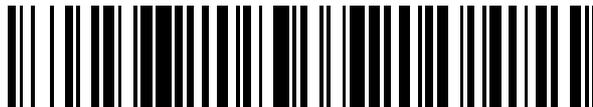


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 402**

51 Int. Cl.:

B01J 13/18 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 23/40 (2006.01)

C07C 29/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2002 E 02745592 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 1409125**

54 Título: **Catalizador microencapsulado, métodos de preparación y métodos de uso de este**

30 Prioridad:

12.07.2001 GB 0117037

22.02.2002 GB 0204158

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

11.08.2016

73 Titular/es:

**REAXA LIMITED (100.0%)
Hexagon Tower PO Box 42
Blackley Manchester M9 8ZS, GB**

72 Inventor/es:

**LEY, STEVEN VICTOR;
RAMARAO, CHANDRASHEKAR;
SHIRLEY, IAN MALCOLM;
SMITH, STEPHEN CHRISTOPHER y
TAPOLCZAY, DAVID JOSZEF**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 579 402 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

Catalizador microencapsulado, métodos de preparación y métodos de uso de este

5 Esta invención se refiere a un catalizador, a un método para preparar un catalizador y en particular a un método para preparar un catalizador microencapsulado.

10 Los catalizadores, tales como los catalizadores de metales de transición, se usan ampliamente en una variedad de reacciones químicas. Sin embargo, con frecuencia se encuentran dificultades, particularmente a escala comercial, en la recuperación y la reutilización del catalizador. Esto no sólo da lugar a la contaminación potencial del producto, sino también representa una carga económica significativa en términos de uso de catalizadores costosos. Los catalizadores soportados en polímeros son bien conocidos pero presentan un número de desventajas tales como poca estabilidad física y baja disponibilidad del catalizador. Además, los sistemas de reacción heterogéneos usados con los catalizadores soportados en polímeros son inherentemente más complejos de operar a escala comercial.

15 De acuerdo con la presente invención se proporciona un sistema catalizador que comprende un catalizador microencapsulado dentro de una capa de microcápsula de polímero permeable, en donde la microcápsula de polímero permeable se forma mediante polimerización interfacial en presencia de un catalizador seleccionado de acetato de paladio y es una microcápsula de poliurea preparada a partir de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolieno.
20 La presente invención proporciona además un proceso para la preparación de un sistema catalizador, el proceso comprende formar una microcápsula de polímero permeable mediante polimerización interfacial en presencia de acetato de paladio, en donde la polimerización interfacial comprende la condensación del al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolieno.

25 El término "encapsulación" tiene diferentes connotaciones dependiendo del área de aplicación. La microencapsulación en el presente contexto describe la la contención de un líquido o sólido finamente dividido en una micropartícula polimérica, donde la trituración o molienda de una masa más grande no forma las micropartículas. El término 'monolítico' o 'matriz' describe una partícula que tiene un líquido o sólido finamente dividido distribuido a lo largo de una perla polimérica "sólida" o amorfa, aunque el término 'reservorio' describe una partícula donde el líquido o sólido finamente dividido está contenido dentro de una cavidad interior rodeada por una capa de polímero exterior integral. Por lo tanto, como se usa aquí, el término "microencapsulado dentro de una capa de microcápsula de polímero permeable" indica que la capa de polímero que contiene el catalizador es en sí mismo en la forma de una microcápsula, formada por ejemplo por una de las técnicas descritas en mayor detalle más adelante. Una microcápsula formada por estas técnicas será generalmente esférica o esférica colapsada y tienen un diámetro promedio de 1 a 1000 micras, preferentemente de 30 25 a 500 micras y especialmente de 50 a 300 micras. La capa de la microcápsula de polímero es permeable hasta el punto en que el medio de reacción que se cataliza es capaz de ponerse en contacto con el catalizador encapsulado.

35 En el proceso de microencapsulación por reacción interfacial, el material del núcleo se emulsiona o dispersa en una fase continua inmiscible, y después se provoca una reacción de polimerización interfacial que tiene lugar en la superficie de las partículas del núcleo formando así las microcápsulas.

40 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 dispersa también son posibles. Así, por ejemplo una fase oleosa u orgánica se dispersa en una fase acuosa continua que comprende agua y un agente tensioactivo. La fase orgánica se dispersa en forma de gotas discretas a lo largo de la fase acuosa por medio de emulsificación, con una interfase entre las gotas de la fase orgánica discontinua y la solución de fase acuosa continua de alrededor que se forma. La polimerización en esta interfase forma la envoltura de la microcápsula de alrededor de las gotitas de fase dispersa.

45 50 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 formadores de pared están contenidos en la fase oleosa. En la condensación *in situ* de los materiales formadores de pared y 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 culminación sustancial de la condensación *in situ* de los prepolímeros para convertir las gotitas orgánicas en cápsulas que consisten en capas de polímero permeables sólidas que encierran los materiales del núcleo orgánico.

55 60 Un tipo de microcápsula preparada por condensación *in situ* y que se encuentra en la técnica, como 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) como 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 tal como un alquil estaño o una amina terciaria capaz de aumentar la velocidad de hidrólisis del isocianato.

Así, la fase orgánica comprende el catalizador que a encapsular, un poliisocianato y, opcionalmente, disolvente orgánico. El catalizador puede estar en una forma concentrada o como una solución en un disolvente inmiscible en agua. El catalizador a encapsular y el poliisocianato típicamente se premezclan con agitación lenta para obtener una fase orgánica homogénea antes de la adición a y mezcla con la fase acuosa. 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. La 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 isocianatos aromáticos adecuados y otros poliisocianatos incluyen los siguientes: diisocianato de 1-cloro-2,4-fenileno, diisocianato de m-fenileno (y su derivado hidrogenado), diisocianato de p-fenileno (y su derivado hidrogenado), 4,4'-metilénbis (isocianato de fenilo), diisocianato de 2,4-tolileno, 60 % de 2,4-isómero y 40 % de 2,6-isómero de diisocianato de tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, 4,4'-metilénbis (isocianato de 2-metilfenilo), diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, diisocianato de 2,2',5,5'-tetrametil-4,4'-bifenileno, 80 % de 2,4- y 20 % de 2,6-isómero de diisocianato de tolileno, polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI), diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de tetrametilxileno y diisocianato de 1,5-naftileno.

Puede ser deseable usar combinaciones de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Los poliisocianatos preferidos son polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI) y mezclas de polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI) con diisocianato de tolileno.

Una clase adicional de precursores de polímero consiste en un componente principalmente soluble en aceite y un componente principalmente soluble en agua que reaccionan juntos para experimentar polimerización interfacial en una interfase agua/aceite. Son típicos de tales precursores un isocianato soluble en aceite tales como los enumerados anteriormente y una poliamina soluble en agua tal como etilendiamina y/o dietilentriamina para asegurar que se lleve a cabo la extensión de cadena y/o reticulación. La variación de la reticulación puede lograrse mediante el aumento de la funcionalidad de la amina. Así, por ejemplo, la reticulación se incrementa si etilendiamina se sustituye por una amina polifuncional tal como DETA (dietilentriamina), TEPA (tetraetilenpentamina) y otras aminas reticulantes bien establecidas. La funcionalidad de isocianato puede alterarse (y así la reticulación también se altera) mediante transposición de isocianatos monoméricos tales como diisocianato de tolueno con PMPPI. Las mezclas de isocianatos, por ejemplo mezclas de diisocianato de tolileno y PMPPI, también pueden usarse. Por otra parte, la química puede variarse a partir de isocianatos aromáticos con isocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de isofozona. Modificaciones adicionales pueden lograrse al reaccionar parcialmente el (poli) isocianato con un polioliol para producir una cantidad de un poliuretano dentro de la química de isocianatos para inducir propiedades diferentes a la química de la pared. Por ejemplo, los polioles adecuados podrían incluir di, tri o tetraoles alifáticos sencillos de bajo peso molecular o polioles poliméricos. Los polioles poliméricos pueden ser miembros de cualquier clase de polioles poliméricos, por ejemplo: poliéter, poliTHF, policarbonatos, poliésteres y poliesteramidas. Un experto en la técnica será consciente de muchas otras reacciones químicas disponibles para la producción de una pared polimérica alrededor de una gotita de emulsión. Además de la reacción de isocianato/amina establecida para producir una química de la pared de poliurea, pueden emplearse mejoras a esta tecnología que incluyen, por ejemplo esa en la que se permite que la hidrólisis del isocianato produzca una amina que puede después reaccionar además internamente para producir la química de poliurea (como se describe por ejemplo en USP 4285720). La variación en el grado de reticulación puede lograrse mediante la alteración de la relación de isocianato monomérico con isocianato polimérico. Al igual que con la tecnología convencional de isocianato descrita anteriormente, cualquiera de los isocianatos alternativos pueden emplearse en esta modalidad.

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

La patente de Estados Unidos núm. 6,020,066 (concedida a Bayer AG) describe otro proceso para formar microcápsulas que tienen paredes de poliureas y poliiminoureas, en donde las paredes se caracterizan porque consisten en productos de reacción de agentes de reticulación que contienen grupos NH_2 con isocianatos. Los agentes de reticulación necesarios para la formación de la pared incluyen di- o poliaminas, dioles, polioles, aminoalcoholes polifuncionales, guanidina, sales de guanidina, y compuestos derivados de estos. Estos agentes son capaces de reaccionar con los grupos isocianato en la interfase de fase con el fin de formar la pared.

Los materiales preferidos para la microcápsula son una poliurea, formada como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 4,285,720, o un polímero de urea-formaldehído como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 4,956,129. La poliurea se prefiere debido a que la microcápsula se forma bajo condiciones muy suaves y no requiere de pH ácido para promover la polimerización y así es adecuada para su uso con catalizadores sensibles a los ácidos. El tipo de polímero más preferido para las microcápsulas de poliurea es como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 4,285,720 basado en el poliisocianato PMPPi.

US 3 954 666 A describe una microcápsula que comprende un catalizador y una piel semipermeable polimérica compuesto de poliurea y formado por policondensación interfacial.

Aunque el alcance de la presente invención no debe ser tomado como limitado por ninguna teoría particular, se cree que ciertas porciones formadoras de pared de la microcápsula, tales como por ejemplo porciones isocianato, pueden proporcionar funcionalidad de coordinación con respecto a un catalizador de metal de transición. Esta coordinación puede dar lugar a la posibilidad de estabilización de catalizadores finamente dispersos o coloidales y/o la posibilidad de una mayor unión del catalizador a la pared del polímero de la microcápsula.

Las técnicas de microencapsulación descritas anteriormente más comúnmente implican la microencapsulación de una fase oleosa dispersa dentro de una fase continua acuosa, 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 se restringe sin embargo 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 encapsularse además a través de microencapsulación interfacial de sistemas de emulsión agua en aceite en agua.

Se encontró que 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.

En algunos casos, el catalizador metálico 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 acuosa continua y orgánica de tal manera que se impida la polimerización interfacial en gran medida mientras que la fase orgánica se dispersa. La reacción se inicia después por caldeoamiento en una manera controlada una vez que el tamaño requerido de la gotita orgánica se ha logrado. Por ejemplo, en ciertas reacciones la fase acuosa puede enfriarse a menos de 10 °C, típicamente entre 5 °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.

Alternativamente el paladio puede microencapsularse en forma de 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 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. Aunque el alcance de la presente invención no debe ser tomado como limitado por ninguna teoría particular, se cree que la solubilidad del catalizador en la fase orgánica aumenta en presencia de una porción formadora de pared de la microcápsula de isocianato, ya sea como resultado de un aumento de la polaridad de la fase orgánica o posiblemente a través de la coordinación con el metal.

De acuerdo con fuentes de la literatura el acetato de paladio se descompone al 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.

Es de entenderse que los catalizadores microencapsulados de la presente invención incluyen catalizadores microencapsulados donde el nivel de carga del catalizador puede variar. Los catalizadores microencapsulados con cargas de 0.01 mmol/g a 0.6 mmol/g son típicos, especialmente cuando la carga se basa en el contenido de metal. Las cargas de 0.2mmol/g a 0.4mmol/g son frecuentemente favorecidas.

La microencapsulación del catalizador 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. 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.

5 Los ejemplos típicos de surfactantes adecuados incluyen:

- a) condensados de alquil (por ejemplo, octilo, nonilo o poliarilo) fenoles con óxido de etileno y opcionalmente óxido de propileno y derivados aniónicos de estos tales como los éter sulfatos correspondientes, éter carboxilatos y ésteres de fosfato;
- 10 copolímero de bloque de polióxido de etileno y óxido de polipropileno tales como las series de surfactantes comercialmente disponibles bajo la marca comercial PLURONIC (PLURONIC es una marca de BASF);
- b) surfactantes TWEEN, una serie de emulsionantes que comprenden una variedad de ésteres de sorbitán condensados con diversas proporciones molares de óxido de etileno;
- c) condensados de alcanoles de C₈ a C₃₀ con de 2 a 8 proporciones molares de óxido de etileno y opcionalmente
- 15 óxido de propileno; y
- d) alcoholes polivinílicos, 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 pared, incorporarse dentro de la pared de la microcápsula para crear una superficie de microcápsula modificada con propiedades estabilizadoras coloidales y/o del surfactante 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. Los 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.

Adicionalmente, la fase acuosa puede contener otros aditivos que pueden actuar como ayudas al 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.

Una amplia variedad de materiales adecuados para su uso como la fase oleosa son de conocimiento de 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 bencenos alquil sustituidos, aunque alguna variación en el disolvente puede ser deseable para lograr suficiente solubilidad del catalizador en la fase oleosa.

Se prefiere que la microencapsulación de las gotitas de fase oleosa que contienen el catalizador tenga lugar mediante una reacción de polimerización interfacial como se describió anteriormente. La dispersión acuosa de microcápsulas que contienen el catalizador puede usarse para catalizar una reacción adecuada sin tratamiento adicional. Sin embargo, preferentemente las microcápsulas que contienen el catalizador 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 bencenos alquil 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.

En el caso de las micropartículas de acetato de paladio microencapsulado, se prefiere que las microcápsulas humedecidas con agua recuperadas se laven con cantidades copiosas de agua desionizada, seguido por lavados con etanol y finalmente lavados con hexano. 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 98 % (por secado exhaustivo).

En dependencia de las condiciones de preparación y particularmente del grado de interacción entre el catalizador y los materiales formadores de pared, el catalizador microencapsulado de la presente invención puede considerarse en un extremo como un "depósito" en el que el catalizador finamente dividido (como sólido o en presencia de disolvente

residual) está contenido dentro de una cavidad interior unida por una capa de polímero integral exterior o en el otro extremo como un sólido, perla polimérica amorfa a través de la cual se distribuye el catalizador finamente dividido. En la práctica es probable que la posición sea entre los dos extremos. Independientemente de la forma física del catalizador encapsulado de la presente invención e independientemente del mecanismo exacto por el cual tiene lugar el acceso de los reactivos al catalizador (difusión a través de una capa de polímero permeable o absorción en una perla polimérica porosa), se encontró que los catalizadores encapsulados de la presente invención permiten el acceso eficaz de los reactivos al catalizador mientras que presenta el catalizador en una forma en la que puede recuperarse y, si se desea reutilizarse. Además, dado que en una modalidad preferida de la presente invención se forma la capa/perla de polímero in situ por polimerización interfacial controlada (en oposición a la deposición incontrolada de una solución orgánica del polímero), el catalizador microencapsulado de la presente invención puede usarse en una amplia variedad de reacciones a base de disolventes orgánicos.

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 basadas en disolventes orgánicos.

Las microcápsulas que contienen el catalizador pueden añadirse al sistema de reacción que se cataliza y, a continuación de la terminación de la reacción, pueden 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). La microcápsula es permeable 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 capa de polímero o por la absorción del medio de reacción a través de la estructura de poros de la microcápsula.

Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un catalizador microencapsulado que comprende:

- (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 las microcápsulas en la interfase entre la primera fase dispersa y la segunda fase continua para formar una capa de polímero de la microcápsula que encapsula el núcleo de la primera fase dispersa, y opcionalmente
- (d) recuperar las microcápsulas de la fase continua.

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. Un disolvente adecuado, usualmente agua, puede usarse además para eliminar el coloide protector o surfactante.

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

Se apreciará que el catalizador microencapsulado de la presente invención puede ser utilizado para cualquier reacción adecuada para ese catalizador y que el alcance de la presente invención no se limita al uso del catalizador en cualquier tipo de reacción en particular o medio de reacción. En general, sin embargo, muchas de las reacciones catalizadas por catalizadores de metales de transición tendrán lugar en un disolvente orgánico. Ciertos disolventes orgánicos pueden hacer que el polímero de las microcápsulas se hinche y esto puede ayudar al contacto de los reactivos con el catalizador. Ejemplos de los tipos de reacciones en las que puede ser adecuado utilizar el catalizador microencapsulado de la presente invención incluye los acoplamientos de Suzuki, las reacciones de Heck, las reacciones de Stille, hidrogenaciones, alquilaciones alílicas, dihidroxilación asimétrica de Sharpless y reacciones que son conocidos generalmente que utilizan acetato de paladio como un catalizador, por ejemplo, las reacciones discutidas en *Palladium Reagents and Catalysts*, Tsuji, J., Publicado por Wiley (Chichester) 1995; *Metal Catalysed Cross-Coupling Reactions*, Editado por Diederich, F., y Stang P.J., Publicado por Wiley-VCH (Weinham) 1998; *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 2da Ed., Farina V., Editado por Abel E.W., Stone F.G., y Wilkinson G., Publicado por Pergamon (Londres) 1995; Vol 12, p161; y *Transition Metal Reagents and Catalysis*, Tsuji J., Publicado por Wiley (Chichester) 2000.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de bifenilos opcionalmente sustituidos que comprende hacer reaccionar un haluro de arilo opcionalmente sustituido o equivalente de haluro con un éster o ácido aril borónico opcionalmente sustituido en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador microencapsulado dentro de una capa de microcápsula de polímero permeable.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de bifenilos opcionalmente sustituidos que comprende hacer reaccionar un haluro de arilo opcionalmente sustituido o equivalente de haluro con un tri-alquilarilestano en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador microencapsulado dentro de una capa de microcápsula de polímero permeable.

5

Los sistemas catalizadores usados en los dos procedimientos anteriores son como se describen en lo sucesivo. Preferentemente, la capa de la microcápsula se forma mediante polimerización interfacial. El catalizador se basa en acetato de paladio.

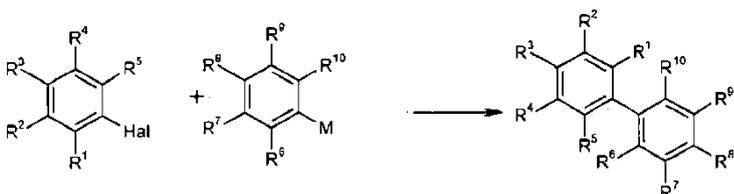
10

El haluro de arilo opcionalmente sustituido incluye yoduros, bromuros y cloruros de arilo opcionalmente sustituidos. Los equivalentes de haluro de arilo opcionalmente sustituidos incluyen compuestos de arilo opcionalmente sustituidos que tienen un sustituyente OTf (donde Tf = SO₂CF₃).

15

Los procedimientos preferidos incluyen los siguientes:

20



25

en donde:

Hal es un haluro, preferentemente cloruro, bromuro o yoduro, o un haluro equivalente, preferentemente OTf;

R¹ a R¹⁰ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo sustituyente; y

30

M es B(OH)₂, B(OR¹¹)₂ o Sn(R¹²)₃ en donde R¹¹ es un grupo alquilo o arilo; y

R¹² es un grupo alquilo.

Cuando cualquiera de R¹ a R¹⁰ son un grupo sustituyente, el grupo debe ser seleccionado para que no afecte adversamente la velocidad o la selectividad de la reacción. Los grupos sustituyentes incluyen F, CN, NO₂, OH, NH₂, SH, CHO, CO₂H, acilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo perhalogenado, heterociclilo, hidrocarbilo, mono o di-hidrocarbiloamino, hidrocarbilo, ésteres, carbonatos, amidas, sulfonilo, sulfonamido y grupos de éster de ácido sulfónico en donde los grupos hidrocarbilo incluyen alquilo, y grupos arilo, y cualquier combinación de estos, tales como aralquilo y alcarilo, por ejemplo grupos bencilo.

35

40

Los grupos alquilo que pueden representarse por R¹⁻¹⁰ incluyen grupos alquilo lineales y ramificados que comprenden hasta 20 átomos de carbono, particularmente de 1 a 7 átomos de carbono y preferentemente 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, preferentemente 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 R¹⁻¹⁰ incluyen grupos metilo, etilo, propilo, 2-propilo, butilo, 2-butilo, t-butilo y ciclohexilo.

45

Los grupos arilo que pueden representarse por R¹⁻¹⁰ pueden contener 1 anillo o 2 o más anillos fusionados que pueden incluir anillos de cicloalquilo, arilo o heterocíclicos. Los ejemplos de grupos arilo que pueden representarse por R¹⁻¹⁰ incluyen grupos fenilo, toliilo, fluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, trifluorometilfenilo, anisilo, naftilo y ferrocenilo.

50

Los grupos hidrocarbilo perhalogenados que pueden representarse por R¹⁻¹⁰ incluyen independientemente grupos alquilo y arilo perhalogenados, y cualquier combinación de estos, tal como grupos aralquilo y alcarilo. Los ejemplos de grupos alquilo perhalogenados que pueden representarse por R¹⁻¹⁰ incluyen -CF₃ y -C₂F₅.

55

Los grupos heterocíclicos que pueden representarse por R¹⁻¹⁰ incluyen independientemente sistemas de anillos aromáticos, saturados y parcialmente insaturados y pueden constituir 1 anillo o 2 o más anillos fusionados 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. Los ejemplos de grupos heterocíclicos que pueden representarse por R¹⁻¹⁰ incluyen grupos piridilo, pirimidilo, pirrolilo, tiofenilo, furanilo, indolilo, quinolilo, isoquinolilo, imidazolilo y triazolilo.

60

Preferentemente uno o más de R¹, R⁵, R⁶ o R¹⁰ es hidrógeno. Más preferentemente al menos tres de R¹, R⁵, R⁶ o R¹⁰ son hidrógeno.

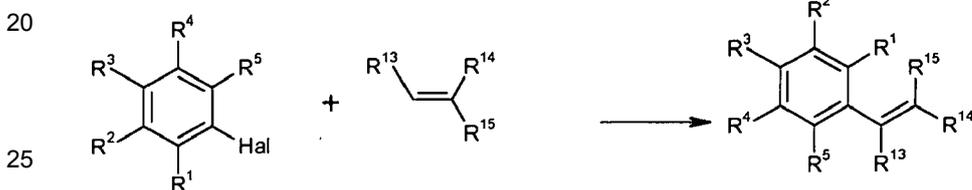
Los procesos pueden usarse ventajosamente en la producción de los bifenilos donde uno o más de R², R⁴, R⁷ o R⁹ son un grupo ciano.

5 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de alquenos opcionalmente sustituidos que comprende reaccionar un haluro de arilo o haluro equivalente opcionalmente sustituido con un alqueno opcionalmente sustituido con hasta tres sustituyentes en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador microencapsulado dentro de una capa de microcápsula de polímero permeable.

10 Los sistemas catalizadores usados en los procesos anteriores se describen en lo adelante. Preferentemente, la capa de la microcápsula se forma mediante polimerización interfacial. El catalizador se basa en acetato de paladio.

15 El haluro de arilo opcionalmente sustituido incluye yoduros, bromuros o cloruros de arilo opcionalmente sustituidos. Los haluros de arilo opcionalmente sustituidos equivalentes incluyen compuestos de arilo opcionalmente sustituidos que tienen un sustituyente OTf (donde Tf = SO₂CF₃).

Los procedimientos preferidos incluyen los siguientes:



en donde:

30 Hal es un haluro, preferentemente cloruro, bromuro o yoduro, o un equivalente de haluro, preferentemente OTf; R¹ a R⁵ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo sustituyente; y R¹³ a R¹⁵ son cada uno independientemente hidrógeno o un grupo sustituyente.

35 Cuando cualquiera de R¹ a R⁵ son un grupo sustituyente, el grupo debe seleccionarse para no afectar adversamente la velocidad o selectividad de la reacción. Los grupos sustituyente incluyen F, CN, NO₂, OH, NH₂, SH, CHO, CO₂H, acilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo perhalogenado, heterociclilo, hidrocarbilo, mono o di-hidrocarbilo, hidrocarbilo, ésteres, carbonatos, amidas, sulfonilo, sulfonamido y grupos éster de ácido sulfónico en donde los grupos hidrocarbilo incluyen alquilo, y grupos arilo, y cualquier combinación de estos, tales como aralquilo y alcarilo, por ejemplo grupos bencilo.

40 R¹³ a R¹⁵ son preferentemente seleccionados de los grupos sustituyentes enumerados anteriormente para R¹. Opcionalmente uno o más de R¹³&R¹⁴ o R¹⁴&R¹⁵ se pueden unir para formar un anillo opcionalmente sustituido. Cuando cualquiera de R¹³&R¹⁴ o R¹⁴&R¹⁵ se unen para formar un anillo opcionalmente sustituido, el anillo contiene preferentemente 5, 6 o 7 átomos del anillo que son preferentemente átomos de carbono.

Más preferentemente, uno o más de R¹³ a R¹⁵ son seleccionados de CN, NO₂, acilo, éster hidrocarbilo, y grupos hidrocarbilo.

50 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de un producto hidrogenado que comprende reaccionar un sustrato, en donde el sustrato contiene un grupo o enlace hidrogenable, con hidrógeno en presencia de un sistema catalizador que comprende un catalizador microencapsulado dentro de una capa de microcápsula de polímero permeable.

55 Los sistemas catalizadores usados en el proceso anterior son como los descritos aquí anteriormente.

60 Los sustratos que contienen un grupo o enlace hidrogenable incluyen compuestos orgánicos con dobles o triples enlaces carbono-carbono, particularmente alquenos o alquinos opcionalmente sustituidos, y compuestos orgánicos sustituidos con grupos tales como nitro, nitroso, azido y otros grupos que son susceptibles de reducción por hidrógeno en presencia de un metal catalizador.

Ventajosamente, la reducción selectiva de un tipo de grupo o enlace hidrogenable en presencia de otros tipos de grupos o enlaces que son susceptibles de reducción por hidrógeno se puede lograr mediante el uso de los sistemas catalizadores de la presente invención en condiciones apropiadas.

65 La invención se ilustra por los siguientes ejemplos. El uso de los catalizadores de la invención para la catálisis de

reacciones típicas se ilustra, pero la invención no se limita al uso de los catalizadores para cualquier reacción específica. 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 polioxitileno polioxiopropileno de alcohol butílico; y REAX 100M es lignosulfonato de sodio. REAX, TERGITOL y GOSHENOL se añaden como estabilizadores coloidales y detergentes.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la encapsulación de Pd(OAc)₂ en una matriz de poliurea. Pd(OAc)₂ (0.4 g Aldrich, 98 %) se suspendió en Solvesso 200 (5 g) y la solución se agitó durante 20 min. A esta mezcla, se añadió diisocianato de polimetileno polifenileno (PMPPI) (4 g) y se agitó por otros 20 min. Se añadió entonces la mezcla a una mezcla acuosa que contiene REAX 100 M (1.8 g), TERGITOL XD (0.3 g) y alcohol polivinílico (PVOH) (0.6 g) en agua desionizada (45 ml) mientras se cizalla (usando un impulsor de flujo rotatorio FISHER) a 1000 rpm por 1- minuto. La microemulsión así obtenida se agitó con paletas a temperatura ambiente durante 24 h. Las microcápsulas obtenidas se filtraron a través de una frita de polietileno (porosidad de 20 micras) y las cápsulas se lavaron en el siguiente orden: agua desionizada (10 × 50 ml), etanol (10 × 50 ml), acetona (10 × 50 ml), diclorometano (2 × 10 ml), hexano (3 × 50 ml), éter (1 × 50 ml), y se secaron. La carga típica de Pd(OAc)₂ en las microcápsulas fue 0.12 mmol/g (basado en el análisis de Pd).

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra un procedimiento alternativo para la encapsulación de Pd(OAc)₂ en una matriz de poliurea. Una mezcla de Pd(OAc)₂ (5 g) y diisocianato de polimetileno polifenileno (PMPPI, 50 g) en dicloroetano (70 mL) se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. La solución oscura resultante se añadió a una tasa constante a una mezcla acuosa que contiene REAX 100 M (10 g), TERGITOL XD (2.5 g) y GOSHENOL (5 g) en agua desionizada (250 mL) mientras se cizalla (usando un impulsor de flujo radial HEIDOLPH, 50 mm) a 800 rpm por 2 minutos. La emulsión de aceite-en-agua resultante se agitó con paletas (o se agitó en un vibrador) a temperatura ambiente durante 16 horas. Etilendiamina (5 g) se añadió y la mezcla se agitó con paletas (o se agitó en un vibrador) por 6 horas. Las microcápsulas de poliurea obtenidas se filtraron a través de una frita de polietileno (porosidad 20 micras) y se lavaron con agua desionizada, acetona, etanol, éter y se secaron.

EJEMPLO 3 (no de acuerdo a la invención)

Este ejemplo ilustra la encapsulación de nanopartículas de paladio coloidales en una matriz de poliurea.

Etapa 1: Preparación de paladio coloidal

Pd(OAc)₂ (0.3g, Aldrich 98%) y bromuro de tetra-n-octilamonio (1.46 g, 3 equiv., Aldrich 98%) se disolvieron en tetrahidrofurano seco (250 ml) y se sometieron a reflujo durante 5 horas en atmósfera de argón. El disolvente se eliminó a presión reducida hasta un volumen de alrededor de 50 ml, y 20g de SOLVESSO 200 se añadió y el exceso de tetrahidrofurano se eliminó a presión reducida.

Etapa 2: Encapsulación de paladio coloidal

PMPPI (9 g) se añadió a la solución anterior de Solvesso 200 que contiene paladio coloidal. La mezcla se añadió rápidamente a una mezcla acuosa que contiene REAX 100 M (1.8 g), TERGITOL XD (0.3 g) y PVOH (0.6 g) en agua desionizada (45 ml) mientras se cizalla (usando un impulsor de flujo giratorio Fisher) a 1000 rpm por 1 minuto. La microemulsión así obtenida se agitó con paletas a temperatura ambiente durante 24 horas. Las microcápsulas se filtraron a través de una frita de polietileno (porosidad de 20 micras) y las capsulas se lavaron en el orden siguiente: agua desionizada (10 × 50 ml), etanol (10 × 50 ml), acetona (10 × 50 ml), diclorometano (2 × 10 ml), hexano (3 × 50 ml), éter (1 × 50 ml), y se secaron.

EJEMPLO 5 (no de acuerdo a la invención)

Este ejemplo da un procedimiento general para reacciones de tipo Suzuki usando nanopartículas de paladio coloidales encapsuladas.

A una solución de bromuro de arilo (o cloruro) (1 mmol), ácido borónico (1,5 mmol), acetato de sodio (3 mmol) en tolueno/agua/etanol (4:2:1,7 ml) se añadió paladio microencapsulado (preparado como se describió en el Ejemplo 3, 0.3 g, 5 % molar, suponiendo que aproximadamente 0.142 g de paladio metálico se encapsuló en 9 g de poliurea) y la mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 6 horas. La mezcla de reacción se diluyó con éter (25 ml) y se filtró a través de una frita de polietileno (porosidad de 20 micras). El filtrado se extrajo con éter (2 × 20 ml) y las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (20 ml) y se secaron (MgSO₄). La evaporación bajo presión reducida y la purificación por cromatografía en columna dio los productos.

EJEMPLO 6

Este ejemplo da un procedimiento general para reacciones de tipo Suzuki usando acetato de paladio encapsulado. El procedimiento para el Pd(OAc)₂ encapsulado fue idéntico al usado para el paladio coloidal encapsulado en el Ejemplo 5,

ES 2 579 402 T3

excepto que se usó carbonato de potasio (3 mmol) en lugar de acetato de sodio como base. La carga típica de Pd(OAc)₂ en las microcápsulas es 0.12 mmol/g (basado en el análisis de Pd). Típicamente, a la reacción se añade 5 % molar del catalizador.

5 Los siguientes compuestos se prepararon usando este método y los catalizadores de Pd(OAc)₂ encapsulado preparado como se describe en el Método del Ejemplo 1:

4,4'-Dimetoxibifenilo

10 A partir de ácido 4-metoxi-bromobenceno y 4-metoxifenil borónico, rendimiento 87%; mp 178-180°C (lit.,¹ 179-180°C); IR: 1599, 1493, 1466 y 1290; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 7.47 (4 H, d, J 8.7), 6.96 (4 H, d, J 8) y 3.84 (6 H, s); ¹³C NMR (CDCl₃): 159.1, 133.9, 128.1, 114.5 y 55.7; *m/z* (EI) 214 (100%, M⁺), 171 (70), 128 (50) y 69 (40)(Encontrado: M⁺, 214.099. C₁₄H₁₄O₂ requiere M, 214.099).

15 4'-Fluoro-4-metoxibifenilo

A partir de ácido 4-fluoro-bromobenceno y 4-metoxifenil borónico, rendimiento 89%; mp 92-94°C (lit.,² 94-96°C); IR: 1504, 1276 y 1041; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 7.53-7.46 (4 H, m), 7.11 (2 H, t, J 8.7), 6.98 (2 H, d, J 8.8) y 3.85 (3 H, s); *m/z* (EI) 202 (95%, M⁺), 159 (100), 133 (90) y 69 (40)(Encontrado: M⁺, 202.079. C₁₃H₁₁FO requiere M, 202.079).

20 4'-Nitro-4-metoxibifenilo

A partir de ácido 4-nitro-bromobenceno y 4-metoxifenil borónico, rendimiento 91%; mp 104-105°C (lit.,³ 106-107 °C); IR: 1597, 1509, 1342 y 1251; ¹H NMR (600 MHz; CDCl₃): 8.27 (2 H, d, J 9), 7.69 (2 H, d, J 8.4), 7.58 (2 H, d, J 9), 7.02 (2 H, d, J 8.4) y 3.87 (3 H, s); ¹³C NMR (CDCl₃): 160.4, 147.1, 146.5, 131, 128.5, 127, 124.1, 114.6 y 55.4; *m/z* (EI) 229 (25%, M⁺), 169 (30), 131 (30) y 69 (100)(Encontrado: M⁺, 229.073. C₁₃H₁₁NO₃ requiere M, 184.074).

2,2'-Dimetoxibifenilo

30 A partir de ácido 2-metoxi-bromobenceno y 2-metoxifenil borónico, rendimiento 71%; mp 155-157°C (lit.,⁴ 155°C); IR: 1590, 1501, 1481, 1455 y 1238; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 7.34 (2 H, m), 7.25 (2 H, d, J 8), 7.02-6.97 (4 H, m) y 3.77 (6 H, s); ¹³C NMR (CDCl₃): 157, 131.4, 128.5, 127.8, 120.3, 111.1 y 55.6; *m/z* (EI) 214 (100%, M⁺), 184 (50) y 69 (40)(Encontrado: M⁺, 214.099. C₁₂H₁₄O₂ requiere M, 214.099).

35 4'-Metoxi-4-acetilbifenilo

A partir de ácido 4-metoxi-bromobenceno y 4-acetilfenil borónico, rendimiento 84%; mp 150-151°C (lit.,⁵ 153-154°C); IR: 1676, 1602, 1456 y 1236; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 8.01 (2 H, d, J 8.4), 7.64 (2 H, d, J 8.3), 7.58 (2 H, d, J 8.8), 7 (2 H, d, J 8.5), 3.86 (3 H, s) y 2.62 (3 H, s); ¹³C NMR (CDCl₃): 197.6, 159.9, 145.3, 135.3, 132.2, 128.9, 128.3, 126.5, 114.4, 55.3 y 26.5; *m/z* (EI) 226 (80%, M⁺), 211 (100) y 69 (60)(Encontrado: M⁺, 226.099. C₁₅H₁₄O₂ requiere M, 226.099).

4'-Fluoro-4-acetilbifenilo

45 A partir de ácido 4-fluoro-bromobenceno y 4-acetilfenil borónico, rendimiento 90%; mp 109-110°C (lit.,⁶ 105-106°C); IR: 1681, 1600, 1496, 1361 y 1255; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 8.08 (2 H, d, J 8.4), 7.65-7.57 (4 H, m), 7.16 (2 H, d, J 8.6) y 2.63 (3 H, s); *m/z* (EI) 214 (80%, M⁺), 199 (90), 170 (100) y 69 (50)(Encontrado: M⁺, 214.079. C₁₄H₁₁FO requiere M, 214.079).

4'-Nitro-4-acetilbifenilo

50 A partir de ácido 4-nitro-bromobenceno y 4-acetilfenil borónico, rendimiento 97%; mp 144-146°C (lit.,⁷ 150-151°C); IR: 1681, 1530, 1497, 1361 y 1280; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 8.02 (2 H, d, J 8.5), 7.64-7.56 (4 H, m), 7.16 (2 H, t, J 8.5) y 2.63 (3 H, s); ¹³C NMR (CDCl₃): 197.5, 164.2, 144.7, 136, 128.9, 127, 116, 115.7 y 26.6; *m/z* (EI) 199 (30%, M⁺-C₂H₂O), 131 (50) y 69 (100)(Encontrado: M⁺-C₂H₂O, 199.062).

55 4-Metoxibifenilo

A partir de ácido 4-metoxi-bromobenceno y fenil borónico, rendimiento 94%; mp 85-88°C (lit.,⁸ 90-91°C); IR: 1604, 1582, 1520, 1486 y 1286; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 7.57-7.52 (4 H, m), 7.42 (2 H, t, J 7.9), 7.31 (1 H, t, J 7.3), 6.99 (2 H, d, J 8.8) y 3.86 (3 H, s); ¹³C NMR (CDCl₃): 159.1, 140.8, 133.8, 128.7, 128.1, 126.6, 115.7, 114.2 y 55.3; *m/z* (EI) 184 (100%, M⁺), 141 (60) y 69 (40)(Encontrado: M⁺, 184.088. C₁₃H₁₂O₂ requiere M, 184.088).

4-Fluorobifenilo

65 A partir de ácido 4-fluoro-bromobenceno y fenil borónico, rendimiento 93%; mp 73-75°C (lit.,⁹ 73-75°C); IR: 1599, 1519, 1487 y 1196; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 7.56-7.53 (4 H, m), 7.43 (2 H, d, J 7.8), 7.34 (1 H, t, J 8) y 7.15-7.1 (2 H, m); *m/z* (EI) 172 (70%, M⁺), 119 (30) y 69 (100) (Encontrado: M⁺, 172.068. C₁₂H₉F requiere M, 172.068).

4-Nitrobifenilo

5 A partir de 4-nitro-bromobenceno y fenil ácido borónico, rendimiento 97%; mp 110-113°C (lit.,⁸ 114-115°C); IR: 1596, 1513, 1481, 1350 y 1236; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 8.32-8.28 (2 H, m), 7.76-7.72 (2 H, m), 7.65-7.61 (2 H, m) y 7.52-7.42 (3 H, m); ¹³C NMR (CDCl₃): 147.6, 147.1, 138.7, 129.1, 128.8, 127.7, 127.3 y 124; *m/z* (EI) 199 (20%, M⁺), 169(70), 131 (85) y 119 (100)(Encontrado: M⁺, 199.063. C₁₂H₉NO₂ requiere M, 199.063).

10 Los experimentos han demostrado que el uso de reactores de microondas puede mejorar las velocidades de reacción y el rendimiento de las reacciones en las reacciones de acoplamiento de Suzuki usando catalizadores de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO 7

15 Se siguió el procedimiento general para reacciones de tipo Suzuki usando Pd(OAc)₂ encapsulado, pero usando tolueno/agua 20:1 como el disolvente. Este método permite un desarrollo más conveniente de las reacciones después de la filtración del catalizador. Se obtuvieron rendimientos similares de 4-nitrobifenil en las reacciones de prueba.

EJEMPLO 8

20 Este ejemplo ilustra un procedimiento representativo para la reacciones de carbonilación usando Pd(OAc)₂ encapsulado.

Preparación de butil 4-metilbenzoato

25 Pd(OAc)₂ microencapsulado (preparado como se describió en el Ejemplo 1, 0.23 g, 2 % molar, basado en el contenido de paladio) se añadió a una solución de 4-yodotolueno (1 mmol) y trietilamina (4 mmol) en 1,2-dimetoxietano/n-butanol (1:1, 10 ml). El recipiente de reacción se evacuó y se purgó con monóxido de carbono (CO). La mezcla de reacción se agitó a 95 °C durante 24 h bajo una atmósfera de CO (usando un balón). La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, se diluyó con diclorometano (50 ml) y se filtró a través de una frita de polietileno (porosidad 20 micras). El filtrado se lavó con agua (2 × 20 mL) y se secó (MgSO₄). La evaporación bajo presión reducida y la purificación por cromatografía en columna dio butil 4-metilbenzoato, 89%; IR: 1714; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 7.93 (2 H, d, *J* 8.2), 7.23 (2H, d, *J* 8), 4.31 (2H, t, *J* 6.6), 2.41 (3H, s), =1.78-1.71 (2 H, m), 1.49 (2 H, sext, *J* 7.5) y 0.98 (3 H, t, *J* 7.4); ¹³C NMR (CDCl₃): 167.2, 143.8, 130.0, 129.4, 128.2, 65.0, 31.2, 22.0, 19.7 y 14.1.

EJEMPLO 9

Este ejemplo ilustra un procedimiento representativo para la reacciones de tipo de Heck usando Pd(OAc)₂ encapsulado.

Preparación de butil 4-nitro-*trans*-cinamato

45 Pd(OAc)₂ microencapsulado (preparado como se describió en el Ejemplo 1, 0.25 g, 2 % molar, basado en el contenido de paladio) se añadió a una solución de 4-bromo nitrobenzoceno (1 mmol), acrilato de butilo (1.5 mmol) y acetato de amonio (3 mmol) en 1,2-dimetoxietano (5 mL) y se agitó a 90°C por 8 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con éter (50 ml) y se filtró a través de una frita de polietileno (porosidad 20 micras). El filtrado se lavó con agua (2 × 20 mL), salmuera (20 mL) y se secó (MgSO₄). La evaporación bajo presión reducida y la purificación por cromatografía en columna dio butil 4-nitro-*trans*-cinamato 87%; IR: 1709, 1643, 1519 y 1343; ¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): 8.24 (2 H, d, *J* 8.8), 7.7 (1 H, d, *J* 15.6), 7.67 (2 H, d, *J* 8.5), 6.55 (1 H, d, *J* 16.1), 4.23 (2 H, t, *J* 7), 1.7 (2 H, qn, *J* 7.6), 1.44 (2 H, sext, *J* 7.6) y 0.97 (3 H, t, *J* 7.4); ¹³C NMR (CDCl₃): 166.0, 148.4, 141.5, 140.6, 128.5, 124.1, 122.6, 64.8, 30.6, 19.1 y 13.6.

EJEMPLO 10

55 En un procedimiento general alternativo para reacciones de tipo de Heck usando Pd(OAc)₂ encapsulado, el método del Ejemplo 9 se siguió, pero utilizando isopropanol/tolueno como el disolvente y acetato de tetrabutilamonio como base en lugar de acetato de amonio. Este sistema disolvente alternativo proporcionó rendimientos similares a los del Ejemplo 9.

EJEMPLO 11

60 Este ejemplo ilustra un procedimiento representativo para la reacciones de tipo Stille usando Pd(OAc)₂ encapsulado.

Preparación de 4-nitrobifenilo

65 Pd(OAc)₂ microencapsulado (preparado como se describe en el Ejemplo 1, 0.25 g, 2 % molar, basado en el contenido de paladio) se añadió a una solución de 4-bromo nitrobenzoceno (1 mmol), trimetilfenilestaño (1.5 mmol) y acetato de amonio (3 mmol) en 1,2-dimetoxietano (5 mL) y se agitó a 90°C por 6 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura

ambiente, se diluyó con éter (50 mL) y se filtró a través de una frita de polietileno (porosidad 20 micras). El filtrado se lavó con agua (2 × 20 mL), salmuera (20 mL) y se secó (MgSO₄). La evaporación bajo presión reducida y la purificación por cromatografía en columna dio 4-nitrobifenilo, 90%: IR, ¹H NMR y ¹³C NMR idéntica a la muestra obtenida a partir de la reacción de Suzuki en el Ejemplo 5.

5

EJEMPLO 12

Este ejemplo ilustra un procedimiento general alternativo para reacciones tipo Stille que usan Pd(OAc)₂ encapsulado. Se usó el procedimiento del Ejemplo 11, pero usando isopropanol/tolueno como el disolvente y tetrabutilacetato de amonio como base en lugar de acetato de amonio. Se obtuvieron rendimientos similares de 4-nitrobifenilo.

10

EJEMPLO 14

Este ejemplo ilustra el reciclaje del catalizador de Pd(OAc)₂ microencapsulado en la preparación de 4-nitrobifenilo.

15

4-Nitro-bromobenceno y ácido fenil borónico reaccionaron como se describió en el Ejemplo 6. El catalizador se recuperó por filtración, se lavó y se secó (como se describe en el Ejemplo 1) Este proceso se repitió después 4 veces con reactivos frescos y el catalizador reciclado. Los rendimientos de 4-nitrobifenilo aislado fueron como sigue:

20

Reacción (1) 97%

Reacción (2) 90%

Reacción (3) 92%

Reacción (4) 94%

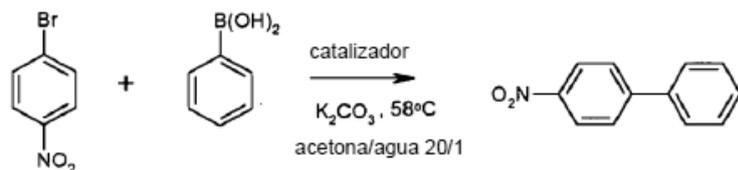
Reacción (5) 93%.

25

EJEMPLO 17

En un experimento para comparar el rendimiento de un catalizador de paladio microencapsulado con otros catalizadores de paladio en el que el paladio se inmoviliza ya sea por medios convencionales o está presente como acetato de paladio, la siguiente reacción se repitió empleando varios sistemas catalizadores:

30



35

40

En cada caso, la conversión se midió después de cuatro horas de reacción para establecer la reactividad del catalizador:

45

Catalizador	Tiempo de reacción	% de Rendimiento
Pd Encapsulado (p.ej Ejemplo 27)	4h	50%
Pd sobre Polímero (p.ej Aldrich)	4h	7%
Pd sobre Carbono	4h	23%
Pd Negro	4h	4%
PdOAc ₂ (no inmovilizado)	4h	15%

50

55

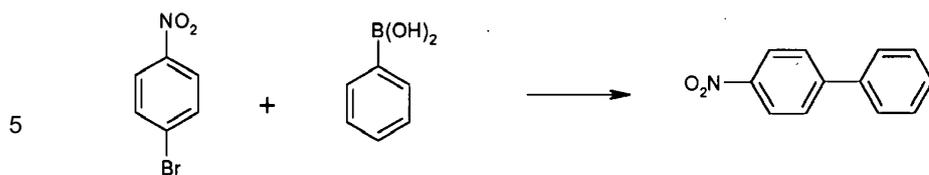
Conclusión: el Pd encapsulado (un sistema catalizador de acuerdo con la presente invención) demuestra una actividad/reactividad superior comparado con los sistemas catalizadores de paladio convencionales.

60

EJEMPLO 18

En un experimento diseñado para investigar los posibles efectos del disolvente sobre las velocidades de reacción de un catalizador de paladio microencapsulado, la siguiente reacción se llevó a cabo en varios sistemas de disolventes usando 12% molar de 0,4 mmol/g de Pd encapsulado tal como se preparó en el Ejemplo 27, 1.5 equiv de ácido fenil borónico y 3 equivalentes de carbonato de potasio, y calentamiento a 80 °C:

65



10

Disolvente	Relación disolvente	Tiempo de Reacción (horas)	Rendimiento (%)
Acetona/Agua	20/1	1	100
IMS/Agua	20/1	0.7	94
15 Diglime/ Agua	20/1	3	99
Acetonitrilo/ Agua	20/1	3	95
THF/Agua	20/1	5	93
20 DMA/Agua	20/1	4	91
Butanona/Agua	20/1	4.7	91

25 Conclusión: el catalizador de paladio microencapsulado de la presente invención demuestra una alta eficacia en una gama de sistemas de disolventes

EJEMPLO 19

30 En un experimento para determinar si hubo una lixiviación potencial de Pd a partir de un catalizador de paladio microencapsulado de la presente invención (preparado en el Ejemplo 27), se llevó a cabo el análisis de ICP de las mezclas de reacción en bruto a partir de una reacción de acoplamiento de Suzuki llevada a cabo en presencia de diferentes tipos de disolventes.

35

Disolvente	Pd lixiviado (%)
Tolueno/agua/etanol (4/2/1)	0.1
Tolueno/agua (20/1)	<0.1
40 Acetona/agua (20/1)	0.14 a 2
THF/agua (20/1)	0.05
IMS/agua (20/1)	0.02
45 DME/agua(20/1)	0.1
Butanona/agua (20/1)	0.4
Acetonitrilo/agua (20/1)	0.1
50 Diglime/agua (20/1)	0.01

55 Conclusión: los valores de lixiviación porcentuales bajos obtenidos demuestran que el sistema catalizador microencapsulado es bastante resistente a los efectos de la lixiviación en una gama de disolventes.

EJEMPLO 20

Un sistema catalizador de paladio microencapsulado de la presente invención se sometió a inspección física y pruebas.

60 Mediante el microscopio óptico, se observó que las microcápsulas tenían una apariencia de esférica a ovalada lo que en alguna medida parece estar influenciado por la carga del catalizador. Bajas cargas de paladio producen microcápsulas más predominantemente esféricas, altas cargas de paladio producen microcápsulas más predominantemente ovaladas.

65 La microscopía electrónica de barrido (SEM) en microcápsulas seccionadas ha mostrado una estructura microporosa homogénea. El patrón de energía dispersiva de rayos X (EDX) en secciones transversales de las microcápsulas mostró una distribución homogénea de Pd en toda el área de la sección transversal. Del mismo modo, la micrografía electrónica de transmisión (TEM) de una microcápsula cortada muestra una distribución uniforme del paladio.

Los sistemas catalizadores de acetato de paladio encapsulado son estables al aire a temperaturas típicas de almacenamiento y no se requieren precauciones especiales de conservación. Las muestras almacenadas a temperatura ambiente no mostraron ninguna pérdida de actividad durante un período de 6 meses. DSC y otras pruebas de estabilidad térmica no mostraron ningún autocalentamiento al calentar las muestras a 400°C en atmósfera de aire.

5

Los resultados iniciales sugieren que las microcápsulas de Pd son físicamente estables bajo condiciones típicas de agitación. Una suspensión de microcápsulas de Pd en tolueno se agitó por 5 semanas con un agitador magnético, y se encontró que el nivel de Pd en el tolueno era constante a 0.5 ppm durante ese período.

10

La distribución del tamaño de partícula para un lote se determinó mediante un contador Coulter usando un analizador del tamaño de partículas LS. Se muestra una traza de tamaño partícula típico de un lote microcápsulas de Pd que se clasificó para eliminar los finos de menos de 50 micras de partículas grandes de más de 300 micras.

15

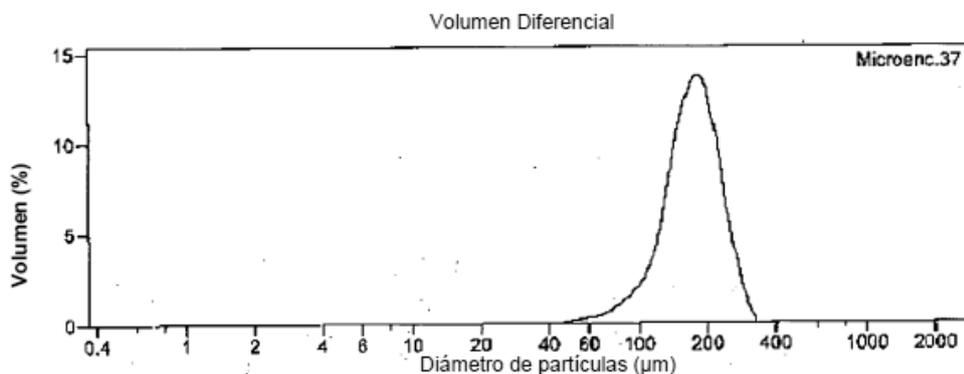
Beckman Coulter - Analizador de Tamaño de Partículas LS

20

Nombre del archivo:	Microenc.37	ID del Grupo:	Catalizadores microencapsulados
ID de la muestra:	NBZ2632/37	Operador:	MN
Número de corrida:	1		
Comentarios:	corrida 10L @240rpm		
Método óptico:	Fraunhofer.rfd		
LS 320	Módulo de volumen pequeño		
Tiempo de partida:	13:40 28 Nov 2001	Longitud de la corrida:	60 segundos
Oscurecimiento:	9%		
Software:	3.01	Firmware:	2.02 0

35

40



45

50

Estadísticas Volumen (Aritmético)

Microenc.37

55

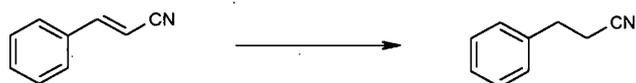
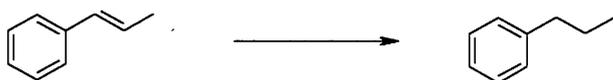
60

65

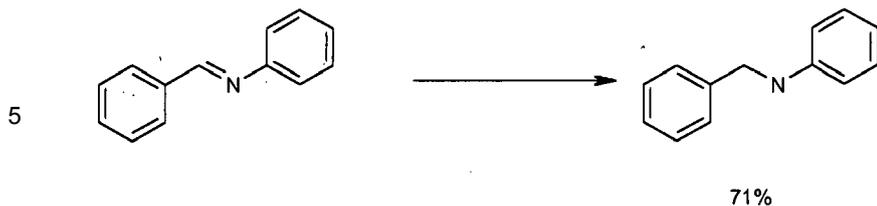
Volumen:	100%				
Prom.;	175.5µm		D.E:	48.60µm	
Prom.:	174.3µm		C.V.:	27.7%	
D(3,2):	133.6µm		Sesgo:	-0.106 sesgado a la izquierda	
Modo:	185.4µm		Curtosis:	0.314 Leptocúrtica	
% <	10	25	50	75	90
µm	117.4	143.9	174.3	207.9	239.6

EJEMPLO 21

Una serie de reacciones de hidrogenación se llevó a cabo con el uso de un catalizador de paladio encapsulado. Todas las reacciones se llevaron a cabo mediante el uso de 2 mmol de alqueno, 250 mg o 5% molar de acetato de paladio inmovilizado como el preparado de acuerdo con el Ejemplo 27 más abajo, hidrógeno 25bar, en 10 ml de disolvente de etanol, agitando en un autoclave a temperatura ambiente durante 18 horas. Todas las reacciones proceden al 100% de conversión.

**EJEMPLO 22**

La siguiente reacción se llevó a cabo con el uso de 2 mmol de alqueno, 250 mg o 5% molar (basado en el contenido de metal) acetato de paladio inmovilizado preparado de acuerdo con el Ejemplo 27, 25bar hidrógeno, en 10ml de disolvente de isopropanol/acetato de etilo, agitación en un autoclave a temperatura ambiente durante 18 horas.



10

EJEMPLO 23

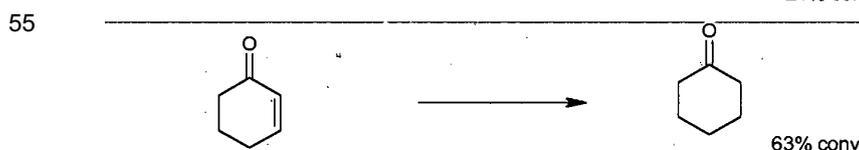
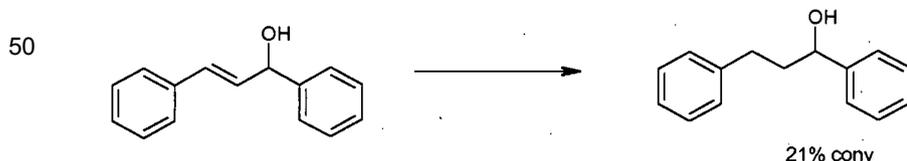
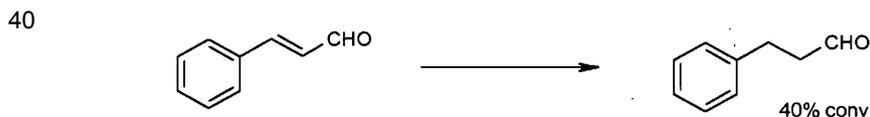
15 La siguiente reacción se llevó a cabo con el uso de 2 mmol de alqueno, 250 mg o 5 % molar (basado en el contenido de metal) acetato de paladio inmovilizado preparado de acuerdo con el Ejemplo 27, 25bar hidrógeno, en 10ml de disolvente de etanol/acetato de etilo, agitación en un autoclave a temperatura ambiente durante 18 horas.



25

EJEMPLO 24

30 Las siguientes hidrogenaciones se realizaron con el uso de una técnica de laboratorio simplificada en la que una atmósfera de hidrógeno se mantiene en un matraz de reacción por medio de un globo de hidrógeno unido al matraz de reacción. Todas las reacciones se llevaron a cabo en 2 mmol de alqueno con 250 mg o 5 % molar (basado en el contenido de metal) acetato de paladio inmovilizado preparado de acuerdo con el Ejemplo 27, en 10ml de disolvente de etanol agitación a temperatura ambiente durante 48 horas.

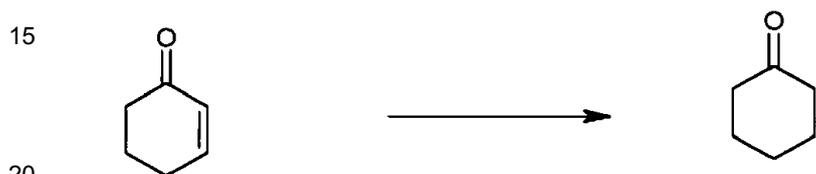


65

5 Conclusión, que mientras que el acetato de Pd microencapsulado funciona bien en la hidrogenación de olefinas con la conversión completa a 25 bar, en algunos casos, también se obtiene una buena conversión en condiciones donde se empleó el simple uso de un globo de hidrógeno durante períodos prolongados.

EJEMPLO 25

10 La siguiente reacción se llevó a cabo mediante el uso de 1 mmol de alqueno, 5% en moles (basado en el contenido de metal) de acetato de paladio microencapsulado (0,4 mmol / g Pd) preparado de acuerdo al Ejemplo 27 más abajo, globo de hidrógeno, temperatura ambiente. Varias condiciones de reacción se comparan las que muestran que puede ser ventajoso preactivar el catalizador.



25
30

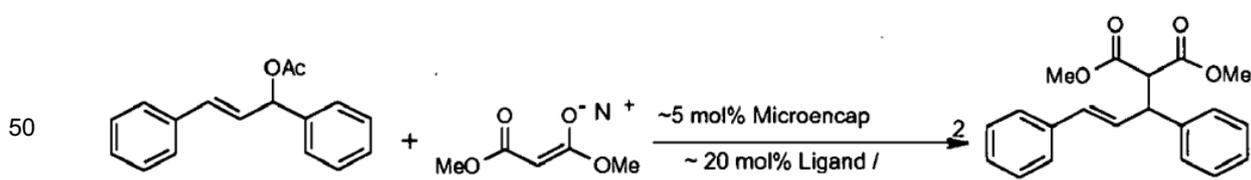
Corrida	Condiciones de reacción	Conversión después de 5 horas (%) ^a	Conversión después de 18 horas (%) ^a
1	EtOH (5ml)	13	63
2	EtOH/EtOAc 1/1 (5ml)	2	51
3	EtOH (5ml)/AcOH (0.05ml)	3	41
4	EtOH (5ml), Pd activado ^b	35	100
5	EtOH (5ml), Pd activado ^c	97	100 (después de 6 horas)

35
36

a - la conversión fue detectada por GC
 b - el acetato de paladio microencapsulado se activó mediante agitación en etanol bajo atmósfera de hidrógeno (18 horas a 25 bar)
 c - se usó el paladio microencapsulado recuperado de la Corrida 4

40 **EJEMPLO 26**

45 Se estudió la adición catalizada con acetato de paladio encapsulado de la sal sódica de malonato de dietilo al acetato de 1,3-difenilprop-2-enilo bajo las siguientes condiciones: 5 % molar (basado en el contenido de metal) de acetato de paladio microencapsulado (0.4mmol/g Pd) preparado de acuerdo con el Ejemplo 27, 20% molar de ligando, reflujo.

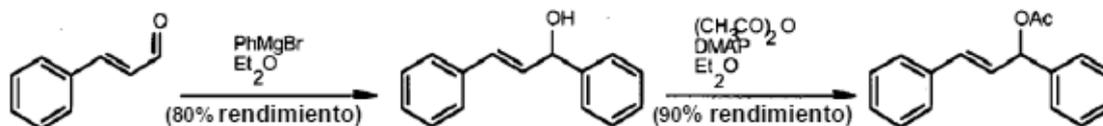


55
60

Experimento	Disolvente	Ligando	Tiempo de Reacción / hr	Recuperación del catalizador / %	Rendimiento del Producto / %
A	THF	PPh ₃	47	98	76 (Rendimiento separado)
B	Dioxano	PPh ₃	21	95	Cuantitativa (HPLC)

65

El material de partida de acetato para los Ejemplos anteriores se sintetizó mediante el uso del procedimiento siguiente.



EJEMPLO 27

Método de preparación del sistema de catalizadores usados en los Ejemplos 21-26.

Preparación de la fase oleosa:

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (29.5g) se disolvió en cloroformo (257.1g, Aldrich) y a la solución resultante se añadió PMPPI (191.1g, Aldrich). Después se dejó reposar la mezcla en los rodillos durante 2 horas a temperatura ambiente.

Encapsulación de paladio:

La mezcla acuosa que contiene agua desionizada (803g), solución Reax 100 M al 40% (95.5g), 25% de solución de PVOH (76.4g) y 20% de solución de Tergitol XD (47.7g) se agitó a 16°C mediante el uso de un agitador de turbina de 3 paletas. La fase oleosa se añadió a una corriente constante y la emulsión de aceite-en-agua se cizalla a 275 rpm durante 12 minutos. La velocidad de cizallamiento se redujo después a 200 rpm. En el inicio del proceso de polimerización se añadieron pocas gotas de antiespumante (Drewplus S-4382, Ashland) para dispersar la espuma en la superficie de la microemulsión. Después se dejó reposar la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas. Las microcápsulas se filtraron después a través de un embudo de vidrio sinterizado (porosidad 16-45 micras) y se lavaron con agua desionizada (5×600 ml), etanol (3×600 ml) y hexano (2×600 ml). Las cápsulas resultantes se secaron en un horno de vacío a 50°C durante 4 horas.

Resultados Analíticos:

Rendimiento del catalizador de Pd encapsulado:	185g	
Análisis ICP-AES:	4.2% Pd	Carga: 0.40 mmol g^{-1}
Distribución de tamaño de partícula:	140 μm (promedio)	
Contenido de humedad:	1.3%	

EJEMPLO 28

Este ejemplo ilustra un método para eliminar los grupos amina colgantes del material de pared de poliurea del $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ microencapsulado.

En un recipiente de reacción de 10 ml se disolvió isocianato de fenilo (0.3 g) en dimetoxietano (8 ml). Las microcápsulas (1g) que contienen $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a una carga de 0.4 mmol/g se añadió después y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Las microcápsulas se filtraron y se lavaron después con DME repetidamente (5×10 ml) antes de secar a 50°C bajo vacío.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sistema catalizador que comprende un catalizador microencapsulado dentro de una capa de microcápsula de polímero permeable, en donde la capa de microcápsula de polímero permeable se forma mediante polimerización interfacial en presencia de acetato de paladio y es una microcápsula de poliurea preparada a partir de al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolueno.
- 10 2. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los poliisocianatos y/o diisocianatos de tolueno se seleccionan del grupo que consiste en diisocianato de 1-cloro-2,4-fenileno, diisocianato de m-fenileno y sus derivados hidrogenados, diisocianato de p-fenileno y sus derivados hidrogenados, 4,4'-metileno-bis(fenil isocianato), diisocianato de 2,4-tolileno, 60% de 2,4-isómero y 40% de 2,6-isómero de diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, 4,4'-metileno-bis (2-metilfenil isocianato), diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, diisocianato de 2,2',5,5'-tetrametil-4,4'-bifenileno, 80% de 2,4- y 20% de 2,6-isómero de diisocianato de tolueno, polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI), diisocianato de 1,6-hexametileno, isoforona diisocianato, tetrametilxileno diisocianato y 1,5-naftileno diisocianato.
- 15 3. Un sistema catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la microcápsula de poliurea se prepara a partir de polimetileno polifenilisocianato (PMPPI) o mezclas de polimetileno polifenilisocianato (PMPPI) con diisocianato de tolueno.
- 20 4. Un proceso para la preparación de un sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, el proceso comprende formar una capa de la microcápsula de polímero permeable mediante polimerización interfacial en presencia de acetato de paladio, en donde la polimerización interfacial comprende condensación del al menos un poliisocianato y/o diisocianato de tolueno.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde los poliisocianatos y/o diisocianatos de tolueno se seleccionan del grupo que consiste en diisocianato de 1-cloro-2,4-fenileno, diisocianato de m-fenileno y su derivado hidrogenado, diisocianato de p-fenileno y su derivado hidrogenado, 4,4'-metileno-bis(isocianato de fenilo), diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de tolueno, 60 % de 2,4-isómero y 40 % de 2,6-isómero, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, 4,4'-metileno-bis (isocianato de 2-metilfenilo), diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, diisocianato de 2,2',5,5'-tetrametil-4,4'-bifenileno, 80% de 2,4- y 20% de 2,6-isómero de diisocianato de tolueno, polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI), diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametilxileno y diisocianato de 1,5-naftileno.
- 30 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en donde la microcápsula de poliurea se prepara a partir de polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI) o mezclas de polifenilisocianato de polimetileno (PMPPI) con diisocianato de tolueno.
- 35 7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, que comprende
 (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) reaccionar uno o más de los materiales formadores de pared de las microcápsulas en la interfase entre la primera fase dispersa y la segunda fase continua para formar una microcápsula de polímero que
 40 encapsula el núcleo de la primera fase dispersa, y opcionalmente
 (d) recuperar las microcápsulas de la fase continua.
- 45 8. Un proceso para la preparación de bifenilos opcionalmente sustituidos que comprende reaccionar un haluro de arilo o haluro equivalente opcionalmente sustituido con un éster o ácido aril borónico opcionalmente sustituido en presencia de un sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 50 9. Un proceso para la preparación de bifenilos opcionalmente sustituidos que comprende reaccionar un haluro de arilo o haluro equivalente opcionalmente sustituido con un a tri-alquilarilestaño en presencia de un sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 55 10. Un proceso para la preparación de alquenos opcionalmente sustituidos que comprende reaccionar un haluro de arilo o haluro equivalente opcionalmente sustituido con un alqueno opcionalmente sustituido con hasta tres sustituyentes en presencia de un sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 60 11. Un proceso para la preparación de un producto hidrogenado que comprende reaccionar un sustrato, en donde el sustrato contiene un grupo o enlace hidrogenable, con hidrógeno en presencia de un sistema catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.