. La mezcla se añadió después a una mezcla acuosa enfriada (0-1 °C) que contiene 40 % de solución REAX 100 M (10,86 g), 20 % de solución TERGITOL XD (5,43 g) y 25 % (PVOH) solución de poli(alcohol vinílico) (8,69 g) en agua desionizada desgasificada (108 ml) mientras se cizalla (mediante el uso de un agitador curvo de retroceso FISHER de 4 paletas) a 500 rpm durante 8 minutos. A continuación, la velocidad

65

de cizallamiento se redujo a 250 rpm y después de 60 min a 1 °C, la temperatura del lote se dejó calentar gradualmente hasta temperatura ambiente. Unas pocas gotas de antiespumante se añadieron (DrewPLus S-4382) durante el inicio de la polimerización para dispersar la espuma. La microemulsión así obtenida se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. Las microcápsulas se filtraron después a través de una frita de polietileno (20 micras de porosidad) y las perlas se lavaron en el siguiente orden: agua desionizada (5 x 100 ml), DMF (2 x 100 ml), etanol (3 x 100 ml), tolueno (2 x 100 ml) y hexano (3 x 100 ml). Las perlas de color marrón rojizo oscuro se secaron después en un horno de vacío a 45 °C durante 4 horas.

Resultados Analíticos:

Análisis ICP: 3,3 % Pd p/p, Carga: 0,31 mmol/g (96 % Pd encapsulado)
0,62 % P p/p, Carga: 0,20 mmol/g (95 % P encapsulado)
Distribución del tamaño de partículas: 60-350 µm (promedio: 195 µm)

Ejemplo Comparativo 3

Los Sistemas de 5, 6 y 7 se obtuvieron mediante el uso de complejos níquel (II) β-dicetona que se hacen reaccionar con un prepolímero de isocianato.

Sistema 5

En el Sistema 5, un complejo níquel (II) β-dicetona se hizo reaccionar con el isocianato en el prepolímero. Como una consecuencia, la fase orgánica resultante se dispersó fácilmente y se convirtió en una microemulsión estable, lo que produce microcápsulas utilizables, de buena calidad.

Se añadió tetrametilheptanedionato de níquel (0,20 g, 0,47 mmol) a una solución agitada de cloroformo (2,6 g) bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió toluen-2,4-diisocianato (0,20 g, 1,00 mmol) y la solución se calentó a 40 °C y después se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 45 min para dar una solución de color verde claro. Se añadió isocianato de polimetileno polifenilo (1,0 g, 2,71 mmol) y la solución se agitó a 40 °C durante 15 min adicionales.

Una fase acuosa de agua (8,4 g), 20 % p/p de Tergitol XD acuoso (0,50 g), 25 % p/p de PVOH acuoso (0,80 g) y 40 % p/p de Reax 100M acuoso (1,00 g) se preparó en un matraz de fondo redondo de 50 ml con agitación mecánica en forma de hélice. La fase orgánica se dispersó a través de la pipeta durante aproximadamente 1 min dentro de la fase acuosa agitada (460 rpm). Se continuó la agitación a esta velocidad durante 5 min después del comienzo de la adición de la fase oleosa, y después se redujo el cizallamiento a 250 rpm. La microemulsión se agitó a temperatura ambiente durante 1 h y después a 40 °C durante 14-18 h. Después de enfriar, las perlas de polímero se separaron por filtración y se lavaron con agua (4 x 50 ml) para dar perlas de color verde pálido.

Sistema 6

En el Sistema 6, un complejo de níquel (II) β-dicetona se hizo reaccionar con un isocianato antes de realizar la microemulsión. El complejo era sólo parcialmente soluble en cloroformo, pero después de la reacción con el isocianato se solubilizó. Después de la reacción con el isocianato, el ligando β-dicetona permitió que se forme una microemulsión estable al impedir a la forma de níquel interferir con la estabilización de la microcápsula. Las microcápsulas formadas después de la dispersión tuvieron un alto nivel de retención de níquel.

Se añadió acetoacetato de níquel (0,20 g, 0,78 mmol) a una solución agitada de cloroformo (2,75 g) bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió toluen-2,4-diisocianato (0,30 g, 1,50 mmol) y la temperatura de la suspensión resultante se elevó a 40 °C. Después de 2 h la mezcla se había convertido en una solución de color verde claro, lo que indica que la reacción entre el isocianato y el ligando acetoacetato había tenido lugar. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió isocianato de polimetileno polifenilo (1,0 g, 2,71 mmol) y la solución se agitó a temperatura ambiente durante 1 h.

Una fase acuosa de agua (10,7 g), 20 % p/p de Tergitol XD acuoso (0,64 g), 25 % p/p de PVOH acuoso (1,02 g) y 40 % p/p de Reax 100M acuoso (1,28 g) se elaboró en matraz de fondo redondo de 50 ml con agitación mecánica en forma de hélice. La fase orgánica se dispersó a través de la pipeta durante aproximadamente 1 min dentro de la fase acuosa agitada (460 rpm). Se continuó la agitación a esta velocidad durante 5 min después del comienzo de la adición de la fase oleosa, y después se redujo el cizallamiento a 250 rpm. La microemulsión se agitó a temperatura ambiente durante 14-18 h y después a 45 °C durante 9 h. Después de enfriar, las perlas de polímero se separaron por filtración y se lavaron con agua (4 x 5 ml) y después DMF (5 ml), IMS (2 x 5 ml), tolueno (5 ml) y hexano (2 x 5 ml) y después se secaron al vacío a 40 °C durante 4 h para dar perlas de color verde pálido (1,1 g, 73 %).

El análisis de níquel por ICP mostró 2,4 % p/p de Ni en las perlas, correspondiente a una carga de 0,41 mmol/g de Ni (80 % de la carga objetivo).

Sistema 7

ES 2 558 985 T3

5 Se añadió bis(acetoacetato)de níquel (II) (1,20 g, 4,67 mmol) a una solución agitada de cloroformo (31 g) bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió toluen-2,4-diisocianato (1,95 g, 9,81 mmol) y la temperatura de la suspensión resultante se elevó a 40 °C. Después de 2 horas, la mezcla se había convertido en una solución de color verde claro, lo que indica que la reacción entre el isocianato y el ligando de acetoacetato había tenido lugar. Se añadió isocianato de polimetileno polifenilo (12,0 g, 32,5 mmol) y la solución se agitó durante una hora más a temperatura ambiente, la mezcla se mantuvo clara.

10 Una fase acuosa de agua (85,5 g), 20 % p/p de Tergitol XD acuoso (11,6 g), 25 % p/p de PVOH acuoso (13,8 g) y 40 % p/p de Reax 100M acuoso (17,3 g) se elaboró en reactor de reborde encamisado con agitación mecánica en forma de hélice y se calentó hasta 30 °C mediante el uso de una unidad calentadora/refrigerante. La fase orgánica se dispersó a través de un embudo con cuantagotas ecualizado a presión durante aproximadamente 1 min dentro de la fase acuosa agitada (390 rpm). Se continuó agitando a esta velocidad durante 5 min después del comienzo de la adición de la fase oleosa, y después el cizallamiento se redujo a 240 rpm. La microemulsión se agitó a 30 °C durante 14-18 h, después a 45 °C durante 5 h adicionales.

15 Después de enfriar, las perlas de polímero se separaron por filtración y se lavaron con agua (4 x 50 ml) y después DMF (2 x 25 ml), IMS 2 x 25 ml), tolueno (25 ml) y hexano (2 x 25 ml) y después se secaron a vacío a 40 °C durante 4 horas para dar perlas de color verde pálido (12,6 g, 83 %).

20

Reivindicaciones

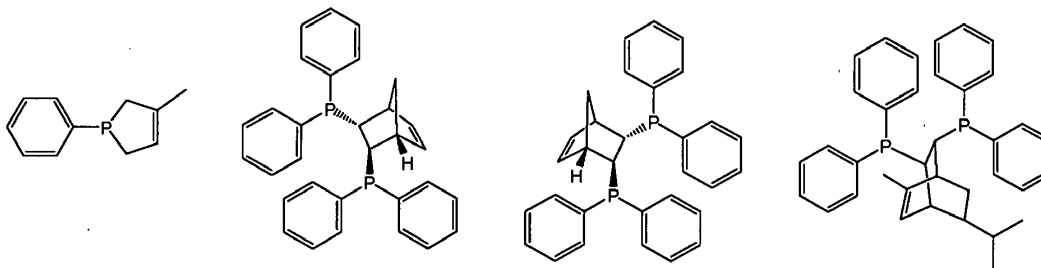
1. Un sistema catalizador-ligando microencapsulado que comprende un catalizador de metal de transición y un ligando microencapsulados dentro de una envoltura de la microcápsula de polímero permeable; en donde el ligando es un ligando polimérico; en donde la envoltura de la microcápsula de polímero permeable es una microcápsula de poliurea preparada a partir de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolueno; y en donde el ligando se obtiene mediante polimerización por radicales libres de un ligando de la Fórmula (1):



en donde:

R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido o uno o más de R^1 & R^2 , R^1 & R^3 , R^2 & R^3 están opcionalmente enlazados de una manera tal como para formar un(unos) anillo(s) opcionalmente sustituido(s); y al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 comprende un grupo polimerizable mediante polimerización por radicales libres.

2. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la envoltura de la microcápsula es obtenible mediante polimerización interfacial.
3. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde el ligando comprende uno o más de los grupos estirilo, vinilo o alilo.
4. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 comprende un grupo estirilo.
5. Un sistema de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde el ligando de la Fórmula (1) se selecciona de (4-estiril)difenilfosfina, di-(4-estiril)fenilfosfina, tri-4-estirilfosfina, e isómeros 2-estirilo y 3-estirilo correspondientes de estos, (4-estiril)di-2-tolilfosfina, di-(4-estiril)-2-tolilfosfina, (4-estiril)di-2-tolilfosfina, di-(4-estiril)-2-tolilfosfina e isómeros 2-estirilo y 3-estirilo correspondientes de estos, alildifenilfosfina, dialildifenilfosfina, trialildifenilfosfina, alildibutilfosfina, vinildifenilfosfina, divinildifenilfosfina, trivinildifenilfosfina, y los siguientes ligandos:



6. Un sistema de cualquier reivindicación anterior, en donde el metal de transición se selecciona de platino, paladio, osmio, rutenio, rodio, iridio, renio, escandio, cerio, samario, itrio, iterbio, lutecio, cobalto, titanio, cromo, cobre, hierro, níquel, manganeso, estaño, mercurio, plata, oro, zinc, vanadio, tungsteno y molibdeno.
7. Un sistema de la reivindicación 6, en donde el metal de transición es paladio.
8. Un sistema de cualquier reivindicación anterior, en donde la microcápsula de poliurea se prepara a partir de polifenilisocianato de polimetileno (PMPPi) o una mezcla de PMPPi con diisocianato de tolueno.
9. Un proceso para la preparación de un sistema catalizador-ligando microencapsulado de cualquier reivindicación anterior, que comprende:
- formar una envoltura de la microcápsula de poliurea mediante polimerización interfacial a partir de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolueno en la presencia de un catalizador de metal de transición y un ligando;
 - formar una envoltura de la microcápsula de poliurea por polimerización interfacial de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolueno en presencia de un catalizador de metal de transición y tratar la envoltura de la microcápsula con un ligando; o
 - formar una envoltura de la microcápsula de poliurea por polimerización interfacial de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolueno en presencia de un catalizador de metal de transición y tratar la envoltura de la microcápsula con una solución de catalizador de metal de transición;

en donde el ligando es un ligando polimerizable y el proceso además comprende polimerizar el ligando después de la formación de la envoltura de la microcápsula, mediante polimerización por radicales libres; en donde el ligando es un ligando de la Fórmula (1):



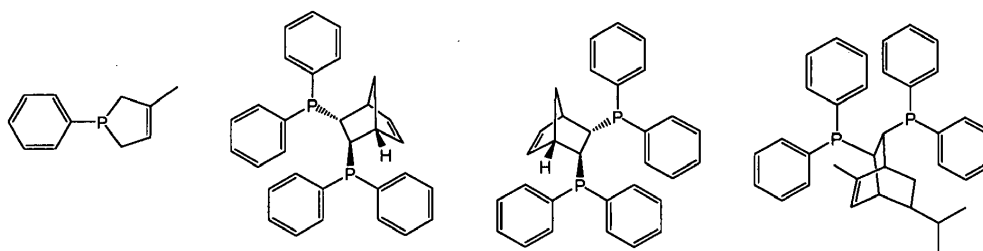
en donde:

10 R^1 , R^2 y R^3 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o un grupo heterociclilo opcionalmente sustituido o uno o más de R^1 & R^2 , R^1 & R^3 , R^2 & R^3 están opcionalmente enlazados de manera de formar un(unos) anillo(s) opcionalmente sustituido(s); y

15 al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 comprende un grupo polimerizable mediante polimerización por radicales libres.

10. Un proceso de conformidad con la reivindicación 9, en donde al menos uno de R^1 , R^2 y R^3 comprende un grupo estirilo.

20 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el ligando de la fórmula (1) se selecciona de (4-estirilo)difenilfosfina, di-(4-estirilo)fenilfosfina, tri-4-estirilfosfina, y los isómeros 2-estirilo y 3-estirilo correspondientes de estos, (4-estiril)di-2-tolilfosfina, di-(4-estiril)-2-tolilfosfina, (4-estiril)di-2-tolilfosfina, di-(4-estiril)-2-tolilfosfina y los isómeros 2-estirilo y 3-estirilo correspondientes de estos, alildifenilfosfina, dialildifenilfosfina, trialilfosfina, alildibutilfosfina, vinildifenilfosfina, divinifenilfosfina, trivinilfosfina, y los siguientes ligandos:



35 12. Un proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el metal de transición se selecciona de platino, paladio, osmio, rutenio, rodio, iridio, renio, escandio, cerio, samario, itrio, iterbio, lutecio, cobalto, titanio, cromo, cobre, hierro, níquel, manganeso, estaño, mercurio, plata, oro, cinc, vanadio, tungsteno y molibdeno.

40 13. Un proceso de la reivindicación 12, en donde el metal de transición es paladio.

14. Un proceso de la reivindicación 13, en donde el paladio es acetato de paladio.

45 15. Un proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en donde la microcápsula de poliurea se prepara a partir de polimetileno polifenilisocianato (PMPPI) o una mezcla de PMPPI con diisocianato de tolueno.