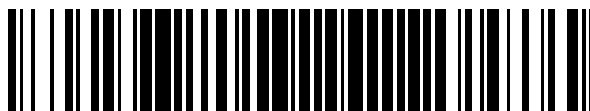


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 237**

51 Int. Cl.:

C01G 25/00 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2003 E 03761645 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 1527018**

54 Título: **Composición en base a óxido de circonio y óxidos de cerio, lantano y otro metal de tierras raras, su método de preparación y su uso como catalizador**

30 Prioridad:

26.06.2002 FR 0207926

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

18.02.2016

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
25, rue de Clichy
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

HEDOUIN, CATHERINE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 560 237 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

Composición en base a óxido de circonio y óxidos de cerio, lantano y otro metal de tierras raras, su método de preparación y su uso como catalizador

La presente invención se refiere a una composición en base a óxido de circonio y óxidos de cerio, lantano y otro metal de tierras raras, su método de preparación y su uso como catalizador.

Actualmente, para el tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna (catálisis postcombustión automóvil) se utilizan catalizadores denominados multifuncionales. Por multifuncional, se entenderá aquellos catalizadores que pueden llevar a cabo no solo la oxidación, en particular, del monóxido de carbono y de los hidrocarburos presentes en los gases de escape, sino también la reducción en particular de óxidos de nitrógeno también presentes en estos gases (catalizadores de "triple vía"). El óxido de circonio y el óxido de cerio se consideran actualmente dos constituyentes particularmente importantes e interesantes para este tipo de catalizadores. Para que sean eficaces, estos catalizadores deben presentar un área superficial específica importante incluso a elevada temperatura.

Existe una necesidad de catalizadores que puedan utilizarse a temperaturas cada vez más elevadas y, por ello, presentan una alta estabilidad en su área superficial específica.

Es por tanto objetivo de la invención desarrollar una composición catalítica que pueda satisfacer esta necesidad.

Para tal fin, la composición de la invención se basa en óxido de circonio y óxido de cerio en una relación atómica Zr/Ce > 1, comprende además óxido de lantano y óxido de metal de tierras raras distinto a cerio y lantano, se caracteriza por que presenta un contenido de azufre inferior a 200 ppm y por que después de la calcinación durante 6 horas a 1150 °C tiene un área superficial específica de al menos 10 m²/g.

La invención se refiere también a un método de preparación de la composición previa y este método se caracteriza por que comprende las siguientes etapas:

- preparar una mezcla que comprende compuestos de cerio, de lantano y de metal de tierras raras previamente citado y un sol de un compuesto de circonio;
- poner en contacto dicha mezcla con una solución de un compuesto básico por el que se obtiene un precipitado;
- calentar dicho precipitado en un medio acuoso a una temperatura de al menos 100 °C;
- calcinar el precipitado así obtenido.

Como se ha mencionado previamente, la composición de la invención presenta valores de área superficial específicos particularmente elevados a una temperatura de 1150 °C.

Otras características, detalles y ventajas de la invención resultarán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción, así como un ejemplo práctico no limitativo destinado a ilustrar.

Para la siguiente descripción, se entenderá por área superficial específica, el área superficial específica B.E.T. determinada por la adsorción de nitrógeno según la norma ASTM D 3663-78 establecida a partir del método BRUNAUER-EMMETT-TELLER descrito en el periódico *"The Journal of the American Chemical Society"*, 60, 309 (1938)".

Además, las calcinaciones mediante las cuales se proporcionan los valores de área superficial, son calcinaciones en aire.

Por metal de tierras raras se entenderá los elementos del grupo constituido por itrio y los elementos de la tabla periódica de número atómico entre 57 y 71 inclusive.

Las composiciones de la invención se basan en óxido de circonio y comprenden asimismo óxidos de otros tres elementos. Estos elementos son cerio, lantano y un tercer metal de tierras raras diferente a cerio y lantano. Este tercer metal de tierras raras puede ser, en particular, neodimio.

Las composiciones de la invención se caracterizan además por su área superficial específica tras la calcinación a temperaturas elevadas. Por consiguiente, tras la calcinación durante 6 horas a 1150 °C, esta área superficial específica puede ser de al menos 10 m²/g, más particularmente de al menos 15 m²/g.

Esta área superficial mantiene valores aún significativos tras la calcinación durante 6 horas a 1200 °C, concretamente al menos 3 m²/g.

Según los modos de realización, las composiciones de la invención pueden presentar asimismo áreas superficiales elevadas a 900 °C tras 6 horas de calcinación, por ejemplo de al menos 50 m²/g, más particularmente de al menos

70 m²/g y aún más particularmente de al menos 75 m²/g. A 1000 °C, tras 6 horas de calcinación, esta área superficial puede ser de al menos 40 m²/g, más particularmente de al menos 55 m²/g.

Además, tras la calcinación durante 6 horas a 1100 °C, las composiciones de la invención pueden posiblemente, según los modos de realización, presentar un área superficial específica de al menos 20 m²/g.

Según un modo de realización particular, las composiciones de la invención pueden presentarse en forma de una solución sólida pura de óxidos de cerio, lantano y otro metal de tierras raras en el óxido de circonio. Se entenderá que el cerio, el lantano y el otro metal de tierras raras se presentan completamente en solución sólida en el circonio. Los espectros de difracción de rayos x de estas composiciones revelan en particular, en el seno de estas últimas, la existencia de una fase única claramente identificable y que corresponde a la de un óxido de circonio cristalizado en el sistema cúbico o tetragonal, reflejando así la incorporación de cerio, lantano y otro metal de tierras raras en la red cristalina del óxido de circonio, y por consiguiente, la obtención de una solución sólida auténtica.

En este modo de realización la fase de solución sólida es estable. Se entenderá que tras las calcinaciones a 900 °C así como a 1000 °C en los periodos mencionados previamente las composiciones de la invención se presentan siempre en esta fase única. Asimismo, y según el modo de realización más particular, pueden mantener también esta estructura de solución sólida pura incluso tras la calcinación durante 6 horas a 1100 °C. Dicho de otro modo, no se observa desmezcla en el intervalo de temperaturas de 900 °C a 1100 °C.

Los contenidos de los diferentes elementos en las composiciones pueden variar. Estos contenidos se expresan en el presente documento y para toda la descripción en peso de óxido (ZrO₂, CeO₂, TR₂O₃, TR designan el lantano y el otro metal de tierras raras). Generalmente, el contenido de circonio es de al menos 50 %, más particularmente de al menos 60 % y aún más particularmente de al menos 70 %. Para el cerio, este contenido es generalmente inferior al 50 %, más particularmente no superior al 40 % y aún más particularmente no superior al 25 %. El contenido de lantano es generalmente no superior al 5 % y puede comprender más particularmente entre 1 % y 3 %. Por último, este contenido puede ser no superior al 15 % para el metal de tierras raras y puede comprender más particularmente entre 3 % y 10 %. En el caso de las composiciones en forma de soluciones sólidas, los contenidos limitados superiores de lantano y el tercer metal de tierras raras se imponen de hecho por el único límite de solubilidad de estas especies en el óxido de circonio.

Otra característica de las composiciones de la invención es que están libres de azufre. Se entenderá que el contenido de azufre es inferior a 200 ppm, preferentemente inferior a 100 ppm. Este contenido se expresa en peso de sulfato (SO₄) en relación con el conjunto de la composición.

Se describirá a continuación el método de preparación de las composiciones de la invención.

La primera etapa de este método consiste en preparar una mezcla que comprende compuestos de cerio, lantano y por una parte el tercer metal de tierras raras y por otra parte un sol de un compuesto de circonio.

Esta mezcla se realiza generalmente en un medio acuoso.

Por sol se referirá a cualquier sistema constituido de partículas sólidas finas de dimensiones coloidales, es decir, dimensiones comprendidas entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 500 nm, en base a un compuesto de circonio, este compuesto es generalmente un óxido y/o un óxido hidratado de circonio, suspendido en una fase líquida acuosa, dichas partículas pueden contener además, posiblemente, cantidades residuales de iones unidos o adsorbidos tales como por ejemplo nitratos, acetatos, cloruros o amoniones. Se tendrá en cuenta que en dicho sol, el circonio puede encontrarse completamente en forma de coloides, o simultáneamente en forma de iones y en forma de coloides.

El sol de partida puede obtenerse, en particular, por tratamiento térmico o hidrólisis en caliente de una solución de oxicloruro de circonio (ZrOCl₂). Este tratamiento se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 80 °C y puede comprenderse entre aproximadamente 100 °C y 300 °C, preferentemente entre 120 °C y 200 °C, la concentración de la solución de oxicloruro de circonio se comprende preferentemente entre 0,1 y 3 moles/l, más particularmente entre 0,5 y 2 moles/l, expresada como ZrO₂.

El sol de circonio puede obtenerse también por la acción del ácido nítrico en un hidróxido o un carbonato de circonio. Para obtener un sol como se ha definido previamente, esta acción debe llevarse a cabo en condiciones específicas. Por consiguiente, la relación molar NO₃⁻/Zr debe comprenderse entre aproximadamente 1,7 y aproximadamente 2,3 en el caso de un hidróxido y aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2 en el caso de un carbonato. Más allá de los valores máximos de esta relación, se corre el riesgo de no obtener coloides. Por debajo del valor mínimo de la misma relación, las propiedades de estabilidad del área superficial de las composiciones corren el riesgo de no poder obtenerse.

Se pueden utilizar, en particular, soles de circonio con un tamaño medio de coloides comprendido entre 5 nm y 500 nm, y ventajosamente comprendido entre 10 y 200 nm (el tamaño o diámetro hidrodinámico medio es tal que se

determina por la difusión cuasi-elástica de la luz según el método descrito por Michael L. Mc CONNELL en la revista *Analytical Chemistry* 53, n.º 8, 1007 A, 1981).

- 5 Como compuestos de cerio, lantano, y metal de tierras raras, útiles en el método de la invención, se pueden mencionar, por ejemplo, sales de ácidos inorgánicos u orgánicos, en particular sulfato, nitrato, cloruro o acetato. Se pueden utilizar, más particularmente, sales de cerio IV tales como nitrato cérico o nitrato cérico amoniacal. Se tendrá en cuenta que los nitratos son, en general, particularmente adecuados.
- 10 Las cantidades de circonio, cerio, lantano y metal de tierras raras en la mezcla deben corresponder a las proporciones estequiométricas requeridas para obtener la composición final deseada.
- La segunda etapa del método consiste en poner en contacto la mezcla obtenida en la primera etapa con una solución de un compuesto básico. Se obtiene un precipitado.
- 15 Como compuesto básico se puede mencionar los productos de tipo hidróxido o carbonato. Se puede citar hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos. También se puede utilizar aminas secundarias, terciarias o cuaternarias. Sin embargo, pueden preferirse las aminas y el amoníaco puesto que reducen el riesgo de contaminación por cationes alcalinos o alcalinotérreos. Se puede mencionar asimismo la urea.
- 20 La forma de efectuar la puesta en contacto de la mezcla y de la solución, es decir, el orden de introducción de los mismos, no es crítica. Sin embargo, esta puesta en contacto puede realizarse mediante la introducción de la mezcla en la solución del compuesto básico. Se prefiere esta variante para obtener las composiciones en forma de soluciones sólidas.
- 25 Se observará finalmente que cuando la mezcla de partida contiene un compuesto de cerio que se encuentra en forma de Ce III, se prefiere implicar en el transcurso del método un agente oxidante, por ejemplo agua oxigenada. Este agente oxidante puede utilizarse añadiéndose al medio de reacción durante esta segunda etapa.
- 30 La puesta en contacto o la reacción entre la mezcla y la solución, en particular, la adición de la mezcla en la solución del compuesto básico, puede efectuarse a la vez, gradualmente o de forma continua, y se realiza preferentemente en agitación. Se realiza preferentemente a temperatura ambiente. Finalmente, la reacción se realiza en condiciones tales que el pH del medio formado es de al menos 7, más particularmente de al menos 9.
- La siguiente etapa del método es la etapa de calentamiento del precipitado en el medio acuoso.
- 35 Este calentamiento puede realizarse directamente en el medio de reacción obtenido tras la reacción con el compuesto básico o en una suspensión obtenida tras la separación del precipitado del medio de reacción, lavado eventual y resuspensión al agua del precipitado. La temperatura a la que se calienta el medio es de al menos 100 °C. El medio se mantiene así a una temperatura constante durante un periodo que es usualmente de al menos 30 minutos et más particularmente de al menos 1 hora. El calentamiento puede realizarse a presión atmosférica o posiblemente a una presión superior.
- 40 El medio sometido al calentamiento es preferentemente un pH básico.
- 45 Es posible realizar varios calentamientos. De esta manera, el precipitado obtenido tras la etapa de calentamiento se puede volver a suspender en el agua y posiblemente después de un lavado, se puede efectuar un calentamiento adicional del medio así obtenido. Este calentamiento adicional se realiza en las mismas condiciones que las descritas para la primera.
- 50 En una última etapa del método según la invención, el precipitado recuperado, después del posible lavado y/o secado, se calcina. Esta calcinación permite desarrollar la cristalinidad del producto formado, y también puede ajustarse y/o seleccionarse en función de la temperatura de utilización posterior reservada a la composición según la invención, y teniendo en cuenta el hecho de que el área superficial específica del producto es aún más pequeña cuando más elevada es la temperatura de calcinación empleada. Dicha calcinación se realiza generalmente en aire, aunque no se excluye evidentemente una calcinación realizada por ejemplo en gas inerte o en atmósfera controlada (oxidante o reductora).
- 55 En la práctica, en general, se limita la temperatura de calcinación en un intervalo de valores comprendidos entre 300 y 1000 °C.
- 60 Las composiciones de la invención tales como las que se han descrito previamente o como las que se han obtenido en el método descrito previamente se presentan en forma de polvos aunque pueden conformarse posiblemente para presentarse en forma de gránulos, perlas, cilindros o panales de dimensiones variables.
- 65 La invención también se refiere a sistemas catalíticos que comprenden las composiciones de la invención. Para tales sistemas, estas composiciones pueden aplicarse también a cualquier soporte utilizado usualmente en el campo de la

catálisis, es decir, en particular, soportes térmicamente inertes. Este soporte puede seleccionarse entre alúmina, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de circonio, sílice, espinelos, zeolitas, silicatos, fosfatos de silicoaluminio cristalinos, fosfatos de aluminio cristalino.

Las composiciones pueden utilizarse asimismo en sistemas catalíticos que comprenden un recubrimiento (recubrimiento por inmersión) con propiedades catalíticas y en base a estas composiciones, en un sustrato del tipo, por ejemplo monolito metálico o cerámico. El recubrimiento puede comprender también un soporte del tipo que se ha mencionado previamente. Este recubrimiento se obtiene al mezclar la composición con el soporte para formar una suspensión que puede depositarse en el sustrato.

Estos sistemas catalíticos y más particularmente las composiciones de la invención pueden encontrar numerosas aplicaciones. De esta manera se adaptan particularmente bien, y por consiguiente son útiles en la catálisis de diversas reacciones tales como, por ejemplo, deshidratación, hidrosulfuración, hidrodesnitrificación, desulfuración, hidrosulfuración, deshidrohalogenación, reformado, reformado con vapor, craqueo, hidrocrqueo, hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, dismutación, oxicloración, deshidrociclación de hidrocarburos u otros compuestos orgánicos, reacciones de oxidación y/o de reducción, reacción de Claus, tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna, desmetalación, metanación, conversión de desviación.

En caso de estos usos en catálisis, las composiciones de la invención se emplean en combinación con los metales preciosos. La naturaleza de estos metales y sus técnicas de incorporación en estas composiciones se conocen bien por los expertos en la materia. Por ejemplo, los metales pueden ser platino, rodio, paladio o iridio, en particular, pueden incorporarse a las composiciones por impregnación.

Entre los usos mencionados, el tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna (catálisis postcombustión automóvil) constituye una aplicación particularmente interesante. Por consiguiente, la invención se refiere además a un método de tratamiento de gases de escape de los motores de combustión interna que se caracteriza por que, como catalizador, se utiliza un sistema catalítico como el que se ha descrito previamente o una composición según la invención como se ha descrito previamente.

Se proporcionará a continuación un ejemplo.

Ejemplo

Este ejemplo se refiere a la síntesis de un óxido de composición $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2.\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ de proporciones respectivas en peso de 73,5/20/2,5/4.

Materias primas utilizadas:

Las concentraciones C se expresan en óxido

Solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	C= 29,2 %	d= 1,718 g/cm ³
Solución de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	C= 29,1 %	d= 1,775 g/cm ³
Solución de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	C= 26,7 %	d= 1,682 g/cm ³
NH_4OH al 20 % (Prolabo)		
ZrOCl_2 C= 24,6 % en ZrO_2		

Preparación de sol de circonio

Se preparó en primer lugar una solución de oxicloruro de circonio C= 24,6 % en ZrO_2 . La solución se trata a continuación en un autoclave a 160 °C durante 8 horas en agitación (80 revoluciones/min). La suspensión así obtenida se centrifuga a 3500 revoluciones/min y después se peptiza (el contenido de óxido de circonio es del 38 %).

Preparación del óxido $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2.\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$

El sol de circonio así sintetizado se dispersa en 350 ml de agua y se añade al conjunto de soluciones de nitrato de cerio, lantano y neodimio en agitación durante 10 minutos.

Además, en un reactor con una capacidad de 1 litro, se introducen 500 ml de la solución de amoníaco. A esta solución se añade la suspensión previamente preparada con un caudal de 10 ml/min. El pH al final de la adición es igual a 10,5. El precipitado se centrifuga ($v= 4500$ rev/min) y a continuación se vuelve a suspender en 760 ml de agua amoniacal con pH= 10,5 y se centrifuga de nuevo. La operación se repite tres veces. La torta así obtenida se vuelve a suspender en 760 ml de agua amoniacal y se mantiene en agitación ($v=300$ revoluciones/min) durante 2 horas a 150 °C. Después del enfriamiento, la suspensión se centrifuga y a continuación se lava en presencia de agua amoniacal (pH=10,5) en las condiciones que se han descrito previamente. Esta operación se repite tres veces y a continuación la torta resultante se vuelve a suspender en una concentración de 100 g/l en óxido y se atomiza en Buchi®. Las temperaturas de entrada y salida del aire de Buchi® son iguales a 250 °C y 110 °C, respectivamente.

El sólido seco se calcina a continuación en un horno de copela durante 4 horas a 900 °C (velocidad de calentamiento 1 °C/min).

Áreas superficiales específicas

5 A continuación se proporcionan las áreas superficies del producto obtenido tras la calcinación a diferentes temperaturas.

10 4 horas, 900 °C: 77 m²/g, 10 horas, 1000 °C: 55 m²/g, 10 horas, 1000 °C: 23 m²/g, 10 horas, 1150 °C: 16 m²/g, 10 horas, 1200 °C: 3,5 m²/g.

El diagrama de rayos x de la composición tras la calcinación a 900 °C y 1000 °C muestra que se encuentra en forma de solución sólida que corresponde a un óxido de circonio tetragonal.

REIVINDICACIONES

1. Composición a base de óxido de circonio que comprende óxido de cerio en una relación atómica $Zr/Ce > 1$, y comprende además óxido de lantano y óxido de un metal de tierras raras distinta a cerio y lantano, caracterizada por que presenta un contenido de azufre inferior a 200 ppm y por que tras la calcinación durante 6 horas a 1150 °C, posee un área superficial específica de al menos 10 m²/g.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que tras la calcinación durante 6 horas a 1150 °C, posee un área superficial específica de al menos 15 m²/g.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que tras la calcinación durante 6 horas a 1200 °C, posee un área superficial específica de al menos 3 m²/g.
4. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que tras la calcinación durante 6 horas a 900 °C, posee un área superficial específica de al menos 50 m²/g, más particularmente de al menos 70 m²/g.
5. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que tras la calcinación durante 6 horas a 1000 °C, posee un área superficial específica de al menos 40 m²/g.
6. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el metal de tierras raras es neodimio.
7. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el contenido en peso de los óxidos es al menos 50 % para el circonio, inferior al 50 % para el óxido de cerio, no superior al 5 % para lantano y no superior al 15 % para el metal de tierras raras diferente a cerio y lantano.
8. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que presenta un contenido en peso de óxido de cerio no superior al 40 %.
9. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que presenta un contenido en peso de óxido de metal de tierras raras diferente a cerio y lantano de entre 3 % y 10 %.
10. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que presenta un contenido de azufre inferior a 100 ppm.
11. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que tras la calcinación a 1000 °C durante 6 horas, se encuentra en forma de una solución sólida pura de óxidos de cerio, lantano y otro metal de tierras raras en el óxido de circonio.
12. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que tras la calcinación a 1100 °C durante 6 horas, se encuentra en forma de solución sólida de óxidos de cerio, lantano y otro metal de tierras raras en el óxido de circonio.
13. Método de preparación de una composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - preparar una mezcla que comprende compuestos de cerio, de lantano y de metal de tierras raras anteriormente citado y un sol de un compuesto de circonio;
 - poner en contacto dicha mezcla con una solución de un compuesto básico por el que se obtiene un precipitado;
 - calentar dicho precipitado en un medio acuoso a una temperatura de al menos 100 °C;
 - calcinar el precipitado así obtenido.
14. Método según la reivindicación 13, caracterizado por que se utiliza un sol de un compuesto de circonio que se ha obtenido por tratamiento térmico de una solución acuosa de un óxido de oxicloruro de circonio.
15. Método según la reivindicación 13, caracterizado por que se utiliza un sol de un compuesto de circonio que se ha obtenido por la acción del ácido nítrico en un hidróxido o carbonato de circonio en una relación molar NO_3/Zr entre 1,7 y 2,3 en el caso de un hidróxido y 1,7 y 2 en el caso de un carbonato.
16. Método según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que el calentamiento del precipitado se realiza a pH básico.
17. Método según una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por que la mezcla previa se pone en contacto con la solución de un compuesto básico introduciendo dicha mezcla en esta solución.
18. Sistema catalítico, caracterizado por que comprende una composición según una de las reivindicaciones 1 a 12.

19. Método de tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna, caracterizado por que, como catalizador, se utiliza un sistema catalítico según la reivindicación 18 o una composición según una de las reivindicaciones 1 a 12.