



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 236**

51 Int. Cl.:
B01J 27/26 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C08G 65/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00945258 .2**
96 Fecha de presentación : **07.07.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1194231**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.04.2002**

54 Título: **Método de humedad incipiente para obtener catalizadores de cianuro que contienen metal.**

30 Prioridad: **09.07.1999 US 143087 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Molzahn, David, C. y**
Dianis, William, P.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 315 236 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).

ES 2 315 236 T3

DESCRIPCIÓN

Método de humedad incipiente para obtener catalizadores de cianuro que contienen metal.

5 Esta invención se refiere a ciertos catalizadores que contienen metales y a métodos para preparar catalizadores que contienen metales para la polimerización de óxido de alquileno.

10 Los óxidos de alquileno tales como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de 1,2-butileno se polimerizan para formar una amplia variedad de productos de tipo poliéter. Por ejemplo, los poliéter-poliolios se preparan en grandes cantidades para aplicaciones de poliuretano. Otros poliéteres se usan como lubricantes, líquidos para frenos, líquidos para compresores y otras muchas aplicaciones.

15 Estos poliéteres se preparan habitualmente polimerizando uno o más óxidos de alquileno en presencia de un compuesto iniciador y un catalizador. Recientemente, los denominados catalizadores de cianuro metálico doble (DMC, del inglés Double Metal Cyanide) se han usado comercialmente como catalizadores de polimerización para óxidos del alquileno. Estos catalizadores se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. n° 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813 entre otras muchas. La solicitud de patente europea EP 0 755 716 describe cierto catalizador de hexacianocobaltato de zinc que contiene menos de 0,2 moles de sal de haluro de zinc por mol de compuesto DMC. Aunque estos catalizadores se describen muy ampliamente en la bibliografía de patentes, solamente un número limitado de formas del catalizador han mostrado ser catalizadores de polimerización de óxido de alquileno activos.

20 Los catalizadores activados se preparan típicamente mezclando un exceso de una sal soluble en agua de un metal M con un compuesto soluble en agua que contiene un anión del tipo $M^1[(CN)_r(X)_t]$, en disolución acuosa. Es esencial un exceso de la sal de M para producir un catalizador activo. Además, las formas activas del catalizador requieren todas la presencia de un agente complejante orgánico. En procesos convencionales, esto se consigue añadiendo el agente complejante a una o ambas de las disoluciones de partida o añadiendo por separado el agente complejante inmediatamente tras mezclar las disoluciones de partida. Un complejo catalizador que contiene el $M_b[M^1(CN)_r(X)_t]_c$ insoluble, asociado con el agente complejante y agua ligada, precipita y se lava, habitualmente múltiples veces, con mezclas del agente complejante y agua.

25 El método de preparación descrito tiene varias desventajas. Primero, la variedad de composiciones que se pueden obtener está limitada usualmente a aquellas que tienen un solo tipo de ión M.

30 Segundo, como la sal del metal M es soluble en agua, al menos una parte de la sal en exceso permanece en la fase acuosa cuando el complejo catalizador precipita primero. Esta sal se pierde cuando el catalizador precipitado se aísla. Así, algo de la sal se pierde, y a no ser que el producto se analice posteriormente, a menudo no se sabe cuanto de la sal en exceso se incorpora en el catalizador. Esto puede ser importante, pues se cree que la actividad del complejo catalizador depende de la presencia de un exceso de la sal.

35 Además, el método de preparación descrito anteriormente usa mucho más compuesto de agente complejante del que se une realmente al complejo catalizador. Esto da como resultado costes en materia prima superiores y aumenta el coste global de la obtención del complejo catalizador.

40 Así, sería deseable proporcionar un método por el cual se puedan incorporar cantidades controladas de sal metálica en exceso a un catalizador de cianuro que contiene metal. Además, sería deseable proporcionar un método menos caro para obtener estos complejos catalizadores que contienen metales, y reducir las cantidades de materias primas y el número de etapas necesarias para preparar estos complejos catalizadores.

45 En un aspecto, esta invención es un método para preparar un catalizador que contiene metal, que comprende las etapas de:

- a) formar una primera disolución de una sal metálica en agua;
- 55 b) formar una segunda disolución acuosa de un compuesto de cianuro metálico o una mezcla de los mismos con un compuesto adicional que tiene un anión que contiene metal de transición, que forma una sal insoluble con el metal en dicha sal metálica;
- 60 c) mezclar dichas primera y segunda disoluciones en proporciones tales que no esté presente más de una cantidad estequiométrica de la sal metálica en la mezcla, referido al número de equivalentes del compuesto de cianuro metálico y cualquier compuesto adicional presente, en condiciones tales que la sal metálica, el compuesto de cianuro metálico y el compuesto adicional, si se encuentra presente, reaccionan para formar un precipitado insoluble;

65 donde la etapa c) se lleva a cabo en presencia de un compuesto agente complejante orgánico, la etapa c) está seguida del lavado del precipitado insoluble con un compuesto agente complejante orgánico, o ambos, después

ES 2 315 236 T3

- d) eliminar el agua en exceso y cualquier agente complejante orgánico en exceso del precipitado insoluble para formar un precipitado aislado; y
- 5 e) mezclar el precipitado aislado con una disolución de impregnación que contiene una cantidad adicional de una sal metálica disuelta en agua o una mezcla de agua y un agente complejante orgánico soluble, en condiciones tales que la disolución de impregnación es absorbida sustancialmente por el precipitado aislado, donde la concentración de la sal metálica en la disolución de impregnación es tal que se proporcionan 0,1 a 1,5 moles de sal metálica a dicha disolución de impregnación por mol de compuesto de cianuro metálico y anión que contiene metal de transición en el precipitado aislado.

10 El método del primer aspecto de la invención proporciona un modo conveniente de obtención de complejos catalizadores que contienen metales, que tienen un contenido controlado de sal metálica en exceso. El método además, impide o minimiza las pérdidas de sal metálica durante las etapas de lavado.

15 En otro aspecto, esta invención es un método para preparar un catalizador que contiene metal, que comprende las etapas de:

- a) formar una primera disolución de una sal metálica en agua;
- 20 b) formar una segunda disolución acuosa de un compuesto de cianuro metálico o una mezcla del mismo con un compuesto adicional que tiene un anión que contiene metal de transición, que forma una sal insoluble con el metal en dicha sal metálica;
- 25 c) en ausencia sustancial de un agente complejante orgánico, mezclar dichas primera y segunda disoluciones en proporciones tales que no esté presente más de una cantidad estequiométrica de la sal metálica en la mezcla de reacción, referido al número de equivalentes del compuesto de cianuro metálico y cualquier compuesto adicional presente, en condiciones tales que la sal metálica, el compuesto de cianuro metálico y el compuesto adicional, si se encuentra presente, reaccionan para formar un precipitado insoluble;
- 30 d) eliminar el agua en exceso del precipitado insoluble para formar un precipitado aislado;
- e) mezclar el precipitado aislado con una disolución de impregnación que contiene una cantidad adicional de una sal metálica disuelta en una mezcla de agua y un agente complejante orgánico soluble, en condiciones tales que la disolución de impregnación es absorbida sustancialmente por el precipitado aislado, donde la concentración de la sal metálica en la disolución de impregnación es tal que se proporcionan 0,1 a 1,5 moles de sal metálica a dicha disolución de impregnación por mol de compuesto de cianuro metálico y anión que contiene metal de transición en el precipitado aislado.

40 Este segundo aspecto de la invención proporciona un método por el cual se puede preparar un catalizador de cianuro que contiene metal, sumamente activo, usando una cantidad reducida de agente complejante orgánico y con un exceso de la sal metálica controlado fácilmente. La actividad de este catalizador es particularmente sorprendente ya que los métodos convencionales de preparación de catalizadores que contienen metales requieren la adición de grandes cantidades de agente complejante durante la precipitación inicial del complejo catalizador.

45 Además, este método proporciona un modo conveniente de obtención de complejos catalizadores especializados, ya que se pueden usar diferentes sales metálicas para obtener el precipitado inicial y en la disolución de impregnación.

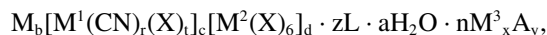
50 En un tercer aspecto, esta invención es un método para preparar un catalizador de cianuro que contiene metal, que comprende las etapas de:

- a) formar una primera disolución de una sal metálica en agua;
- 55 b) formar una segunda disolución acuosa de un compuesto de cianuro metálico o una mezcla del mismo con un compuesto adicional que tiene un anión que contiene metal de transición, que forma una sal insoluble con el metal en dicha sal metálica;
- 60 c) mezclar dichas primera y segunda disoluciones en proporciones tales que no esté presente más de una cantidad estequiométrica de la sal metálica en la mezcla de reacción, referido al número combinado de equivalentes del compuesto de cianuro metálico y compuesto adicional, si hay, en condiciones tales que la sal metálica, el compuesto de cianuro metálico y el compuesto adicional, si se encuentra presente, reaccionan para formar un precipitado insoluble;
- d) eliminar el agua en exceso del precipitado insoluble para formar un precipitado aislado; y
- 65 e) mezclar el precipitado aislado con una disolución de impregnación que contiene una cantidad adicional de una sal metálica disuelta en una mezcla de agua y un agente complejante orgánico soluble, donde la concentración de la sal metálica en la disolución de impregnación es tal que se proporcionan 0,1 a 1,5

ES 2 315 236 T3

moles de sal metálica a dicha disolución de impregnación por mol de compuesto de cianuro metálico y anión que contiene metal de transición en el precipitado aislado.

5 El catalizador de cianuro que contiene metal, preparado por el método de esta invención se puede representar por la fórmula general:



10 en la que

M es un ion metálico que forma un precipitado insoluble con el grupo $M^1(CN)_r(X)_t$, y que tiene al menos una sal soluble en agua;

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

cada X representa independientemente un grupo distinto a cianuro que coordina con un ion M^1 o M^2 ;

20 L representa un agente complejante orgánico;

$M^3_xA_y$ representa una sal soluble en agua de ion metálico M^3 y anión A;

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

25 d es cero o un número positivo;

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

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

30 z, a y n son números positivos (que pueden ser fracciones) que indican las cantidades relativas del agente complejante, moléculas de agua y $M^3_xA_y$, respectivamente.

35 Los grupos X en cualquier $M^2(X)_6$ no tienen que ser todos iguales. La razón molar de c:d es de manera ventajosa, de 100:0 a 20:80, más preferiblemente de 100:0 a 50:50 e incluso más preferiblemente de 100:0 a 80:20.

La expresión "sal metálica" se usa en esta memoria para referirse a una sal de fórmula M_xA_y o $M^3_xA_y$, donde M, M^3 , x, A e y son como se ha definido anteriormente.

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

45 Aniones A adecuados incluyen haluros tales como cloruro y bromuro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato y un carboxilato C_{1-4} . Se prefiere especialmente el ion cloruro.

La expresión "compuesto de cianuro metálico" se usa en esta memoria para referirse a un compuesto como el representado por la estructura $B_u[M^1(CN)_r(X)_t]_v$, donde B representa hidrógeno o un átomo metálico que forma una sal soluble en agua con el grupo $M^1(CN)_r(X)_t$, u y v son números enteros que reflejan una sal electrostáticamente neutra y M^1 , r, X y t son como se han definido anteriormente. B es preferiblemente hidrógeno o un metal alcalino tal como litio, potasio, sodio o cesio.

55 La expresión "compuesto adicional" se usa en esta memoria para referirse a un compuesto que tiene la estructura general $B_u[M^2(X)_6]_v$, donde B, M^2 , X, u y v son como se ha definido anteriormente. El uso de un compuesto adicional es opcional en esta invención.

60 M^1 y M^2 son preferiblemente Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} y V^{+5} . Entre los anteriores, los más preferidos son los que tienen un estado de oxidación +3. Co^{+3} y Fe^{+3} son incluso más preferidos y Co^{+3} es el más preferido.

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

65 El catalizador está complejado con un agente complejante orgánico. Un gran número de agentes complejantes son potencialmente útiles, aunque la actividad del catalizador puede variar según la selección de un agente complejante particular. Ejemplos de tales agentes complejantes incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, amidas, nitrilos y sulfuros.

ES 2 315 236 T3

Los alcoholes adecuados incluyen monoalcoholes y polialcoholes. Los monoalcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, octanol, octadecanol, 3-butin-1-ol, 3-butenol-1-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 2-metil-3-butin-2-ol, 2-metil-3-butenol-2-ol, 3-butin-1-ol, 3-butenol-1-ol, y 1-t-butoxi-2-propanol. Los monoalcoholes adecuados también incluyen alcoholes halogenados tales como 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-cloro-1-propanol, 3-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 1,3-dicloro-2-propanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol así como nitroalcoholes, ceto-alcoholes, éster-alcoholes, cianoalcoholes, y otros alcoholes sustituidos inerte-mente.

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

Los aldehídos adecuados incluyen formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, aldehído valérico, glioxal, benzaldehído, y aldehído toluico. Las cetonas adecuadas incluyen acetona, metil-etil-cetona, 3-pentanona, y 2-hexanona.

Los éteres adecuados incluyen éteres cíclicos tales como dioxano, trioximetileno y paraformaldehído así como éteres acíclicos tales como éter dietílico, 1-etoxi-pentano, bis(betacloro-etil)-éter, metil-propil-éter, dietoxi-metano, éteres dialquílicos de alquilen- o polialquilenglicoles (tales como éter dimetílico de etilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de trietilenglicol y éter dimetílico de octaetilenglicol).

Las amidas tales como formamida, acetamida, propionamida, butiramida y valeramida son agentes complejantes útiles. Los ésteres tales como formiato de amilo, formiato de etilo, formiato de hexilo, formiato de propilo, acetato de etilo, acetato de metilo, y diacetato de trietilenglicol también se pueden usar. Nitrilos adecuados incluyen acetonitrilo y propionitrilo. Sulfuros adecuados incluyen sulfuro de dimetilo, sulfuro de dietilo, sulfuro de dibutilo, y sulfuro de diamilo.

Los agentes complejantes preferidos son t-butanol, 1-t-butoxi-2-propanol, poliéter-poliolios que tienen un peso equivalente de 75-350 y éteres dialquílicos de alquilen y polialquilenglicoles. Los agentes complejantes especialmente preferidos son t-butanol, 1-t-butoxi-2-propanol, poliéter-poliolios que tienen un peso equivalente de 125-250 y un éter dimetílico de mono-, di- o trietilenglicol. Los más preferidos son el t-butanol y *glyme* (1,2-dimetoxietano).

Además, el complejo catalizador contiene una cantidad de agua que está ligada a la red cristalina del complejo. Aunque la cantidad de agua ligada es difícil de determinar, se cree que esta cantidad es de 0,25 a 3 moles de agua por mol de iones M^1 y M^2 .

En el método del primer aspecto de la invención, se forman distintas disoluciones acuosas de la sal metálica y el compuesto de cianuro metálico. Las disoluciones acuosas pueden contener, además del agua y de la sal metálica o el compuesto de cianuro metálico, una cantidad de un ácido mineral o un tampón para ajustar el pH de la disolución para disolver más fácilmente la sal metálica y los compuestos de cianuro metálico. En el primer aspecto de la invención, cualquiera o ambas de las disoluciones puede contener un agente complejante orgánico o un compuesto poliéter, como se ha descrito anteriormente.

En este primer aspecto, la disolución de la sal metálica y la disolución del compuesto de cianuro metálico (que contiene opcionalmente un compuesto adicional) se mezclan después con agitación a proporciones tales que no se aporta más de una cantidad estequiométrica de la sal metálica, referida a los equivalentes del compuesto de cianuro metálico (y compuesto adicional, si se encuentra presente). Las disoluciones se pueden mezclar en cualquier orden. Sin embargo, se prefiere más añadir la disolución del compuesto de cianuro metálico a la de la sal metálica. Esto tiende a reducir la cantidad de iones no deseados que están atrapados en el complejo. Por "cantidad estequiométrica", se entiende que la sal metálica se encuentra presente en un exceso de no más de 5% en equivalentes, preferiblemente en un exceso no superior a 2% en equivalentes, más preferiblemente en un exceso no superior a 1% en equivalentes, referido a la cantidad de compuesto de cianuro metálico más cualquier compuesto adicional. Lo más preferido es que el número de equivalentes de la sal metálica sea aproximadamente igual al número de equivalentes de compuesto de cianuro metálico, más cualquier compuesto adicional que pueda estar presente.

Cuando se mezclan las disoluciones se forme un precipitado. El precipitado corresponde a la estructura $M_b[M^1(CN)_r(X)_c]_d[M^2(X)_6]_e \cdot aH_2O$ donde M, M^1 , X, a, b, c, d, r y t son como se ha definido anteriormente. Si una o ambas, de las disoluciones de partida contienen un agente complejante orgánico, el precipitado también contendrá una cantidad de moléculas de agente complejante ligadas.

El precipitado resultante se aísla después del agua mediante filtración, centrifugación u otro proceso adecuado. En el primer aspecto de la invención, preferiblemente se lava el precipitado una o más veces con agua para eliminar los iones ocluidos tales como aquellos designados por B y X en las fórmulas anteriores. Se prefiere particularmente eliminar cualesquiera iones de haluro y de metal alcalino del complejo precipitado hasta un nivel tan bajo como sea razonablemente posible. En el método del primer aspecto de la invención, si ninguna de las disoluciones de partida contiene un agente complejante orgánico, uno o más de los posteriores lavados debe contener una cantidad del agente complejante. Sin embargo, si el agente complejante se encuentra presente en una o ambas de las disoluciones de

ES 2 315 236 T3

partida, su uso es opcional en los lavados posteriores. Cuando se usa un agente complejante en los lavados, este constituye ventajosamente de 10 a 100 por ciento en peso de la disolución de lavado. Un método conveniente para llevar a cabo los lavados, es lavar el precipitado múltiples veces, aumentando gradualmente el contenido de agente complejante de la disolución de lavado, de manera que el lavado final es 100 por ciento en peso, agente complejante.

Después, se seca el precipitado para eliminar el agua en exceso, y el agente complejante en exceso si uno o más de los lavados también contiene el agente complejante. Esto se hace convenientemente calentando el precipitado a vacío a una temperatura algo elevada, tal como 35 a 95°C, preferiblemente 45-75°C, hasta que el precipitado alcanza un peso constante. El producto resultante es el precipitado aislado.

Después, el precipitado aislado se impregna con una disolución de una sal metálica, $M^3_xA_y$, en agua. En el primer aspecto de la invención, esta disolución de impregnación también puede contener uno o más compuestos agentes complejantes. La disolución de impregnación puede contener también, si se desea, un poliéter, especialmente un poli(óxido de propileno) de peso molecular hasta 4000. La impregnación se hace fácilmente con mezclado simple a cualquier temperatura conveniente, preferiblemente temperatura ambiente. Bastante de la disolución de impregnación se usa para proporcionar una cantidad suficiente de la sal metálica para formar un complejo catalizador activo. Típicamente, de 0,1, preferiblemente de 0,25 a 1,5, preferiblemente a 1,0, más preferiblemente a 0,75, moles de sal metálica en exceso por mol de ión M^1 y M^2 es suficiente para formar un complejo activo. Cuando $M^3_xA_y$ es cloruro de zinc, estas cantidades corresponden a 9 a 30, preferiblemente 11 a 25, partes en peso de cloruro de zinc por 100 partes en peso del precipitado aislado.

Además, se prefiere que la cantidad no exceda la cantidad de disolución que puede ser absorbida sustancialmente por el precipitado. La cantidad de la disolución que se puede absorber variará según la composición química del precipitado aislado y de su porosidad. Una cantidad típica de disolución que se va a usar es de 0,5 a 2, preferiblemente 0,8 a 1,5, más preferiblemente 1 a 1,5, mililitros de disolución por gramo de precipitado aislado.

En el primer aspecto de la invención, la disolución de impregnación contiene ventajosamente agua y agente complejante en una razón en peso de 100:0 a 10:90, preferiblemente 90:10 a 30:70.

Se hace notar que la sal metálica usada en la disolución de impregnación no tiene que ser la misma sal metálica que se usa en la etapa inicial de precipitación. En particular, las sales metálicas respectivas pueden contener diferentes metales. Así, por ejemplo, se puede usar una sal de zinc en la etapa de precipitación, pero en la etapa de impregnación se puede usar una sal de lantano, cromo, hierro u otro metal. Como se pueden usar diferentes sales metálicas en el método de la invención, este método proporciona un método por el cual, los complejos catalizadores se pueden adaptar para aplicaciones específicas.

Tras mezclar el catalizador aislado con la disolución de impregnación, la mezcla típicamente tiene una consistencia espesa de tipo barro.

El método del primer aspecto de la invención proporciona las ventajas de permitir controlar la cantidad de sal metálica en exceso introducida en el complejo catalizador y en algunos casos reducir la cantidad de sal metálica que se necesita.

El segundo aspecto de la invención es similar, excepto que no se introduce agente complejante en el sistema hasta que se añade la disolución de impregnación al precipitado aislado. Es decir, ninguna de las disoluciones de partida contiene un agente complejante orgánico, y preferiblemente no contiene un poliéter u otras especies orgánicas, tampoco. El precipitado que se forma a partir de las disoluciones del mismo está sustancialmente exento de agente complejante orgánico. Además, en el segundo aspecto de la invención, los siguientes lavados del precipitado se hacen con una disolución de lavado que carece de agente complejante, poliéter-poliol y otras especies orgánicas, de modo que el precipitado aislado permanece sustancialmente libre de esos materiales.

En el método del segundo aspecto, la disolución de impregnación contiene, además de agua y de la sal metálica, una cantidad de agente complejante orgánico y opcionalmente un poliéter u otras especies orgánicas deseables. En este segundo aspecto, la disolución de impregnación contiene ventajosamente agua y agente complejante en una razón en peso de 90:10 a 10:90, preferiblemente 70:30 a 30:70. Como anteriormente, se prefiere que no se use más disolución que la puede ser absorbida sustancialmente por el precipitado aislado.

El método del segundo aspecto proporciona las ventajas adicionales de reducir sustancialmente la cantidad de agente complejante que se usa en el proceso, y de simplificar la preparación del catalizador. Como el método del primer aspecto, el método del segundo aspecto proporciona la introducción controlada de cantidades predeterminadas de sales metálicas en exceso en el complejo catalizador.

En cualquier aspecto de la invención, el catalizador impregnado se deja preferiblemente reposar en condiciones próximas a las ambientales (temperatura ambiente, presión atmosférica) durante un período para permitir a la sal metálica y al agente complejante ligarse al complejo catalizador. Este proceso se completa típicamente en unas pocas horas en condiciones ambientales. Si se desea, se pueden aplicar temperaturas ligeramente elevadas y/o presiones ligeramente bajas para acelerar el proceso. Después, preferiblemente, el catalizador se seca a vacío y/o temperaturas más elevadas para completar el proceso de secado.

ES 2 315 236 T3

Además, en cualquier aspecto de la invención, la etapa de impregnación se puede llevar a cabo en dos o más etapas. Así, tras llevarse a cabo una primera etapa de impregnación, se deja que el agente complejante se ligue al complejo, y se seca el complejo como anteriormente. Después, se lleva a cabo una segunda etapa de impregnación y el catalizador se trata y se seca como se ha descrito anteriormente. Se pueden hacer más etapas de impregnación de una manera similar. El uso de múltiples impregnaciones es deseable cuando se desea una alta carga de $M^3_xA_y$, o cuando el $M^3_xA_y$ no es nada soluble en la disolución de impregnación.

Los catalizadores preferidos que se pueden preparar por los métodos de la invención incluyen:

Hexacianocobaltato de cinc · zL · aH₂O · nZnCl₂;

Zn[Co(CN)₅NO] · zL · aH₂O · nZnCl₂;

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p · zL · t aH₂O · nZnCl₂ (o, p = números positivos, s=1,5o + p);

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q · zL · aH₂O · nZnCl₂ (o, p, q = números positivos, s=1,5(o+p)+q);

Hexacianocobaltato de cinc · zL · t aH₂O · nLaCl₃;

Zn[Co(CN)₅NO] · zL · aH₂O · nLaCl₃;

Zn[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p · zL · aH₂O · nLaCl₃ (o, p = números positivos, s=1,5o + p);

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q · zL · aH₂O · nLaCl₃ (o, p, q = números positivos, s=1,5(o+p)+q);

Hexacianocobaltato de cinc · zL · aH₂O · nCrCl₃;

Zn[Co(CN)₅NO] · zL · aH₂O · nCrCl₃;

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p · zL · aH₂O · nCrCl₃ (o, p = números positivos, s=1,5o + p);

Zn_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q · zL · aH₂O · nCrCl₃ (o, p, q = números positivos, s=1,5(o+p)+q);

Hexacianocobaltato de magnesio · zL · aH₂O · nZnCl₂;

Mg[Co(CN)₅NO] · zL · aH₂O · nZnCl₂;

Mg_s[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p · zL · aH₂O · nZnCl₂ (o, p = números positivos, s=1,5o + p);

Mg_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q · zL · aH₂O · nZnCl₂ (o, p, q = números positivos, s=1,5(o+p)+q);

Hexacianocobaltato de magnesio · zL · aH₂O · nLaCl₃;

Mg[Co(CN)₅NO] · zL · aH₂O · nLaCl₃;

Mg_s[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p · zL · aH₂O · t nLaCl₃ (o, p = números positivos, s=1,5o + p);

Mg_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q · zL · aH₂O · nLaCl₃ (o, p, q = números positivos, s=1,5(o+p)+q);

Hexacianocobaltato de magnesio · zL · aH₂O · nCrCl₃;

Mg[Co(CN)₅NO] · zL · aH₂O · nCrCl₃;

Mg_s[Co(CN)₆]_o[Fe(CN)₅NO]_p · zL · aH₂O · nCrCl₃ (o, p = números positivos, s=1,5o + p);

Mg_s[Co(CN)₆]_o[Co(NO₂)₆]_p[Fe(CN)₅NO]_q · zL · aH₂O · nCrCl₃ (o, p, q = números positivos, s=1,5(o+p)+q);

así como los diversos complejos tales como los descritos en la columna 3 de la patente de EE.UU. n° 3.404.109.

El complejo catalizador de la invención se usa para polimerizar óxidos de alquileo para obtener poliéteres. En general, el proceso incluye mezclar una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador con un óxido de alquileo en condiciones de polimerización y dejar que transcurra la polimerización hasta que el suministro de óxido de alquileo esencialmente ha terminado. La concentración del complejo catalizador se selecciona para polimerizar el óxido de alquileo a una velocidad deseada o dentro de un período de tiempo deseado. La cantidad de complejo catalizador se expresa convenientemente en términos de su peso en partes por millón del producto poliéter. El peso del producto poliéter se considera en si mismo generalmente como el peso combinado de iniciador más monómeros. Así, una cantidad adecuada de catalizador es de 5 a 10.000 partes en peso de complejo catalizador por peso combinado en

ES 2 315 236 T3

partes por millón de óxido de alquileo, e iniciador y comonomeros, si hay. Los niveles de catalizador más preferidos son de 10, especialmente de 25, a 500, más preferiblemente 100 ppm, lo más preferiblemente 50 ppm, en la misma base.

5 Para obtener poliéteres monofuncionales de elevado peso molecular, no es necesario incluir un compuesto iniciador. Sin embargo, para controlar el peso molecular weight, conferir una funcionalidad deseada (número de grupos hidroxilo/molécula) o un grupo funcional deseado, preferiblemente se mezcla un compuesto iniciador con el complejo catalizador al comienzo de la reacción. Los compuestos iniciadores adecuados incluyen monoalcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, octanol, octadecanol, 3-butin-1-ol, 3-butenol, 10 1-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 2-metil-3-butin-2-ol, 2-metil-3-butenol-2-ol, 3-butin-1-ol y 3-butenol-1-ol. Los compuestos iniciadores de tipo monoalcohol adecuados incluyen alcoholes halogenados tales como 2-cloroetanol, 2-bromoetanol, 2-cloro-1-propanol, 3-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol, 1,3-dicloro-2-propanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol y 1-t-butoxi-2-propanol, así como nitroalcoholes, ceto-alcoholes, éster-alcoholes, cianoalcoholes, y otros alcoholes sustituidos inertemente. Iniciadores de tipo polialcohol adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,3-trihidroxibutano, pentaeritritol, xilitol, arabitol, 15 manitol, 2,5-dimetil-3-hexin-2,5-diol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, sacarosa, sorbitol, alquil-glucósidos tales como metil-glucósido y etil-glucósido. Sin embargo, el catalizador tiende a comportarse mejor cuando el iniciador es un poliéter-poliol, particularmente uno que tenga un peso equivalente de 350 o menos, más preferiblemente 125-250.

20 Entre los óxidos de alquileo que se pueden polimerizan con el complejo catalizador de la invención están óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de estireno y sus mezclas. Se pueden polimerizar secuencialmente diversos óxidos de alquileo para obtener copolímeros de bloque. Más preferiblemente, el óxido de alquileo es óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno y/o óxido de butileno. Se prefiere especialmente el óxido de propileno solo o una mezcla de al menos 50 por ciento en peso de óxido de propileno y hasta 50 por ciento en peso de óxido de etileno.

Además, se pueden usar monómeros que copolimerizarán con el óxido de alquileo en presencia del complejo catalizador para preparar poliéter-poliolios modificados. Tales comonomeros incluyen oxetanos según se describe en las patentes de EE.UU. n° 3.278.457 y 3.404.109 y anhídridos según se describe en las patentes de EE.UU. n° 5.145.883 30 y 3.538.043, que dan poliéteres y poliéster o poliéter-éster-poliolios, respectivamente. Los hidroxialcanoatos tales como ácido láctico, 3-hidroxibutirato, 3-hidroxivalerato (y sus dímeros), lactonas y dióxido de carbono son ejemplos de otros monómeros adecuados que se pueden polimerizar con el catalizador de la invención.

La reacción de polimerización transcurre típicamente bien a temperaturas de 25 a 150°C o superiores, preferiblemente de 90-130°C. Una técnica de polimerización conveniente implica mezclar el complejo catalizador e iniciador, y someter a presión el reactor con el óxido de alquileo. La polimerización transcurre tras un corto período de inducción como indica la pérdida de presión en el reactor. Normalmente se ven períodos de inducción de menos de un minuto a 20 minutos y los períodos de inducción a menudo son inferiores a 15 minutos. Una vez que ha comenzado la polimerización, convenientemente se alimenta óxido de alquileo adicional al reactor a demanda hasta que se ha añadido suficiente óxido de alquileo para producir un polímero del peso equivalente deseado.

Otra técnica de polimerización conveniente es un método continuo. En tales procesos continuos, una mezcla de catalizador/iniciador activado se alimenta continuamente a un reactor continuo tal como un reactor de depósito agitado continuamente (CSTR, del inglés *continuously stirred tank reactor*) o un reactor tubular. Se introduce una alimentación de óxido de alquileo en el reactor y el producto se separa continuamente.

El catalizador de esta invención es especialmente útil para obtener homopolímeros de óxido de propileno y copolímeros al azar de óxido de propileno y hasta 15 por ciento en peso de óxido de etileno (referido a todos los monómeros). Los polímeros de particular interés tienen un peso equivalente de hidroxilo de 800, preferiblemente de 1000 a 5000, 50 preferiblemente 4000, más preferiblemente a 2500, y una insaturación de no más de 0,02 meq/g, preferiblemente no más de 0,01 meq/g.

El producto polimérico puede tener diversos usos, dependiendo de su peso molecular, peso equivalente, funcionalidad y la presencia de cualesquiera grupos funcionales. Los poliéter-poliolios así obtenidos son útiles como materias primas para obtener poliuretanos. Los poliéteres también se pueden usar como tensioactivos, fluidos hidráulicos, como materias primas para obtener tensioactivos y como materiales de partida para obtener poliéteres aminados, entre otros usos.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no se dirigen a limitar su alcance. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo 1

65 A. Preparación del catalizador

Se prepara una disolución de cloruro de zinc (4,937 partes) en agua (100,813 partes) y HCl (añadido como ocho gotas de HCl 1M).

ES 2 315 236 T3

Se prepara una segunda disolución de 8,018 partes de $K_3Co(CN)_6$ en 157,86 partes de agua. La razón molar de $ZnCl_2$ a $K_3Co(CN)_6$ en las dos disoluciones es 3:2.

5 La disolución de cloruro de zinc se coloca en un recipiente provisto de un agitador, y la disolución de $K_3Co(CN)_6$ se bombea dentro de este a la velocidad de 2 ml/minuto. Se forma un precipitado de $Zn_3[Co(CN)_6]_2$. Se centrifuga la mezcla hasta que se puede verter un líquido sobrenadante transparente. El precipitado recuperado se lava cinco veces con aproximadamente 150 partes de agua, y se centrifuga. El precipitado centrifugado se seca después en una estufa a vacío (0,5 torr (65 Pa), 65°C) durante una noche. El producto resultante se denomina posteriormente precipitado estequiométrico A.

10 Se prepara una disolución de impregnación disolviendo 0,3 partes de cloruro de zinc en 2,242 partes de una mezcla al 50/50 en peso de t-butanol y agua desionizada. Esta disolución se usa para impregnar 1,5 partes de precipitado estequiométrico A. La impregnación se lleva a cabo mezclando el precipitado estequiométrico A y la disolución de impregnación y dejándolo reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 90 minutos, seguido de secado a vacío (0,5 torr (65 Pa), 65°C) durante aproximadamente 2,5 horas. El producto resultante se designa complejo catalizador 1.

B. Polimerización de óxido de propileno

20 La actividad del complejo catalizador 1 se evalúa combinando 0,0405 partes de éste con 10,3 partes de un iniciador (un poli(óxido de propileno) de peso molecular 700 nominalmente trifuncional), y después hacer reaccionar esta mezcla con óxido de propileno. El catalizador y el iniciador se cargan en un reactor adecuado, y el reactor se purga con nitrógeno. Después se calienta a 110°C y se presuriza a 40 psig (275 kPa) con óxido de propileno. Después, se alimenta óxido de propileno a demanda, limitado por la velocidad de bombeo de la alimentación, hasta que se han alimentado aproximadamente 29 partes de óxido de propileno. Se observa un periodo de inducción de 25 minutos al comienzo de la reacción, punto en el que tiene lugar una exoterma seguido de polimerización rápida del óxido de propileno restante.

30 Ejemplo 2

El complejo catalizador 2 se obtiene mezclando 1,02 partes de precipitado estequiométrico A y 1,18 partes de una disolución obtenida disolviendo 0,248 partes de $FeCl_3$ en 1,76 g partes de una mezcla al 50/50 en peso de t-butanol en agua. Se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente y después se seca de la manera descrita en el ejemplo 1.

Se evalúa la actividad del complejo catalizador 2 de la manera descrita en el Ejemplo 1. Polimerizan aproximadamente 29 partes de óxido de propileno en aproximadamente 8 horas.

40 Ejemplo 3

El complejo catalizador 3 se obtiene mezclando 1,029 partes de precipitado estequiométrico A y 1,62 partes de una disolución obtenida disolviendo 0,253 partes de $LaCl_3$ en 1,747 g partes de una mezcla al 50/50 en peso de t-butanol en agua. Se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente y después se seca de la manera descrita en el ejemplo 1.

Se evalúa la actividad del complejo catalizador 3 de la manera descrita en el ejemplo 1. Se observa un periodo de inducción de 42 minutos al comienzo de la reacción, punto en el que tiene lugar una exoterma seguido de polimerización rápida del óxido de propileno restante.

50 Ejemplo 4

El complejo catalizador 4 se obtiene mezclando 1,044 partes de precipitado estequiométrico A y 2,026 partes de una disolución obtenida disolviendo 0,248 partes de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ en 1,778 g partes de una mezcla al 50/50 en peso de t-butanol en agua. Se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente y después se seca de la manera descrita en el ejemplo 1.

60 Se evalúa la actividad del complejo catalizador 4 de la manera descrita en el ejemplo 1. Se observa un periodo de inducción de 20 minutos al comienzo de la reacción, punto en el que tiene lugar una exoterma seguido de polimerización rápida del óxido de propileno restante.

65 Ejemplo 5

Se mezclan 1,008 partes de precipitado estequiométrico A, 0,209 partes de $Mg(OH)_2$ y aproximadamente 20 partes de agua, y se agitan a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 días para intercambiar una parte de los iones zinc en el precipitado con iones de magnesio. Después, se centrifuga la muestra para separar los sólidos. Se recupera

ES 2 315 236 T3

la fase líquida, y se evapora el agua a temperatura ambiente. Se recupera un sólido (0,615 partes), que se cree que contiene $Mg_3[Co(CN)_6]_2$. Este precipitado es el precipitado estequiométrico B.

5 Se prepara una disolución de impregnación mezclando 0,161 partes de cloruro de zinc en 1,116 partes de una mezcla al 50/50 en peso de t-butanol y agua. El precipitado estequiométrico B se impregna con esta disolución de impregnación, se seca a temperatura ambiente y después en una estufa a vacío (0,5 torr (65 Pa), 65°C) a sequedad aproximadamente constante. El producto se designa complejo catalizador 5.

10 Se evalúa la actividad del complejo catalizador 5 de la manera descrita en el ejemplo 1. Se observa un periodo de inducción de 87 minutos al comienzo de la reacción, punto en el que tiene lugar una exoterma seguido de polimerización rápida del óxido de propileno restante.

Ejemplo 6

15 El complejo catalizador 6 se obtiene mezclando 0,5 partes de precipitado estequiométrico A y 0,50 partes de una disolución obtenida disolviendo 0,22 partes de cloruro de zinc en 1,00 partes de una mezcla al 50/50 en volumen de t-butanol en agua. Se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente y después se seca de la manera descrita en el ejemplo 1.

20 Se evalúa la actividad del complejo catalizador 6 añadiendo 0,04 partes del catalizador y 9,88 partes de un poli(óxido de propileno) de peso molecular 700, nominalmente trifuncional a un pequeño reactor. El reactor se calienta a 110°C y se presuriza a 40 psig (275 kPa) con óxido de propileno. Después se alimenta al reactor óxido de propileno a demanda hasta que se han consumido 33 partes. Después se transfiere la mezcla de reacción a un recipiente agitado más grande, se calienta a 110°C y se presuriza a 40 psig (275 kPa) con óxido de propileno. Después se alimenta óxido de propileno a demanda hasta que se han consumido 166 partes más de óxido de propileno. Se observa un periodo de inducción al comienzo de la reacción, punto en el que tiene lugar una exoterma seguido de polimerización rápida del óxido de propileno restante. El producto tiene un Mn de 16.297, un Mw de 27.045, un % de OH de 0,39 y 0,013 meq/g de insaturación.

Ejemplo 7

35 El complejo catalizador 7 se obtiene mezclando 0,5 partes de precipitado estequiométrico A y 0,68 partes de una disolución obtenida disolviendo 0,08 partes de cloruro de zinc en 0,6 partes de una mezcla al 50/50 en volumen de t-butanol en agua. Se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente y después se seca de la manera descrita en el ejemplo 1.

40 Se evalúa la actividad del complejo catalizador 7 de la manera descrita en el ejemplo 1. Se observa un periodo de inducción de 76 minutos al comienzo de la reacción, punto en el que tiene lugar una exoterma seguido de polimerización rápida del óxido de propileno restante.

Ejemplo 8

45 El complejo catalizador 8 se obtiene suspendiendo 0,5 partes de precipitado estequiométrico A en 5 ml de t-butanol. La suspensión se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente una hora. Después, se añade una disolución de 0,2 partes de cloruro de zinc en 1 ml de una mezcla al 80/20 de t-butanol en agua. Se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente y después se seca de la manera descrito en el ejemplo 1. Se obtiene un polvo blanco.

50 Se evalúa la actividad del complejo catalizador 8 de la manera descrita en el ejemplo 1. Se observa un periodo de inducción de 23 minutos al comienzo de la reacción, punto en el que tiene lugar una exoterma seguido de polimerización rápida del óxido de propileno restante.

Ejemplo 9

55 El complejo catalizador 9 se obtiene mezclando 1,012 partes de precipitado estequiométrico A y 2,183 partes de una disolución obtenida disolviendo 0,292 partes de cloruro de zinc en 2,266 partes de una mezcla al 50/50 en peso de glyme (1,2-dimetoxietano) en agua. Se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente durante aproximadamente cuatro horas y después se seca a vacío (0,5 torr (65 Pa)) a aproximadamente 65°C durante aproximadamente 2 horas.

60 Se evalúa la actividad del complejo catalizador 9 de la manera descrita en el ejemplo 1. Se observa un periodo de inducción de 49 minutos al comienzo de la reacción, punto en el que tiene lugar una exoterma seguido de polimerización rápida del óxido de propileno restante.

ES 2 315 236 T3

Ejemplo 10

Se disuelven 8,0 partes de $K_3Co(CN)_6$ en 150 partes de agua. Se obtiene una disolución distinta de 4,92 partes de cloruro de zinc en 30 partes de agua. Las disoluciones se mezclan en una mezcladora, seguido de la adición de 130 partes de una disolución al 44/56 en peso de t-butanol en agua. El producto se centrifuga para aislar los sólidos precipitados. Los sólidos aislados se mezclan con 130 partes de una mezcla al 64/36 en peso de t-butanol y agua y se centrifuga de nuevo. Los sólidos así obtenidos se mezclan con 77 partes de t-butanol, se centrifugan y se secan a vacío a 60°C.

Se homogeneizan 1,25 partes de los sólidos secos en 130 partes de una disolución al 44/56 de t-butanol/agua, para formar una suspensión. Se disuelven 1,5 partes de cloruro de zinc en 5 partes de agua, se añaden a la suspensión homogeneizada y se mezcla a velocidad elevada durante 3 minutos. La dispersión resultante se centrifuga, y los sólidos se mezclan con 130 partes de una disolución al 64/36 de t-butanol en agua. El producto se centrifuga, y los sólidos se mezclan con 77 partes de t-butanol. El producto se centrifuga de nuevo y se seca a vacío a 60°C durante 6 horas para producir el complejo catalizador 10. El análisis por activación de neutrones sobre el complejo catalizador 10 muestra 25,6% de zinc, 14,8% de cobalto y 0,9% de potasio.

Se evalúa la actividad del complejo catalizador 10 de la manera descrita en el ejemplo 1. Se observa un periodo de inducción de 20 minutos al comienzo de la reacción, punto en el que tiene lugar una exoterma seguido de polimerización rápida del óxido de propileno restante.

Ejemplo 11

Se tratan 0,996 partes de precipitado estequiométrico A con 0,103 partes de $LaCl_3$ disuelto en 1,995 partes de una mezcla al 50/50 en peso de agua y t-butanol. El producto de tipo pastoso se seca a temperatura ambiente durante varias horas. Después se vuelven a impregnar con una disolución de 0,075 partes de $LaCl_3$ en 0,700 partes de una mezcla al 50/50 en peso de agua y t-butanol. Después se seca el complejo catalizador durante dos días a temperatura ambiente y se seca a vacío a 140°C y 0,5 torr (65 Pa) durante 30 horas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un catalizador que contiene metal, que comprende las etapas de:

a) formar una primera disolución de una sal metálica en agua;

b) formar una segunda disolución acuosa de un compuesto de cianuro metálico o una mezcla del mismo con un compuesto adicional que tiene un anión que contiene metal de transición, que forma una sal insoluble con el metal en dicha sal metálica;

c) mezclar dichas primera y segunda disoluciones en proporciones tales que no esté presente más de una cantidad estequiométrica de la sal metálica en la mezcla de reacción, referido al número combinado de equivalentes del compuesto de cianuro metálico y cualquier compuesto adicional presente, en condiciones tales que la sal metálica, el compuesto de cianuro metálico y el compuesto adicional, si se encuentra presente, reaccionan para formar un precipitado insoluble;

donde opcionalmente (i) la etapa c) se lleva a cabo en presencia de un compuesto agente complejante orgánico y/o (ii) a la etapa c) le sigue el lavado del precipitado insoluble con el compuesto agente complejante orgánico; d) separar el agua en exceso y, cuando el agente complejante orgánico se ha añadido en dicha(s) etapa(s) opcional(es) (i) y/o (ii), cualquier agente complejante orgánico en exceso del precipitado insoluble para formar un precipitado aislado; y

e) mezclar el precipitado aislado con una disolución de impregnación que contiene una cantidad adicional de una sal metálica disuelta en una mezcla de agua y un agente complejante orgánico soluble, u opcionalmente, cuando se ha añadido un agente complejante orgánico en dicha(s) etapa(s) opcional(s) (i) y/o (ii), en agua, en condiciones tales que la disolución de impregnación es absorbida sustancialmente por el precipitado aislado, donde la concentración de la sal metálica en la disolución de impregnación es tal que se proporcionan 0,1 a 1,5 moles de sal metálica a dicha disolución de impregnación por mol de compuesto de cianuro metálico y anión que contiene metal de transición en el precipitado aislado.

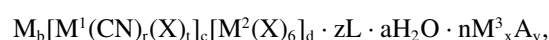
2. Un método según la reivindicación 1, donde la etapa c) se lleva a cabo en presencia de un compuesto agente complejante orgánico, a la etapa c) le sigue el lavado del precipitado insoluble con un compuesto agente complejante orgánico, o ambos y la disolución de impregnación contiene la cantidad adicional de una sal metálica disuelta en agua o en una mezcla de agua y un agente complejante orgánico soluble.

3. Un método según la reivindicación 1, donde la etapa c) se lleva a cabo en ausencia sustancial de un agente complejante orgánico.

4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal de la sal metálica en la disolución de impregnación es el mismo que en la primera disolución.

5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el metal de la sal metálica en la disolución de impregnación es diferente del de la primera disolución.

6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador que contiene metal está representado por la fórmula general:



en la que:

M es un ion metálico que forma un precipitado insoluble con el grupo $M^1(CN)_r(X)_t$, y que tiene al menos una sal soluble en agua;

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

cada X representa independientemente un grupo distinto a cianuro que coordina con un ion M^1 o M^2 ;

L representa un agente complejante orgánico;

$M^3_xA_y$ representa una sal soluble en agua de ión metálico M^3 y anión A;

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

d es cero o un número positivo;

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

ES 2 315 236 T3

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

z, a y n son números positivos (que pueden ser fracciones) que indican las cantidades relativas del agente complejante, moléculas de agua y $M^3_xA_y$, respectivamente y

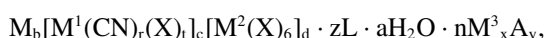
M y M^3 se seleccionan entre Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , La^{+3} y Cr^{+3} .

7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal metálica en la primera disolución es una sal de zinc.

8. Un método según la reivindicación 7, en el que la sal metálica en la disolución de impregnación es una sal de zinc.

9. Un método según la reivindicación 7, en el que la sal metálica en la disolución de impregnación es una sal de cromo, hierro o lantano.

10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador que contiene metal está representado por la fórmula general:



en la que:

M es un ion metálico que forma un precipitado insoluble con el grupo $M^1(CN)_r(X)_t$, y que tiene al menos una sal soluble en agua;

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

cada X representa independientemente un grupo distinto a cianuro que coordina con un ion M^1 o M^2 ;

L representa un agente complejante orgánico;

$M^3_xA_y$ representa una sal soluble en agua de ion metálico M^3 y anión A;

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

d es cero o un número positivo;

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

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

z, a y n son números positivos (que pueden ser fracciones) que indican las cantidades relativas del agente complejante, moléculas de agua y $M^3_xA_y$, respectivamente y

el anión A es cloruro.

11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos de cianuro metálico tienen la fórmula:



en la que:

B representa hidrógeno o un metal alcalino;

M^1 se selecciona entre Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} y V^{+5} ;

r es de 4 a 6;

X es un anión seleccionado entre haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato C_{1-4} y nitrito (NO_2^-) o una especie no cargada seleccionada entre CO, H_2O y NO;

t es de 0 a 2 y

u y v son números enteros que reflejan una sal electrostáticamente neutra.

ES 2 315 236 T3

12. Un método según la reivindicación 11, en el que M^1 es Co^{+3} o Fe^{+3} .

13. Un método según la reivindicación 11 o reivindicación 12, en el que X es NO, NO_2^- o CO.

5 14. Un método según la reivindicación 13, en el que el compuesto de cianuro metálico es un compuesto de hexa-cianocobaltato soluble en agua.

15. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto adicional está ausente.

10 16. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la segunda disolución contiene un compuesto adicional de fórmula;



en la que:

20 B representa hidrógeno o un metal alcalino;

M^2 se selecciona entre Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} y V^{+5} ;

25 X es un anión seleccionado entre haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato C_{1-4} y nitrito (NO_2^-) o una especie no cargada seleccionada entre CO, H_2O y NO; y

u y v son números enteros que reflejan una sal electrostáticamente neutra.

17. Un método según la reivindicación 16, en el que M^2 es Co^{+3} o Fe^{+3} .

30 18. Un método según la reivindicación 16 o reivindicación 17, en el que X es NO, NO_2^- o CO.

19. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente complejante se selecciona entre alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, amidas, nitrilos y sulfuros.

35 20. Un método según la reivindicación 19, en el que el agente complejante se selecciona entre t-butanol, 1-t-butoxi-2-propanol, poliéter-poliol que tienen un peso equivalente de 75-350 y éteres dialquílicos de alqueno y polialquilenglicoles.

40 21. Un método según la reivindicación 20, en el que el agente complejante se selecciona entre t-butanol, 1-t-butoxi-2-propanol, poliéter-poliol que tienen un peso equivalente de 125-250 y un éter dimetílico de mono-, di- o trietilenglicol.

22. Un método según la reivindicación 21, en el que el agente complejante se selecciona entre t-Butanol y glyme (1,2-dimetoxietano).

45 23. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución de impregnación contiene un poliéter.

50 24. Un método según la reivindicación 7, en el que, en la etapa e) se añaden de 0,2 a 1,5 moles de sal metálica por mol de compuesto de cianuro metálico y compuesto adicional, que se usan en la etapa b).

55

60

65