

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 064**

51 Int. Cl.:

C08G 64/02 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2009** **PCT/US2009/056220**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010** **WO10028362**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2009** **E 09792317 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **29.11.2023** **EP 2337809**

54 Título: **Composiciones de policarbonato poliol y métodos**

30 Prioridad:

08.09.2008 US 95178 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
27.06.2024

73 Titular/es:

SAUDI ARAMCO TECHNOLOGIES COMPANY
(100.0%)
P.O. Box 62
Dhahran 31311, SA

72 Inventor/es:

ALLEN, SCOTT, D.;
COATES, GEOFFREY, W.;
CHERIAN, ANNA, E.;
SIMONEAU, CHRIS, A.;
GRIDNEV, ALEXEI, A. y
FARMER, JAY, J.

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 645 064 T5

DESCRIPCIÓN

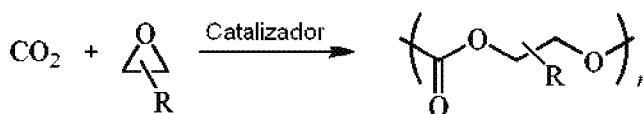
Composiciones de policarbonato polioliol y métodos

5 Antecedentes

Los policarbonatos alifáticos (APC) tienen utilidad como elementos constitutivos de polioliol para la construcción de copolímeros tales como espumas de uretano flexibles, revestimientos de uretano, espumas de uretano rígidas, elastómeros y plásticos de uretano/urea, adhesivos, revestimientos poliméricos y tensioactivos, entre otros. Algunos ejemplos de tales APC incluyen poli(carbonato de propileno) (PPC); poli(carbonato de etileno) (PEC); poli(carbonato de butileno) (PBC); y poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC) así como los copolímeros de dos o más de estos.

Para tener utilidad de estas aplicaciones, es preferente que todos los extremos de la cadena del polímero de policarbonato terminen en grupos hidroxilo. Tales grupos hidroxilo sirven como restos reactivos para reacciones de reticulación o para actuar como sitios sobre los que se puedan construir otros bloques de copolímeros. Es problemático que una parte de los extremos de la cadena del APC no sean grupos hidroxilo dado que esto da como resultado una reticulación o terminación incompletas del copolímero en bloque. Una especificación habitual para resinas de policarbonato polioliol alifáticas para su uso en tales aplicaciones es que al menos un 98 % o en algunos casos más de un 99 % de los extremos de la cadena terminen en grupos hidroxilo. Además, estas aplicaciones por lo general requieren oligómeros de peso molecular relativamente bajos (por ejemplo, polímeros que tienen pesos moleculares promedio en peso (M_n) entre aproximadamente 500 y aproximadamente 15.000 g/mol). También es deseable que los polioliol tengan una distribución de peso molecular reducida definida - por ejemplo, es deseable un índice de polidispersidad de menos de aproximadamente 2, pero pueden ser ventajosas distribuciones mucho más reducidas (es decir, $PDI < 1,2$). Además, para ciertas aplicaciones, son deseables polioliol policarbonatos que tengan poca o ninguna contaminación con uniones éter.

Los policarbonatos alifáticos se pueden sintetizar de forma conveniente mediante copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos como se muestra en el Esquema 1.



ESQUEMA 1

En la actualidad, existen varios sistemas catalíticos utilizados para tales síntesis, en concreto: sistemas de catalizadores heterogéneos basados en sales de cinc o aluminio; catalizadores de cianamida de metal doble (DMC); y catalizadores homogéneos basados en complejos de coordinación de metales de transición o aluminio.

Los sistemas catalíticos que usan sales heterogéneas de cinc o aluminio están tipificados por aquellos descritos por primera vez por Inoue en la década de 1960 (por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.900.424 y 3.953.383). Se han realizado mejoras adicionales a estos catalizadores a lo largo de los años (por ejemplo, como se describe en W. Kuran, *et al. Chem. Macromol. Chem. Phys.* 1976, 177, pág. 11 - 20 y Gorecki, *et al. J. Polym. Sci. Part C* 1985, 23, pág. 299 - 304). No obstante, generalmente estos sistemas de catalizador no son adecuados para producir resinas de polioliol con los bajos pesos moleculares y la polidispersidad reducida requeridos por numerosas aplicaciones. Los catalizadores son de una actividad relativamente baja y producen un polímero de alto peso molecular con una amplia polidispersidad. Además, los policarbonatos producidos mediante estos catalizadores tienen una proporción considerable de uniones éter en la cadena que puede ser indeseable en ciertas aplicaciones.

Una segunda clase de catalizadores para la polimerización de epóxidos y CO_2 son los catalizadores de cianamida de metal doble (DMC). Tales catalizadores se muestran a modo de ejemplo mediante los informados por Kruper y Smart en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.500.704. En comparación con los catalizadores de tipo Inoue, los sistemas de DMC son más adecuados para la formación de polímeros de bajo peso molecular y producir un predominio de cadenas con grupos terminales hidroxilo. Sin embargo, estos catalizadores producen polímeros que tienen una alta proporción de uniones éter y los materiales que producen se pueden considerar con más propiedad copolímeros de policarbonato-poliéter en lugar de policarbonatos alifáticos propiamente dichos.


El documento de Patente JP 2008-081518 se refiere un método para producir un copolímero de óxido de alquileno y dióxido de carbono que comprende copolimerizar el óxido de alquileno y el dióxido de carbono en presencia de un complejo metálico, en el que se coordina un compuesto basado en porfirina usando un agente de transferencia de cadena que tiene un hidrógeno activo. En el método, el hidrógeno activo se usa en una cantidad equimolar o mayor basada en el complejo metálico. Además, el copolímero del óxido de alquileno y el dióxido de carbono se caracterizan por que el copolímero se produce usando el agente de transferencia de cadena.

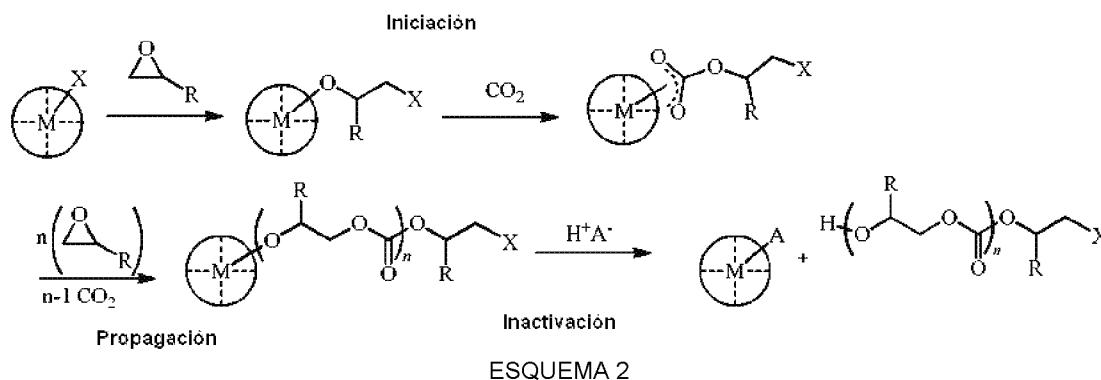
El documento de Patente US 2006/089252 se refiere a poli(carbonatos de propileno) preparados a partir de óxido de propileno y CO_2 con menos de un 10 % de producto secundario de carbonato de propileno cíclico usando catalizadores basados en cobalto, incluyendo poli(carbonatos de propileno) que tienen una estereorregularidad mayor de un 90 % y/o una regiorregularidad de más de un 90 %.

El documento de Patente US 2006/293501 se refiere a catalizadores de Co (ligando de iniciación) para homopolimerizar rac-PO para producir PPO isotáctico de alta pureza y óxido de rac-1-butileno.

Una clase de catalizadores desarrollada más recientemente se basa en complejos de coordinación de aluminio o una diversidad de metales de transición, particularmente complejos de cobalto, cromo y manganeso. Algunos ejemplos de tales catalizadores se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 6.870.004 y 7.304.172. En algunos casos, estos sistemas catalíticos son altamente activos y son capaces de proporcionar un policarbonato alifático con una polidispersidad reducida, un alto porcentaje de uniones carbonato y una buena regioselectividad (por ejemplo, altas proporciones de cabeza a cola para la incorporación de epóxidos monosustituídos). Sin embargo, en condiciones convencionales de alta conversión, estos catalizadores producen polímeros de alto peso molecular que no son adecuados para numerosas aplicaciones de los polioles. Además, usando estos sistemas, no ha sido práctico sintetizar policarbonato polioles que tengan un alto porcentaje de grupos terminales hidroxilo.

La carencia de grupos terminales hidroxilo se debe al hecho de que el anión o aniones asociados al centro metálico del complejo del catalizador se llegan a unir covalentemente a la cadena de polímero durante la iniciación del crecimiento de la cadena de polímero. Esto es cierto también para aniones asociados a cualquier cocatalizador catiónico opcionalmente presente usado en estas reacciones. Sin el deseo de quedar unidos a ninguna teoría o de ese modo limitar el alcance de la presente invención, la secuencia que se muestran en el Esquema 2, representa una secuencia de reacción probable que muestra la causa por la que los aniones (indicados como -X) asociados al

complejo del catalizador (indicado como ) llegan a estar unidos covalentemente a la cadena de policarbonato.



Los contraiones -X usados por lo general para estos catalizadores incluyen haluros, sulfonatos, fenolatos, carboxilatos y azida. Debido a que la polimerización se inicia cuando uno de estos aniones abre un anillo de epóxido, un extremo de cada cadena de polímero (el extremo de iniciación) está necesariamente tapado con un resto que no es hidroxilo tal como un halógeno, un alquilsulfonato, un fenil éter, un grupo acilo, o una azida, respectivamente.

El otro factor que desfavorece el uso de estos sistemas catalíticos para producir resinas de polirol es el hecho de que producen un polímero de alto peso molecular cuando se tiende a conversiones altas. Los pesos moleculares habituales están en el intervalo de 20.000 a 400.000 g/mol - valores muy por encima del intervalo de peso molecular deseado para la mayoría de las aplicaciones de resina de polirol. Las estrategias potenciales para producir materiales de peso molecular inferior incluyen: detener la polimerización con una baja conversión; usar altas concentraciones de catalizador; degradar el polímero de alto peso molecular a cadenas más cortas, o usar agentes de transferencia de cadena (CTA) tales como alcoholes durante la polimerización. La detención de la reacción con una baja conversión o el aumento de la concentración de catalizador son indeseables debido a consideraciones de coste y a dificultades añadidas en la purificación ocasionada por el aumento de la concentración de los contaminantes derivados del catalizador en el polímero en bruto. La degradación de los polímeros de mayor peso molecular para producir resinas de bajo peso molecular conduce al aumento de la polidispersidad, añade etapas adicionales al proceso de producción, y conduce a la contaminación con productos secundarios cíclicos. Se pueden emplear con éxito agentes de transferencia de cadena para disminuir el peso molecular del polímero sin un aumento significativo en el coste o la contaminación. Sin embargo, esta estrategia no alivia el problema de los grupos terminales que no son hidroxilo dado que las cadenas de polímero iniciadas con el agente de transferencia de cadena todavía tendrán un extremo tapado con un resto que no es hidroxilo (es decir, un éter que corresponde al alcohol usado como CTA).

Como tal, todavía existe la necesidad de catalizadores y métodos que sean capaces de producir de forma eficaz policarbonato polioles que tengan un alto contenido de carbonato.

Sumario de la Invención

En un aspecto, la presente divulgación incluye sistemas de polimerización para la copolimerización de CO₂ y epóxidos que comprenden 1) un complejo metálico que incluye un compuesto de coordinación metálico que tiene un conjunto de ligandos permanente y al menos un ligando que es un iniciador de polimerización, y 2) un agente de transferencia de cadena que tiene dos o más sitios que pueden iniciar la polimerización. La invención se define en la reivindicación

1. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones 2-6.

En algunas realizaciones, el ligando que es un iniciador de polimerización tiene dos o más sitios capaces de iniciar la polimerización, esta variación conduce a policarbonato polioles con una proporción extremadamente alta de grupos terminales -OH. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena y el ligando que es un iniciador de polimerización son la misma molécula (o formas iónicas de la misma molécula).

En ciertas realizaciones, el sistema de polimerización incluye además un cocatalizador. En algunas realizaciones, el cocatalizador es una molécula orgánica catiónica. En ciertas realizaciones, un anión presente para equilibrar la carga del cocatalizador catiónico es también un iniciador de polimerización que tiene dos o más sitios que pueden iniciar la polimerización. En ciertas realizaciones, el ligando que es un iniciador de polimerización, y el contraión del cocatalizador son la misma molécula. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena, el ligando que es un iniciador de polimerización, y el anión asociado al cocatalizador son la misma molécula (o formas iónicas de la misma molécula).

En algunas realizaciones, la presente divulgación incluye métodos para la síntesis de policarbonato polioles. En algunas realizaciones, el método incluye las etapas de: 1) proporcionar la mezcla de reacción que incluye uno o más epóxidos y al menos un agente de transferencia de cadena que tiene dos o más sitios capaces de iniciar la polimerización, 2) poner en contacto la mezcla de reacción con un complejo metálico que comprende un compuesto de coordinación metálico que tiene un conjunto de ligandos permanente y al menos un ligando que es un iniciador de la polimerización, y 3) permitir que la reacción de polimerización transcurra durante un período de tiempo suficiente para que el peso molecular promedio del policarbonato polioliol formado alcance un valor deseado. En algunas realizaciones, el método incluye además poner en contacto la mezcla de reacción con un cocatalizador.

En algunas realizaciones, la presente divulgación incluye composiciones de policarbonato polioliol caracterizadas por que las cadenas de polímero tienen un alto porcentaje de grupos terminales -OH y un alto porcentaje de uniones carbonato. Tales composiciones se caracterizan además por que las cadenas de polímero contienen en las mismas un resto polifuncional unido a una pluralidad de cadenas de policarbonato individuales. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato polioliol se caracterizan además por tener una o más de las siguientes características: una proporción de uniones carbonato con respecto a éter de al menos 10:1, y una proporción cabeza a cola de al menos 5:1, o un índice de polidispersidad de menos de 2. En ciertas realizaciones de este aspecto, la composición de polímero se caracteriza además por que el polímero contiene una pluralidad de tipos de cadena de polímero diferenciadas por la presencia de diferentes iniciadores de polimerización polifuncionales embebidos en la cadena, o por diferencias en los grupos terminales presentes en las cadenas de polímero.

En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato polioliol de la presente divulgación se caracterizan además por que contienen una mezcla de dos o más tipos de cadena, en la que los diferentes tipos de cadena se diferencian entre sí por diferencias en la identidad de los iniciadores de polimerización polifuncionales embebidos, la ausencia de iniciadores de polimerización polifuncionales embebidos, o la presencia de grupos terminales que no son hidroxilo en ciertas cadenas.

La presente invención se refiere a una composición de policarbonato polioliol de acuerdo con la reivindicación 1, así como a artículos que comprenden dicha composición y a un método para su fabricación.

Definiciones

A continuación se describen con mayor detalle definiciones de grupos funcionales y términos químicos específicos. Para los fines de la presente invención, los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla Periódica de los Elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 75^a Ed., cubierta interior, y los grupos funcionales específicos se definen generalmente como se describe en el presente documento. Además, se describen principios generales de química orgánica, así como restos funcionales específicos y reactividad, en *Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith y March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5^a edición, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., Nueva York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3^a edición, Cambridge University Press, Cambridge.

Ciertos compuestos de la presente invención pueden comprender uno o más centros asimétricos, y de ese modo

pueden existir en diversas formas estereoisoméricas, por ejemplo, enantiómeros y/o diastereómeros. De ese modo, los compuestos de la invención y las composiciones de los mismos pueden estar en forma de un enantiómero, diastereómero o isómero geométrico individual, o pueden estar en forma de una mezcla de estereoisómeros. En ciertas realizaciones, los compuestos de la invención son compuestos enantioméricamente puros. En ciertas otras realizaciones, se proporcionan mezclas de enantiómeros o diastereómeros.

Además, ciertos compuestos, que se describen en el presente documento, pueden tener uno o más dobles enlaces que pueden existir en forma del isómero Z o E, a menos que se indique de otro modo. La invención incluye además los compuestos en forma de isómeros individuales básicamente exentos de otros isómeros y, alternativamente, en forma de mezclas de diversos isómeros, por ejemplo, mezclas racémicas de enantiómeros. Además de los compuestos propiamente dichos mencionados anteriormente, la presente invención también incluye composiciones que comprenden uno o más compuestos.

Como se usa en el presente documento, el término "isómeros" incluye todos y cada uno de los isómeros geométricos y estereoisómeros. Por ejemplo, "isómeros" incluye los isómeros *cis* y *trans*, isómeros *E* y *Z*, enantiómeros *R* y *S*, diastereómeros, isómeros (D), isómeros (L), mezclas racémicas de los mismos, y otras mezclas de los mismos, que entran dentro del alcance de la invención. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede proporcionar un estereoisómero básicamente exento de uno o más estereoisómeros correspondientes, y también se puede denominar "estereoquímicamente enriquecido".

Cuando se prefiera un enantiómero particular, en algunas realizaciones, se puede proporcionar básicamente exento del enantiómero opuesto, y también se puede denominar "ópticamente enriquecido". "Ópticamente enriquecido", como se usa en el presente documento, significa que el compuesto está compuesto por una proporción considerablemente mayor de un enantiómero. En ciertas realizaciones como el compuesto está compuesto por al menos aproximadamente un 90 % en peso de un enantiómero preferente. En otras realizaciones, el compuesto está compuesto por al menos aproximadamente un 95 %, un 98 %, o un 99 % en peso de un enantiómero preferente. Los enantiómeros preferentes se pueden aislar de las mezclas racémicas mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia, incluyendo cromatografía líquida a alta presión (HPLC) quiral y la formación y cristalización de sales quirales o preparadas mediante síntesis asimétrica. Véanse, por ejemplo, Jacques, *et al.*, *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, Nueva York, 1981); Wilen, S.H., *et al.*, *Tetrahedron* 33:2725 (1977); Eliel, E.L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* pág. 268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972).

Los términos "halo" y "halógeno", como se usan en el presente documento, se refieren a un átomo seleccionado entre flúor (fluoro, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br), y yodo (yodo, -I).

El término "alifático" o la expresión "grupo alifático", como se usa en el presente documento, representa un resto de hidrocarburo que puede ser de cadena lineal (es decir, sin ramificar), ramificado, o cíclico (incluyendo policíclico condensado, con puente, y espirocíclico condensado) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático. A menos que se especifique de otro modo, los grupos alifáticos contienen 1-30 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-4 átomos de carbono, en otras realizaciones más los grupos alifáticos contienen 1-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones más los grupos alifáticos contienen 1 o 2 átomos de carbono. Los grupos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo, alqueno, y alquino lineales o ramificados, e híbridos de los mismos tales como (cicloalquil)alquilo, (cicloalqueno)alquilo o (cicloalquino)alquilo.

El término "insaturado", como se usa en el presente documento, significa que un resto tiene uno o más dobles o triples enlaces.

Los términos "cicloalifático", "carbociclo", o "carbocíclico", usados solos o como parte de un resto mayor, se refieren a un sistema de anillos monocíclico o policíclico alifático cíclico saturado o parcialmente insaturado, como se define en el presente documento, que tiene de 3 a 12 miembros, en el que el sistema de anillos alifático está opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente y se describe en el presente documento. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclooctenilo, norbornilo, adamantilo, y ciclooctadienilo. En algunas realizaciones, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los términos "cicloalifático", "carbociclo", o "carbocíclico" también incluyen anillos alifáticos que están condensados con uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, tales como decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo alifático. En ciertas realizaciones, la expresión "carbociclo de 3 a 8 miembros" se refiere a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros. En ciertas realizaciones, las expresiones "carbociclo de 3 a 14 miembros" y "carbociclo C₃₋₁₄" se refieren a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, o un anillo carbocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 14 miembros. En ciertas realizaciones, la expresión "carbociclo C₃₋₂₀" se refiere a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros,

o un anillo carbocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 20 miembros.

El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a radicales de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada, saturados, obtenidos a partir de un resto alifático que contiene entre uno y seis átomos de carbono por retirada de un átomo de hidrógeno individual. A menos que se especifique de otro modo, los grupos alquilo contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-4 átomos de carbono, en otras realizaciones más los grupos alquilo contienen 1-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones más los grupos alquilo contienen 1-2 átomos de carbono. Algunos ejemplos de radicales alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, sec-pentilo, iso-pentilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, dodecilo, y similares.

El término "alquenilo", como se usa en el presente documento, representa un grupo monovalente obtenido a partir de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono por retirada de un átomo de hidrógeno individual. A menos que se especifique de otro modo, los grupos alquenilo contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-4 átomos de carbono, en otras realizaciones más los grupos alquenilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones más los grupos alquenilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquenilo incluyen, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, 1-metil-2-buten-1-ilo, y similares.

El término "alquinilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo monovalente obtenido a partir de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono por retirada de un átomo de hidrógeno individual. A menos que se especifique de otro modo, los grupos alquinilo contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-4 átomos de carbono, en otras realizaciones más los grupos alquinilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones más los grupos alquinilo contienen 2 átomos de carbono. Algunos grupos alquinilo representativos incluyen, pero no se limitan a, etinilo, 2-propinilo (propargilo), 1-propinilo, y similares.

El término "arilo" usado solo o como parte de un resto mayor tal como en "aralquilo", "aralcoxi", o "ariloxialquilo", se refiere a sistemas de anillos monocíclicos y policíclicos que tienen un total de cinco a 20 miembros de anillo, en los que al menos un anillo del sistema es aromático y en los que cada anillo del sistema contiene de tres a doce miembros de anillo. El término "arilo" se puede usar de forma intercambiable con la expresión "anillo de arilo". En ciertas realizaciones de la presente invención, "arilo" se refiere a un sistema de anillos aromático que incluye, pero no se limita a, fenilo, bifenilo, naftilo, antracilo y similares, que puede portar uno o más sustituyentes. También se incluye dentro del alcance del término "arilo", como se usa en el presente documento, un grupo en el que un anillo aromático está condensado con uno o más anillos adicionales, tales como benzofuranilo, indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantriidinilo, o tetrahidronaftilo, y similares. En ciertas realizaciones, las expresiones "arilo de 6 a 10 miembros" y "arilo C₆₋₁₀" se refieren a un fenilo o un anillo de arilo policíclico de 8 a 10 miembros. En ciertas realizaciones, la expresión "arilo de 6 a 12 miembros" se refiere a un fenilo o un anillo de arilo policíclico de 8 a 12 miembros. En ciertas realizaciones, la expresión "arilo C₆₋₁₄" se refiere a un fenilo o un anillo de arilo policíclico de 8 a 14 miembros.

Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", usados solos o como parte de un resto mayor, por ejemplo, "heteroaralquilo", o "heteroaralcoxi", se refieren a grupos que tienen de 5 a 14 átomos de anillo, preferentemente 5, 6, o 9 átomos de anillo; que tienen 6, 10, o 14 electrones π compartidos en una disposición cíclica; y que tienen, además de átomos de carbono, de uno a cinco heteroátomos. El término "heteroátomo" se refiere a nitrógeno, oxígeno, o azufre, e incluye cualquier forma oxidada de nitrógeno o azufre, y cualquier forma cuaternarizada de un nitrógeno básico. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizínilo, purínilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pteridinilo. Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", como se usan en el presente documento, también incluyen grupos en los que un anillo heteroaromático está condensado con uno o más anillos de arilo, cicloalifáticos o de heterocíclico, donde el radical o punto de unión está en el anillo heteroaromático. Algunos ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizínilo, carbazolilo, acridínilo, fenazinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo, y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser mono o bicíclico. El término "heteroarilo" se puede usar de forma intercambiable con las expresiones "anillo de heteroarilo", "grupo heteroarilo", o el término "heteroaromático", incluyendo cualquiera de las expresiones y términos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heteroarilo, en el que las partes alquilo y heteroarilo están independiente y opcionalmente sustituidas. En ciertas realizaciones, la expresión "heteroarilo de 5 a 10 miembros" se refiere a un anillo de heteroarilo de 5 a 6 miembros que tiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que

tiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre. En ciertas realizaciones, la expresión "heteroarilo de 5 a 12 miembros" se refiere a un anillo de heteroarilo de 5 a 6 miembros que tiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o un anillo de heteroarilo bicíclico de 8 a 12 miembros que tiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Como se usa en el presente documento, los términos "heterociclo", y "heterociclilo", y las expresiones "radical heterocíclico", y "anillo heterocíclico" se usan de forma intercambiable y se refieren a un resto heterocíclico estable monocíclico de 5 a 7 miembros o policíclico de 7 a 14 miembros que está saturado o parcialmente insaturado, y que tiene, además de átomos de carbono, uno o más, preferentemente de uno a cuatro, heteroátomos, como se ha definido anteriormente. Cuando se usa por referencia a un átomo de anillo de un heterociclo, el término "nitrógeno" incluye un nitrógeno sustituido. A modo de ejemplo, en un anillo saturado o parcialmente insaturado que tiene 0-3 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre o nitrógeno, el nitrógeno puede ser N (como en 3,4-dihidro-2H-pirrolilo), NH (como en pirrolidinilo), o "NR (como en pirrolidinilo N-sustituido). En algunas realizaciones, la expresión "heterocíclico de 3 a 7 miembros" se refiere a un anillo heterocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 7 miembros que tiene de 1 a 2 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre. En algunas realizaciones, la expresión "heterociclo de 3 a 8 miembros" se refiere a un anillo heterocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros que tiene de 1 a 2 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre. En algunas realizaciones, la expresión "heterocíclico de 3 a 12 miembros" se refiere a un anillo heterocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros que tiene de 1 a 2 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o un anillo heterocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 12 miembros que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre. En algunas realizaciones, la expresión "heterociclo de 3 a 14 miembros" se refiere a un anillo heterocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros que tiene de 1 a 2 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o un anillo heterocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 14 miembros que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Un anillo heterocíclico puede estar unido a su grupo colgante en cualquier heteroátomo o átomo de carbono que dé como resultado una estructura estable y cualquiera de los átomos del anillo puede estar opcionalmente sustituido. Algunos ejemplos de tales radicales heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados incluyen, sin limitación, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotienilo, pirrolidinilo, pirrolidonilo, piperidinilo, pirrolinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo, decahidroquinolinilo, oxazolidinilo, piperazinilo, dioxanilo, dioxolanilo, diazepinilo, oxazepinilo, tiazepinilo, morfolinilo, y quinuclidinilo. Los términos "heterociclo", y "heterociclilo", y las expresiones "anillo de heterociclilo", "grupo heterocíclico", "resto heterocíclico", y "radical heterocíclico", se usan de forma intercambiable en el presente documento, y también incluyen grupos en los que el anillo de heterociclilo está condensado con uno o más anillos de arilo, heteroarilo, o cicloalifáticos, tales como indolinilo, 3H-indolilo, cromanilo, fenantridinilo, o tetrahidroquinolinilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo de heterociclilo. Un grupo heterociclilo puede ser mono o bicíclico. El término "heterociclilalquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heterociclilo, en el que las partes alquilo y heterociclilo están independiente y opcionalmente sustituidas.

Como se usa en el presente documento, la expresión "parcialmente insaturado" se refiere a un resto de anillo que incluye al menos un doble o triple enlace. La expresión "parcialmente insaturado" pretende incluir anillos que tienen múltiples sitios de insaturación, pero no se pretende que incluya restos arilo y heteroarilo, como se define en el presente documento.

El experto habitual en la materia entenderá que el compuesto y los métodos sintéticos, como se describen en el presente documento, pueden utilizar una diversidad de grupos protectores. Mediante la expresión "grupo protector", como se usa en el presente documento, se pretende indicar que un resto funcional particular, por ejemplo, O, S o N, está enmascarado o bloqueado, lo que permite, si se desea, que una reacción se lleve a cabo de forma selectiva en otro sitio reactivo en un compuesto multifuncional. Los grupos protectores adecuados se conocen bien en la técnica e incluyen los que se describen con detalle en *Protecting Groups in Organic Synthesis*, T. W. Greene y P. G. M. Wuts, 3ª edición, John Wiley & Sons, 1999. En ciertas realizaciones, un grupo protector reacciona selectivamente con buen rendimiento para dar un sustrato protegido que es estable frente a las reacciones proyectadas; el grupo protector se retira preferentemente de forma selectiva mediante reactivos fácilmente disponibles, preferentemente no tóxicos, que no atacan a los demás grupos funcionales; el grupo protector forma un derivado distinto (más preferentemente sin la generación de nuevos centros estereogénicos); y el grupo protector tendrá preferentemente un mínimo de funcionalidad tradicional para evitar sitios adicionales de reacción. Como se detalla en el presente documento, se pueden utilizar grupos protectores de oxígeno, azufre, nitrógeno, y carbono. A modo de ejemplo no limitante, algunos grupos protectores de hidroxilo incluyen metilo, metoximetilo (MOM), metiltiometo (MTM), *t*-butiltiometo, (fenildimetilsilil)metoximetilo (SMOM), benciloximetilo (BOM), *p*-metoxibenciloximetilo (PMBM), (4-metoxifenoxi)metilo (*p*-AOM), guaiacolmetilo (GUM), *t*-butoximetilo, 4-penteniloximetilo (POM), siloximetilo, 2-metoxietoximetilo (MEM), 2,2,2-tricloroetoximetilo, bis(2-cloroetoxi)metilo, 2-(trimetilsilil)etoximetilo (SEMOR), tetrahidropiranilo (THP), 3-bromotetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, 1-metoxiciclohexilo, 4-metoxitetrahidropiranilo (MTHP), 4-metoxitetrahidrotiopiranilo, S,S-dióxido de 4-metoxitetrahidrotiopiranilo, 1-[(2-cloro-4-metil)fenil]-4-metoxipiperidin-4-ilo (CTMP), 1,4-dioxan-2-ilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofuranilo, 2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahidro-7,8,8-trimetil-4,7-

metanobenzofuran-2-ilo, 1-etoxietilo, 1-(2-cloroetoxi)etilo, 1-metil-1-metoxietilo, 1-metil-1-benciloxietilo, 1-metil-1-benciloxi-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-trimetilsililetilo, 2-(fenilselenil)etilo, *t*-butilo, alilo, *p*-clorofenilo, *p*-metoxifenilo, 2,4-dinitrofenilo, bencilo, *p*-metoxibencilo, 3,4-dimetoxibencilo, *o*-nitrobencilo, *p*-nitrobencilo, *p*-halobencilo, 2,6-diclorobencilo, *p*-cianobencilo, *p*-fenilbencilo, 2-picolilo, 4-picolilo, *N*-óxido de 3-metil-2-picolilo, difenilmetilo, *p,p*-dinitrobenzohidrido, 5-dibenzosuberilo, trifenilmetilo, α -naftildifenilmetilo, *p*-metoxifenildifenilmetilo, di(*p*-metoxifenil)fenilmetilo, tri(*p*-metoxifenil)metilo, 4-(4'-bromofenaciloxifenil)difenilmetilo, 4,4',4''-tris(4,5-dicloroftalimidofenil)metilo, 4,4',4''-tris(levulinoiloxifenil)metilo, 4,4',4''-tris(benzoiloxifenil)metilo, 3-(imidazol-1-il)bis(4',4''-dimetoxifenil)metilo, 1,1-bis(4-metoxifenil)-1'-pirenilmetilo, 9-antrilo, 9-(9-fenil)xantenilo, 9-(9-fenil-10-oxo)antrilo, 1,3-benzoditiolan-2-ilo, S,S-dióxido de benzoisotiazolilo, trimetilsililo (TMS), trietilsililo (TES), triisopropilsililo (TIPS), dimetilisopropilsililo (IPDMS), dietilisopropilsililo (DEIPS), dimetilhexilsililo, *t*-butildimetilsililo (TBDMS), *t*-butildifenilsililo (TBDPS), tribencilsililo, tri-*p*-xililsililo, trifenilsililo, difenilmetilsililo (DPMS), *t*-butilmetoxifenilsililo (TBMPS), formiato, benzoilformiato, acetato, cloroacetato, dicloroacetato, tricloroacetato, trifluoroacetato, metoxiacetato, trifenilmetoxiacetato, fenoxiacetato, *p*-clorofenoxiacetato, 3-fenilpropionato, 4-oxopentanoato (levulinato), 4,4-(etilenditio)pentanoato (levulinoilditioacetato), pivaloato, adamantato, crotonato, 4-metilcrotonato, benzoato, *p*-fenilbenzoato, 2,4,6-trimetilbenzoato (mesitoato), carbonato de alquilo y metilo, carbonato de 9-fluorenilmetilo (Fmoc), carbonato de alquilo y etilo, carbonato de alquilo y 2,2,2-tricloroetilo (Troc), carbonato de 2-(trimetilsilil)etilo (TMSEC), carbonato de 2-(fenilsulfonil) y etilo (Psec), carbonato de 2-(trifenilfosfonio) y etilo (Peoc), carbonato de alquilo e isobutilo, carbonato de alquilo y vinilo, carbonato de alquilo y alilo, carbonato de alquilo y *p*-nitrofenilo, carbonato de alquilo y bencilo, carbonato de alquilo y *p*-metoxibencilo, carbonato de alquilo y 3,4-dimetoxibencilo, carbonato de alquilo y *o*-nitrobencilo, carbonato de alquilo y *p*-nitrobencilo, tiocarbonato de alquilo y *S*-bencilo, carbonato de 4-etoxi-1-naftilo, ditiocarbonato de metilo, 2-yodobenzoato, 4-azidobutirato, 4-nitro-4-metilpentanoato, *o*-(dibromometil)benzoato, 2-formilbencenosulfonato, 2-(metiltiometo)etilo, 4-(metiltiometo)butirato, 2-(metiltiometoximetil)benzoato, 2,6-dicloro-4-metilfenoxiacetato, 2,6-dicloro-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxiacetato, 2,4-bis(1,1-dimetilpropil)fenoxiacetato, clorodifenilacetato, isobutirato, monosuccinato, (*E*)-2-metil-2-butenato, *o*-(metoxicarbonil)benzoato, α -naftoato, nitrato, *N,N,N',N'*-tetrametilfosforodiamidato de alquilo, *N*-fenilcarbamato de alquilo, borato, dimetilfosfinotioilo, 2,4-dinitrofenilsulfonato de alquilo, sulfato, metanosulfonato (mesilato), bencilsulfonato, y tosillato (Ts). Para proteger 1,2- o 1,3-dioles, los grupos protectores incluyen acetal de metileno, acetal de etilideno, cetal de 1-*t*-butiletilideno, cetal de 1-feniletilideno, acetal de (4-metoxifenil)etilideno, acetal de 2,2,2-tricloroetilideno, acetónido, cetal de ciclopentilideno, cetal de ciclohexilideno, cetal de cicloheptilideno, acetal de bencilideno, acetal de *p*-metoxibencilideno, cetal de 2,4-dimetoxibencilideno, acetal de 3,4-dimetoxibencilideno, acetal de 2-nitrobencilideno, acetal de metoximetileno, acetal de etoximetileno, orto éster de dimetoximetileno, orto éster de 1-metoxietilideno, orto éster de 1-etoxietilidino, orto éster de 1,2-dimetoxietilideno, orto éster de α -metoxibencilideno, derivado de 1-(*N,N*-dimetilamino)etilideno, derivado de α -(*N,N'*-dimetilamino)bencilideno, orto éster de 2-oxaciclopentilideno, grupo di-*t*-butilsilileno (DTBS), derivado de 1,3-(1,1,3,3-tetraisopropildisiloxanilideno) (TIPDS), derivado de tetra-*t*-butoxidisiloxano-1,3-diilideno (TBDS), carbonatos cíclicos, boronatos cíclicos, boronato de etilo, y boronato de fenilo. Algunos grupos protectores de amino incluyen carbamato de metilo, carbamato de etilo, carbamato de 9-fluorenilmetilo (Fmoc), carbamato de 9-(2-sulfo)fluorenilmetilo, carbamato de 9-(2,7-dibromo)fluorenilmetilo, carbamato de 2,7-di-*t*-butil-[9-(10,10-dioxo-10,10,10-tetrahidrotioxantil)]metilo (DBD-Tmoc), carbamato de 4-metoxifenacilo (Phenoc), carbamato de 2,2,2-tricloroetilo (Troc), carbamato de 2-trimetilsililetilo (Teoc), carbamato de 2-feniletilo (hZ), carbamato de 1-(1-adamantil)-1-metiletilo (Adpoc), carbamato de 1,1-dimetil-2-haloetilo, carbamato de 1,1-dimetil-2,2-dibromoetilo (DB-*t*-BOC), carbamato de 1,1-dimetil-2,2,2-tricloroetilo (TCBOC), carbamato de 1-metil-1-(4-bifenilil)etilo (Bpoc), carbamato de 1-(3,5-di-*t*-butilfenil)-1-metiletilo (7-Bumeoc), carbamato de 2-(2'- y 4'-piridil)etilo (Pyoc), carbamato de 2-(*N,N*-dodiclohexilcarboxamido)etilo, carbamato de *t*-butilo (BOC), carbamato de 1-adamantilo (Adoc), carbamato de vinilo (Voc), carbamato de alilo (Alloc), carbamato de 1-isopropilalilo (Ipaoc), carbamato de cinamilo (Coc), carbamato de 4-nitrocinaamilo (Noc), carbamato de 8-quinolilo, carbamato de *N*-hidroxipiperidinilo, ditiocarbamato de alquilo, carbamato de bencilo (Cbz), carbamato de *p*-metoxibencilo (Moz), carbamato de *p*-nitrobencilo, carbamato de *p*-bromobencilo, carbamato de *p*-clorobencilo, carbamato de 2,4-diclorobencilo, carbamato de 4-metilsulfonilbencilo (Msz), carbamato de 9-antrilmetilo, carbamato de difenilmetilo, carbamato de 2-metiltoetilo, carbamato de 2-metilsulfoniletilo, carbamato de 2-(*p*-toluenosulfonil)etilo, carbamato de [2-(1,3-ditianil)]metilo (Dmoc), carbamato de 4-metilfenilo (Mtpc), carbamato de 2,4-dimetiltiofenilo (Bmpc), carbamato de 2-fosfonioetilo (Peoc), carbamato de 2-trifenilfosfonioisopropilo (Ppoc), carbamato de 1,1-dimetil-2-cianoetilo, carbamato de *m*-cloro-*p*-aciloxibencilo, carbamato de *p*-(dihidroxiboril)bencilo, carbamato de 5-benzoisoxazolilmetilo, carbamato de 2-(trifluorometil)-6-cromonilmetilo (Tcroc), carbamato de *m*-nitrofenilo, carbamato de 3,5-dimetoxibencilo, carbamato de *o*-nitrobencilo, carbamato de 3,4-dimetoxi-6-nitrobencilo, carbamato de fenil(*o*-nitrofenil)metilo, derivado de fenotiazinil-(10)-carbonilo, derivado de *N'*-*p*-toluenosulfonilaminocarbonilo, derivado de *N'*-fenilaminotiocarbonilo, carbamato de *t*-amilo, tiocarbamato de *S*-bencilo, carbamato de *p*-cianobencilo, carbamato de ciclobutilo, carbamato de ciclohexilo, carbamato de ciclopentilo, carbamato de ciclopropilmetilo, carbamato de *p*-deciloxibencilo, carbamato de 2,2-dimetoxicarbonilvinilo, carbamato de *o*-(*N,N*-dimetilcarboxamido)bencilo, carbamato de 1,1-dimetil-3-(*N,N*-dimetilcarboxamido)propilo, carbamato de 1,1-dimetilpropinilo, carbamato de di(2-piridil)metilo, carbamato de 2-furanilmetilo, carbamato de 2-yodoetilo, carbamato de isobornilo, carbamato de isobutilo, carbamato de isonicotinilo, carbamato de *p*-(*p*'-metoxifenilazo)bencilo, carbamato de 1-metilciclobutilo, carbamato de 1-metilciclohexilo, carbamato de 1-metil-1-ciclopropilmetilo, carbamato de 1-metil-1-(3,5-dimetoxifenil)etilo, carbamato de 1-metil-1-(*p*-fenilazofenil)etilo, carbamato de 1-metil-1-feniletilo, carbamato de 1-metil-1-(4-piridil)etilo, carbamato de fenilo, carbamato de *p*-(fenilazo)bencilo, carbamato de 2,4,6-tri-*t*-butilfenilo, carbamato de 4-(trimetilamonio)bencilo, carbamato de 2,4,6-trimetilbencilo, formamida, acetamida, cloroacetamida, tricloroacetamida, trifluoroacetamida, fenilacetamida, 3-

fenilpropanamida, picolinamida, 3-piridilcarboxamida, derivado de *N*-benzoilfenilalanilo, benzamida, *p*-fenilbenzamida, *o*-nitrofenilacetamida, *o*-nitrofenoxiacetamida, acetoacetamida, (*N*'-ditiobenciloxycarbonilamino)acetamida, 3-(*p*-hidroxifenil)propanamida, 3-(*o*-nitrofenil)propanamida, 2-metil-2-(*o*-nitrofenoxi)propanamida, 2-metil-2-(*o*-fenilazofenoxi)propanamida, 4-clorobutanamida, 3-metil-3-nitrobutanamida, *o*-nitrocinaamida, derivado de *N*-acetilmetionina, *o*-nitrobenzamida, *o*-(benzoiloximetil)benzamida, 4,5-difenil-3-oxazolin-2-ona, *N*-ftalimida, *N*-ditiasuccinimida (Dts), *N*-2,3-difenilmaleimida, *N*-2,5-dimetilpirrol, aducto de *N*-1,1,4,4-tetrametildisililazaciclopentano (STABASE), 1,3-dimetil-1,3,5-triazaciclohexan-2-ona 5-sustituida, 1,3-dibencil-1,3,5-triazaciclohexan-2-ona 5-sustituida, 3,5-dinitro-4-piridona 1-sustituida, *N*-metilamina, *N*-alilamina, *N*-[2-(trimetilsilil)etoxi]metilamina (SEM), *N*-3-acetoxipropilamina, *N*-(1-isopropil-4-nitro-2-oxo-3-pirolin-3-il)amina, sales de amonio cuaternario, *N*-bencilamina, *N*-di(4-metoxifenil)metilamina, *N*-5-dibenzosuberilamina, *N*-trifenilmetilamina (Tr), *N*-[(4-metoxifenil)difenilmetil]amina (MMTr), *N*-9-fenilfluorenilamina (PhF), *N*-2,7-dicloro-9-fluorenilmetilamina, *N*-ferrocenilmetilamino (Fcm), *N*'-óxido de *N*-2-picolilamino, *N*-1,1-dimetiltiometilamina, *N*-bencilidenamina, *N*-*p*-metoxibencilidenamina, *N*-difenilmetilamina, *N*-[(2-piridil)mesitil]metilamina, *N*-(*N*',*N*'-dimetilaminometil)amina, *N*,*N*'-isopropilidendiamina, *N*-*p*-nitrobencilidenamina, *N*-salicilidenamina, *N*-5-clorosalicilidenamina, *N*-(5-cloro-2-hidroxifenil)fenilmetilamina, *N*-ciclohexilidenamina, *N*-(5,5-dimetil-3-oxo-1-ciclohexenil)amina, derivado de *N*-borano, derivado de ácido *N*-difenilborínico, *N*-[fenil(pentacarbonilcromo- o tungsteno)carbonil]amina, *N*-quelato del cobre, *N*-quelato de cinc, *N*-nitroamina, *N*-nitrosoamina, *N*-óxido de amina, difenilfosfinamida (Dpp), dimetiltiofosfinamida (Mpt), difeniltiofosfinamida (Ppt), fosforamidatos de dialquilo, fosforamidato de dibencilo, fosforamidato de difenilo, bencenosulfenamida, *o*-nitrobencenosulfenamida (Nps), 2,4-dinitrobencenosulfenamida, pentaclorobencenosulfenamida, 2-nitro-4-metoxibencenosulfenamida, trifenilmetilsulfenamida, 3-nitropiridinasulfenamida (Npys), *p*-toluenosulfonamida (Ts), bencenosulfonamida, 2,3,6-trimetil-4-metoxibencenosulfonamida (Mtr), 2,4,6-trimetoxibencenosulfonamida (Mtb), 2,6-dimetil-4-metoxibencenosulfonamida (Pme), 2,3,5,6-tetrametil-4-metoxibencenosulfonamida (Mte), 4-metoxibencenosulfonamida (Mbs), 2,4,6-trimetilbencenosulfonamida (Mts), 2,6-dimetoxi-4-metilbencenosulfonamida (iMds), 2,2,5,7,8-pentametilcroman-6-sulfonamida (Pmc), metanosulfonamida (Ms), *P*-trimetilsililetanosulfonamida (SES), 9-antracenosulfonamida, 4-(4',8'-dimetoxinaftilmetil)bencenosulfonamida (DNMBS), bencilsulfonamida, trifluorometilsulfonamida, y fenacilsulfonamida. En el presente documento se detallan grupos protectores a modo de ejemplo aunque, sin embargo, se ha de entender que la presente invención no pretende limitarse a estos grupos protectores; en su lugar, se puede identificar fácilmente una diversidad de grupos protectores equivalentes adicionales usando los criterios anteriores y utilizados en el método de la presente invención. Además, se describe una diversidad de grupos protectores en Greene y Wuts (citado anteriormente).

Como se describe en el presente documento, los compuestos de la invención pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", tanto si está precedido por el término "opcionalmente" como si no, significa que uno o más hidrógenos del resto designado se reemplazan con un sustituyente adecuado. A menos que se indique de otro modo, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente adecuado en cada posición sustituible del grupo, y cuando más de una posición en una estructura dada puede estar sustituida con más de un sustituyente seleccionado entre un grupo especificado, el sustituyente puede ser igual o diferente en cada posición. Las combinaciones de sustituyentes previstas por la presente invención son preferentemente las que dan como resultado la formación de compuestos estables o químicamente factibles. El término "estable", como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos que no se alteran básicamente cuando se someten a las condiciones que permiten su producción, detección, y, en ciertas realizaciones, su recuperación, purificación, y uso para uno o más de los fines que se desvelan en el presente documento.

Los sustituyentes monovalentes adecuados de un átomo de carbono sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" son independientemente halógeno; $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}Ph$, que puede estar sustituido con R° ; $-(CH_2)_{0-4}(CH_2)_{0-1}Ph$ que puede estar sustituido con R° ; $-CH=CHPh$, que puede estar sustituido con R° ; $-NO_2$; $-CN$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; $SC(S)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$; $-C(S)NR^\circ_2$; $-C(S)SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$; $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(O)C(O)R^\circ$; $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$; $-C(NOR^\circ)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$; $-S(O)_2NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$; $-N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(NH)NR^\circ_2$; $-P(O)_2R^\circ$; $-P(O)R^\circ_2$; $-OP(O)R^\circ_2$; $-OP(O)(OR^\circ)_2$; SiR°_3 ; $-(alquileo C_{1-4} lineal o ramificado)O-N(R^\circ)_2$; o $-(alquileo C_{1-4} lineal o ramificado)C(O)O-N(R^\circ)_2$, en los que cada R° puede estar sustituido como se define posteriormente y es independientemente hidrógeno, alifático C_{1-8} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros, que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o, no obstante la definición anterior, dos apariciones independientes de R° , tomadas junto con el átomo o átomos intermedios, forman un anillo mono o policíclico, saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 3-12 miembros que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, que puede estar sustituido como se define posteriormente.

Los sustituyentes monovalentes adecuados de R° (o el anillo formado tomando dos apariciones independientes de R° junto con los átomos intermedios), son independientemente halógeno, $-(CH_2)_{0-2}R^\circ$, $-(haloR^\circ)$, $-(CH_2)_{0-2}OH$, $-(CH_2)_{0-2}OR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\circ)_2$, $-O(haloR^\circ)$, $-CN$, $-N_3$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)N(R^\circ)_2$, $-(CH_2)_{0-2}SR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}SH$, $-(CH_2)_{0-2}NH_2$, $-(CH_2)_{0-2}NHR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}NR^\circ_2$, $-NO_2$, $-SiR^\circ_3$, $-OSiR^\circ_3$, $-C(O)SR^\circ$,

-(alquileo C_{1-4} lineal o ramificado) $C(O)OR^*$, o $-SSR^*$ en los que cada R^* está sin sustituir o, cuando está precedido por "halo", está sustituido solo con uno o más halógenos, y se selecciona independientemente entre alifático C_{1-4} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros, que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados del átomo de carbono saturado de R^* incluyen $=O$ y $=S$.

Los sustituyentes divalentes adecuados de un átomo de carbono saturado de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen los siguientes: $=O$, $=S$, $=NNR^*$, $=NNHC(O)R^*$, $=NNHC(O)OR^*$, $=NNHS(O)_2R^*$, $=NR^*$, $=NOR^*$, $-O(C(R^*))_2$, $-O-$ o $-S(C(R^*))_{2-3}S-$ en los que cada aparición independiente de R^* se selecciona entre hidrógeno, alifático C_{1-6} que puede estar sustituido como se define posteriormente, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros sin sustituir que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados que están unidos a carbonos sustituibles vecinales de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen: $-O(CR^*)_{2-3}O-$, en el que cada aparición independiente de R^* se selecciona entre hidrógeno, alifático C_{1-6} que puede estar sustituido como se define posteriormente, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros sin sustituir que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Los sustituyentes adecuados del grupo alifático de R incluyen halógeno, $-R^*$, $-(haloR^*)$, $-OH$, $-OR^*$, $-O(haloR^*)$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR^*$, $-NH_2$, $-NHR^*$, $-NR^*_2$, o $-NO_2$, en los que cada R^* está sin sustituir o, cuando está precedido por "halo", está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente alifático C_{1-4} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros, que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Los sustituyentes adecuados de un nitrógeno sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen $-R^+$, $-NR^+_2$, $-C(O)R^+$, $-C(O)OR^+$, $-C(O)C(O)R^+$, $-C(O)CH_2C(O)R^+$, $-S(O)_2R^+$, $-S(O)_2NR^+_2$, $-C(S)NR^+_2$, $-C(NH)NR^+_2$, o $-N(R^+)S(O)_2R^+$; en los que cada R^+ es independientemente hidrógeno, alifático C_{1-6} que puede estar sustituido como se define posteriormente, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros sin sustituir que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o, no obstante la definición anterior, dos apariciones independientes de R^+ , tomadas junto con el átomo o átomos intermedios, forman un anillo mono o bicíclico saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 3-12 miembros sin sustituir que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Los sustituyentes adecuados del grupo alifático de R^+ son independientemente halógeno, $-R^*$, $-(haloR^*)$, $-OH$, $-OR^*$, $-O(haloR^*)$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR^*$, $-NH_2$, $-NHR^*$, $-NR^*_2$, o $-NO_2$, en los que cada R^* está sin sustituir o, cuando está precedido por "halo", está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente alifático C_{1-4} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros, que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Como se usa en el presente documento, el término "tautómero" incluyen dos o más compuestos interconvertibles que resultan de al menos una migración formal de un átomo de hidrógeno y al menos un cambio de valencia (por ejemplo, de un enlace sencillo a un doble enlace, de un enlace triple a un enlace sencillo, o viceversa). La proporción exacta de los tautómeros depende de varios factores, que incluyen temperatura, disolvente, y pH. Las tautomerizaciones (es decir, las reacciones que proporcionan un par tautomérico) pueden estar catalizadas por ácido o base. Algunas tautomerizaciones a modo de ejemplo incluyen las tautomerizaciones ceto a enol; amida a imida; lactama a lactima; enamina a imina; y enamina a (diferente) enamina.

Como se usa en el presente documento, el término "catalizador" se refiere a una sustancia cuya presencia aumenta la velocidad y/o la extensión de una reacción química, mientras que no se consume ni experimenta un cambio químico permanente propiamente dicho.

Descripción detallada de ciertas realizaciones

1. Sistemas de polimerización

En un aspecto, la presente divulgación proporciona sistemas de polimerización para la copolimerización de CO_2 y epóxidos para producir resinas de policarbonato poliol con una alta proporción de grupos terminales $-OH$. Un sistema de polimerización incluye 1) un complejo metálico que incluye un conjunto de ligandos permanente y al menos un ligando que es un iniciador de polimerización, y 2) un agente de transferencia de cadena que tiene una pluralidad de sitios capaces de iniciar cadenas de polímero. En algunas realizaciones, el sistema de polimerización incluye además un cocatalizador. En ciertas realizaciones, el ligando que es un iniciador de polimerización tiene una pluralidad de sitios de iniciación de polímero.

I.a. Agentes de transferencia de cadena

Los agentes de transferencia de cadena adecuados para la presente invención incluyen cualquier compuesto que tenga dos o más sitios capaces de iniciar el crecimiento de cadena en la copolimerización de un epóxido y dióxido de carbono. Preferentemente, tales compuestos no tienen otros grupos funcionales que interfieran con la polimerización.

Los agentes de transferencia de cadena adecuados pueden tener una amplia diversidad de estructuras químicas. En general, el único requisito es que cada molécula del agente de transferencia de cadena sea capaz de iniciar dos o más cadenas de policarbonato, y esto puede producirse mediante varios mecanismos que incluyen: por apertura de anillo de un monómero de epóxido, por reacción con moléculas de dióxido de carbono para producir un resto capaz de sostener el crecimiento de la cadena de polímero, o por una combinación de estos. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena puede tener dos o más grupos funcionales capaces independientemente de reaccionar con dióxido de carbono o un epóxido; algunos ejemplos de estos incluyen, pero no se limitan a, moléculas tales como diácidos, glicoles, dioles, trioles, hidroxiaácidos, aminoácidos, amino alcoholes, ditioles, mercapto alcoholes, sacáridos, catecoles, poliéteres, etc. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena puede incluir un grupo funcional activo multiplicador que por sí mismo es capaz de reaccionar múltiples veces para iniciar más de una cadena de polímero. Algunos ejemplos del último incluyen, pero no se limitan a, grupos funcionales que tienen un átomo individual capaz de reaccionar múltiples veces, tales como amoníaco, aminas primarias y agua, así como grupos funcionales que tienen más de un átomo nucleófilo tales como amidinas, guanidinas, urea, ácidos borónicos, etc.

De acuerdo con la presente invención, los agentes de transferencia de cadena tienen una estructura $Y-A-(Y)_n$, como se define adicionalmente en la reivindicación 1. De acuerdo con la presente invención:

cada grupo $-Y$ es independientemente un grupo funcional capaz de iniciar el crecimiento de cadena de copolímeros de epóxido y CO_2 y cada Y grupo pueden ser igual o diferente,

$-A-$ es un enlace covalente o un compuesto multivalente; y

n es un número entero entre 1 y 10 inclusive.

De acuerdo con la presente invención, cada grupo Y se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: $-OH$, $-C(O)OH$, $-C(OR^Y)OH$, $-OC(R^Y)OH$, $-NHR^Y$, $-NHC(O)R^Y$, $-NHC=NR^Y$, $-NR^YC=NH$, $-NR^YC(NR^Y_2)=NH$, $-NHC(NR^Y_2)=NR^Y$, $-NHC(O)OR^Y$, $-NHC(O)NR^Y_2$, $-C(O)NHR^Y$, $-C(S)NHR^Y$, $-OC(O)NHR^Y$, $-OC(S)NHR^Y$, $-SH$, $-C(O)SH$, $-B(OR^Y)OH$, $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_c(O)_dH$, $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_c(O)_dH$, $-N(R^Y)OH$, $-ON(R^Y)H$, $=NOH$, $=NN(R^Y)H$, donde cada aparición de R^Y es independientemente $-H$, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C_{1-20} , heteroalifático C_{1-20} , heterocíclico de 3 a 12 miembros, y aro de 6 a 12 miembros, a y b son cada uno independientemente 0 o 1, c es 0, 1 o 2, d es 0 o 1, y la suma de a , b , y c es 1 o 2. En algunas realizaciones, un átomo de hidrógeno ácido unido a cualquiera de los grupos funcionales anteriores puede estar reemplazado con un átomo metálico o un catión orgánico sin apartarse de la presente invención (por ejemplo, en lugar de $-C(O)OH$ puede ser $-C(O)O^-Na^+$, $-C(O)O^-N^+(R)_4$, $-C(O)O^-(Ca^{2+})_{0.5}$, $-C(O)O^-PPN^+$ o $-SH$, puede ser $-S^-Na^+$ etc.). Tales alternativas se incluyen de forma específica en el presente documento y las realizaciones alternativas que emplean tales sales se incluyen implícitamente en la divulgación y los ejemplos del presente documento.

En algunas realizaciones, uno o más grupos Y son hidroxilo o una hidroxisal. En ciertas realizaciones, cada grupo hidroxilo es un alcohol primario o secundario. En otras realizaciones, un grupo hidroxilo está unido a un anillo aromático o heteroaromático. En ciertas realizaciones, un grupo hidroxilo es un fenol. En algunas realizaciones, un grupo hidroxilo es bencílico, alílico o propargílico. En otras realizaciones los grupos hidroxilo son parte de un carbohidrato. En otras realizaciones, un grupo hidroxilo es parte de un polímero u oligómero tal como un poliéter, un poliéster, un alcohol polivinílico o una poliolefina funcionalizada con hidroxilo o terminada en hidroxilo.

En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un alcohol polihídrico. En ciertas realizaciones, el alcohol polihídrico es un diol, mientras que en otras realizaciones el alcohol polihídrico es un triol, un tetraol o un poliol superior. En ciertas realizaciones, n es 1, (es decir, están presentes dos grupos Y) y ambos Y grupos son grupos hidroxilo (es decir, el agente de transferencia de cadena es un diol). En algunas realizaciones, los dos grupos hidroxilo están en carbonos adyacentes (es decir, el agente de transferencia de cadena es un glicol).

En algunas realizaciones, los dos grupos hidroxilo están en carbonos no adyacentes. En ciertas realizaciones, los dos grupos hidroxilo están en los extremos opuestos de una cadena (es decir, el agente de transferencia de cadena es un α - ω diol). En ciertas realizaciones, tales α - ω dioles incluyen cadenas alifáticas C_3 a C_{20} (es decir, $-A-$ es una cadena alifática C_{3-20} opcionalmente sustituida). En ciertas realizaciones, tales α - ω dioles comprenden un poliéter (es decir, $-A-$ es una cadena de poliéter). En ciertas realizaciones, tales α - ω dioles comprenden una poliolefina terminada en hidroxilo (es decir, $-A-$ es una cadena de poliolefina). En ciertas realizaciones, tales α - ω dioles comprenden paraformaldehído (es decir, $-A-$ es una cadena de polioximetileno).

En ciertas realizaciones, $-A-$ es un enlace covalente. Por ejemplo, cuando $Y-A-(Y)_n$ es ácido oxálico, $-A-$ es un enlace covalente.

En algunas realizaciones, un grupo $-OH$ de un diol es fenólico y el otro es alifático. En otras realizaciones cada grupo hidroxilo es fenólico. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un catecol, resorcinol o derivado

de hidroquinona opcionalmente sustituido.

En algunas realizaciones donde el grupo Y es -OH, el grupo -OH es un tautómero enólico de un grupo carbonilo. En algunas realizaciones donde el grupo Y es -OH, el grupo -OH grupo es un hidrato de carbonilo o un hemiacetal.

5 En otras realizaciones donde n es 1, solo un grupo Y es -OH, y el otro grupo Y se selecciona entre el grupo que consiste en: -C(O)OH, -C(OR^y)OH, -OC(R^y)OH, -NHR^y, -NHC(O)R^y, -NHC(O)OR^y, -C(O)NHR^y, -C(S)NHR^y, -OC(O)NHR^y, -OC(S)NHR^y, -SH, -C(O)SH, -B(OR^y)OH, -P(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(O)_dH, -OP(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(O)_dH, -N(R^y)OH, -ON(R^y)H; =NOH, =NN(R^y)H. En realizaciones particulares, n es 1, un grupo Y es -OH, y el otro grupo Y se selecciona entre el grupo que consiste en -SH, -C(O)OH, -NHR^y, y -C(O)NHR^y. En ciertas realizaciones, n es 1, un grupo Y es -OH, y el otro grupo Y es -C(O)OH. En otras realizaciones donde n es 1, un grupo Y es -OH y el otro grupo Y es -SH. En otras realizaciones donde n es 1, un grupo Y es -OH y un grupo Y es -NHR^y. En ciertas realizaciones, n es 2, y cada grupo Y es -OH (es decir, el agente de transferencia de cadena es un triol). En realizaciones particulares donde n es 2, dos grupos Y son -OH, y el tercer grupo Y se selecciona entre el grupo que consiste en -SH, -C(O)OH, -NHR^y, y -C(O)NHR^y. En otras realizaciones donde n es 2, solo un grupo Y es -OH, mientras que los otros dos grupos Y se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -SH, -C(O)OH, -NHR^y, y -C(O)NHR^y.

20 En algunas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de polialcohol incluyen materiales de origen natural tales como alcoholes de azúcar, carbohidratos, sacáridos, polisacáridos, almidón, derivados de almidón, ligninas, lignanos, triglicéridos parcialmente hidrolizados, y similares, así como derivados conocidos de cualquiera de estos materiales. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es almidón. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es isosorbida.

25 En otras realizaciones, al menos un grupo Y de un agente de transferencia de cadena es una amina. En algunas realizaciones, al menos un grupo Y es una amina primaria. En otras realizaciones, al menos un grupo Y es una lámina secundaria. En ciertas realizaciones, al menos un grupo Y es una anilina o un derivado de anilina. En algunas realizaciones, al menos un grupo Y es un grupo N-H que es parte de un heterociclo.

30 En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es una poliamina. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es una diamina. En otras realizaciones, el agente de transferencia de cadena es una triamina, tetraamina o un oligómero de amina superior.

35 En ciertas realizaciones, al menos un grupo Y es una amina y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -C(O)OH, -C(OR^y)OH, -OC(R^y)OH, -NHC(O)R^y, -NHC(O)OR^y, -C(O)NHR^y, -C(S)NHR^y, -OC(O)NHR^y, -OC(S)NHR^y, -SH, -C(O)SH, -B(OR^y)OH, -P(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(O)_dH, -OP(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(O)_dH, -N(R^y)OH, -ON(R^y)H; =NOH, =NN(R^y)H. En ciertas realizaciones, al menos un grupo Y es una amina y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -SH, -C(O)OH, y -C(O)NHR^y. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un amino alcohol. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un aminoácido. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un amino tiol. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es una amino amida.

45 En algunas realizaciones, al menos un grupo Y es un ácido carboxílico o una sal del mismo. En algunas realizaciones, todos los grupos Y presentes son sales de ácido carboxílico de los mismos, mientras que en otras realizaciones, uno o más grupos Y de ácido carboxílico están presentes junto con uno o más grupos funcionales distintos que pueden iniciar la copolimerización. En ciertas realizaciones, al menos un grupo Y es un derivado de ácido benzoico.

50 En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un diácido, un triácido o un poliácido superior. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un diácido. En ciertas realizaciones, n es 1, y ambos grupos Y presentes son ácidos carboxílicos. En ciertas realizaciones, el diácido es ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico. En ciertas realizaciones, el diácido es ácido maleico, ácido succínico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido pimélico, ácido subérico, o ácido azelaico. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un triácido. En ciertas realizaciones, el triácido es ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido cis- o trans-aconítico, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico o ácido trimésico.

55 En ciertas realizaciones, al menos un grupo Y es un ácido carboxílico o carboxilato y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -C(OR^y)OH, -OC(R^y)OH, -NHR^y, -NHC(O)R^y, -NHC(O)OR^y, -C(O)NHR^y, -C(S)NHR^y, -OC(O)NHR^y, -OC(S)NHR^y, -SH, -C(O)SH, -B(OR^y)OH, -P(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(O)_dH, -OP(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(O)_dH, -N(R^y)OH, -N(R^y)OH, -ON(R^y)H; =NOH, =NN(R^y)H. En ciertas realizaciones, al menos un grupo Y es un ácido carboxílico y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -OH, -SH, -NHR^y, y -C(O)NHR^y.

65 En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un aminoácido. En ciertas realizaciones, los agentes de cadena de aminoácido incluyen los aminoácidos de origen natural. En ciertas realizaciones, los ácidos de transferencia de cadena de aminoácido incluyen péptidos. En algunas realizaciones, los partidos contienen entre 2 y aproximadamente 20 restos de aminoácido. En otras realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un ácido

tiol.

En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un hidroxí ácido. En algunas realizaciones, los hidroxí ácidos son alfa-hidroxí ácidos. En ciertas realizaciones en el alfa hidroxí ácido se selecciona entre el grupo que consiste en: ácido glicólico, ácido DL-láctico, ácido D-láctico, ácido L-láctico, ácido cítrico y ácido mandélico. En algunas realizaciones, el hidroxí ácido es un beta-hidroxí ácido. En ciertas realizaciones, el beta hidroxí ácido se selecciona entre el grupo que consiste en: ácido 3-hidroxipropiónico, ácido DL 3-hidroxibutírico, ácido D-3 hidroxibutírico, ácido L 3-hidroxibutírico, ácido DL-3-hidroxí valérico, ácido D-3-hidroxí valérico, ácido L-3-hidroxí valérico, ácido salicílico, y derivados de ácido salicílico. En algunas realizaciones, el hidroxí ácido es un α - ω hidroxí ácido. En ciertas realizaciones, los α - ω hidroxí ácidos se seleccionan entre el grupo que consiste en α - ω hidroxí ácidos alifáticos C_{3-20} opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, el α - ω hidroxí ácido es un éster oligomérico de poliéster.

En algunas realizaciones, donde uno o más grupos Y son un grupo carboxilo, el agente de transferencia de cadena se proporciona en forma de una sal de carboxilato. En ciertas realizaciones, la sal de carboxilato es una sal de un metal del grupo I o II. En algunas realizaciones, la sal de carboxilato es una sal de amonio. En ciertas realizaciones, el catión amonio es NH_4^+ . En algunas realizaciones, el catión amonio es una amina primaria, secundaria, o terciaria protonada. En algunas realizaciones, la sal es una sal de amonio cuaternario. En algunas realizaciones, el catión de amonio cuaternario de la sal es tetrametil, tetrabutil, o trahexilamonio. En ciertas realizaciones, la sal de carboxilato es un carboxilato de fosfonio.

En otras realizaciones, al menos un grupo Y de un agente de transferencia de cadena es un tiol. En algunas realizaciones, al menos un grupo Y es un tiol primario. En otras realizaciones, al menos un grupo Y es un tiol secundario o terciario. En ciertas realizaciones, al menos un grupo Y es un tiofenol o un derivado de tiofenol.

En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un politiol. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un ditiol. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un tritio, oligómero de tiol superior.

En ciertas realizaciones, al menos un grupo Y es un tiol y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en $-OH$, $-C(O)OH$, $-C(OR^Y)OH$, $-OC(R^Y)OH$, $-NHR^Y$, $-NHC(O)R^Y$, $-NHC(O)OR^Y$, $-C(O)NHR^Y$, $-C(S)NHR^Y$, $-OC(O)NHR^Y$, $-OC(S)NHR^Y$, $-C(O)SH$, $-B(OR^Y)OH$, $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_c(O)_dH$, $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_c(O)_dH$, $-N(R^Y)OH$, $-N(R^Y)OH$, $-ON(R^Y)H$; $=NOH$, $=NN(R^Y)H$. En ciertas realizaciones, al menos un grupo Y es un tiol y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en $-OH$, $-NHR^Y$, $-C(O)OH$, y $-C(O)NHR^Y$. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un tio alcohol. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un amino tiol. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un ácido carboxílico tiol.

En ciertas realizaciones, un grupo Y de un agente de transferencia de cadena es un grupo funcional que contiene NH activo. En ciertas realizaciones, el átomo de nitrógeno del grupo funcional que contiene NH es nucleófilo. En ciertas realizaciones, el grupo funcional que contiene NH activo se selecciona entre el grupo que consiste en amidas unidas por C, amidas unidas por N, carbamatos unidos por O, carbamatos unidos por N, ureas, guanidinas, amidinas, hidrazonas, y tioamidas unidas por N o C. En ciertas realizaciones, uno o más grupos Y son una amida primaria.

En ciertas realizaciones, los sistemas de polimerización incluyen solo un agente de transferencia de cadena, mientras que en otras realizaciones, se usan mezclas de dos o más agentes de transferencia de cadena.

En ciertas realizaciones, los sistemas de polimerización incluyen un disolvente en el que se disuelve el agente de transferencia de cadena. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es poco soluble en el epóxido, pero es soluble en una mezcla del epóxido y otro disolvente añadido a la mezcla de reacción. En ciertas realizaciones, el disolvente añadido al sistema de polimerización se elige entre el grupo que consiste en ésteres, nitrilos, cetonas, hidrocarburos aromáticos, éteres, aminas y combinaciones de dos o más de estos.

En algunas realizaciones, el iniciador de polimerización incluye un grupo funcional activo multiplicador que es capaz por sí mismo de reaccionar múltiples veces para iniciar más de una cadena del polímero. Un subconjunto de tales grupos funcionales activos multiplicadores reaccionan múltiples veces en el mismo átomo. Algunos ejemplos de tales grupos incluyen, pero no se limitan a, amoniaco, aminas primarias, sulfuro de hidrógeno y agua, todos los cuales siguen siendo nucleófilos después de la primera adición y de ese modo son capaces de reaccionar de nuevo iniciando cadenas de polímero adicionales. Otro subconjunto de grupos funcionales activos multiplicadores puede reaccionar en diferentes átomos del grupo funcional para iniciar múltiples cadenas. Algunos ejemplos de tales grupos incluyen, pero no se limitan a, guanidinas, ureas, ácidos borónico, hidroxil aminas, y amidinas.

En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena puede contener un grupo funcional activo multiplicador individual. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena puede contener un grupo funcional activo multiplicador individual además de uno o más de los grupos Y descritos anteriormente. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena puede contener dos o más grupos funcionales activos multiplicadores. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena puede contener dos o más grupos funcionales activos

multiplicadores en combinación con uno o más de los grupos Y que se han descrito anteriormente en el presente documento.

1.b Catálisis centrada en metal

En ciertas realizaciones, los complejos metálicos proporcionados son catalizadores de metal de transición. De ese modo, en algunas realizaciones, los sistemas de polimerización de la presente divulgación incorporan catalizadores de metal de transición capaces de catalizar la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos. En ciertas realizaciones, los sistemas de polimerización incluyen cualquiera de los catalizadores que se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 7.304.172, y 6.870.004; en los documentos de Solicitud PCT con números WO2008136591A1, WO2008150033A1, PCT/US09/042926; y PCT/US09/054773 y en los documentos de Solicitud de Patente China con números CN200710010706, y CN2008102292767.

En ciertas realizaciones, los sistemas de polimerización incluyen complejos metálicos indicados por $L_p-M-(L_i)_m$, donde L_p es un conjunto de ligandos permanente, M es un átomo metálico, y L_i es un ligando que es un iniciador de polimerización, y m es un número entero entre 0 y 2 inclusive que representa el número de ligandos de iniciación presentes.

1.b.1 Átomos metálicos

En algunas realizaciones, el átomo metálico, M, se selecciona entre los grupos 3-13 de la tabla periódica, inclusive. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado entre los grupos 5-12 de la tabla periódica, inclusive. En algunas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado entre los grupos de la tabla periódica 4-11, inclusive. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado entre los grupos 5-10 de la tabla periódica, inclusive. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado entre los grupos 7-9 de la tabla periódica, inclusive. En algunas realizaciones, M se selecciona entre el grupo que consiste en Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al, y Ni. En algunas realizaciones, M es un átomo metálico seleccionado entre el grupo que consiste en: cobalto; cromo; aluminio; titanio; rutenio, y manganeso. En algunas realizaciones, M es cobalto. En algunas realizaciones, M es cromo. En algunas realizaciones, M es aluminio.

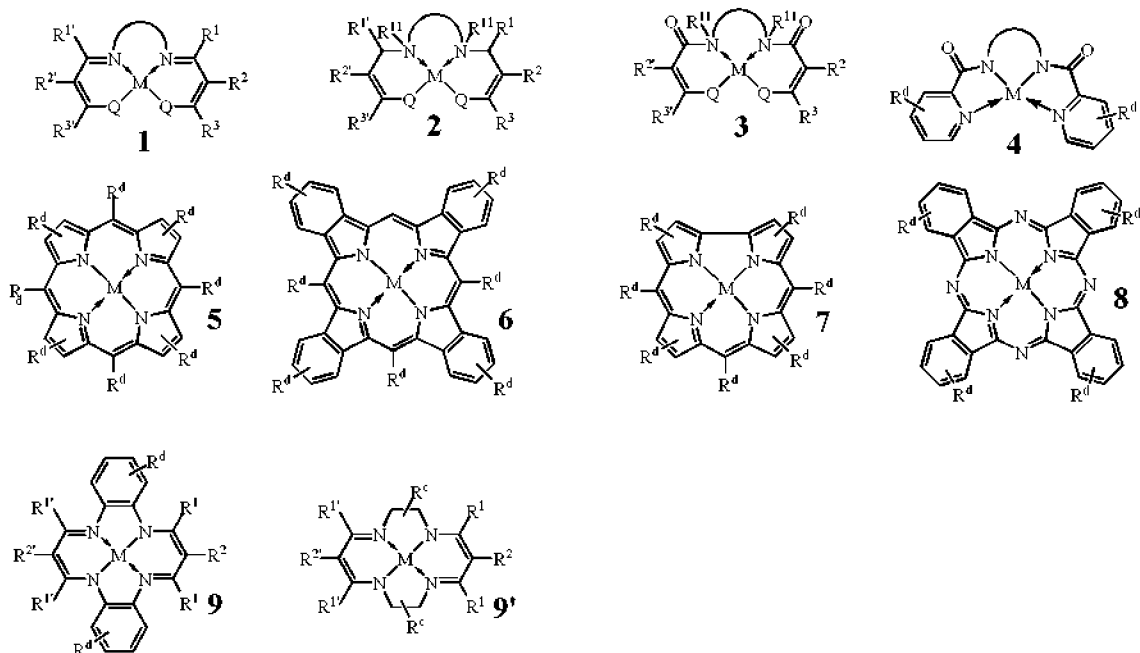
En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cinc, cobalto, cromo, aluminio, titanio, rutenio, o manganeso. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de aluminio. En otras realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cromo. En otras realizaciones más, el complejo metálico es un complejo de cinc. En ciertas otras realizaciones, el complejo metálico es un complejo de titanio. En otras realizaciones más, el complejo metálico es un complejo de rutenio. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de manganeso. En ciertas realizaciones, el complejo metálico es un complejo de cobalto. En ciertas realizaciones donde el complejo metálico es un complejo de cobalto, el metal de cobalto tiene un estado de oxidación de +3 (es decir, Co(III)). En otras realizaciones, el metal de cobalto tiene un estado de oxidación de +2 (es decir, Co(II)).

1.b. 2 Conjuntos de ligandos permanentes

Un conjunto de ligandos permanente " L_p " comprende uno o más ligandos que permanecen coordinados con el centro metálico durante todo el ciclo catalítico. Esto es a diferencia de los demás ligandos tales como iniciadores de polimerización, moléculas de monómero, cadenas de polímero, y moléculas de disolvente que pueden participar en el ciclo catalítico o se pueden intercambiar en las condiciones de polimerización.

En ciertas realizaciones, el conjunto de ligandos permanente comprende un ligando multidentado individual que permanece asociado al centro metálico durante la catálisis. En algunas realizaciones, el conjunto de ligandos permanente incluye dos o más ligandos que permanecen asociados al centro metálico durante la catálisis. En algunas realizaciones, el complejo metálico comprende un átomo metálico coordinado con un ligando tetradentado individual mientras que en otras realizaciones, el complejo metálico comprende un quelato que contiene una pluralidad de ligandos permanentes individuales. En ciertas realizaciones, el complejo metálico contiene dos ligandos bidentados. En algunas realizaciones, el complejo metálico contiene un ligando tridentado.

En diversas realizaciones, los ligandos tetradentados adecuados para los complejos metálicos pueden incluir, pero no se limitan a: derivados de saleno **1**, derivados de ligandos de salano **2**, derivados de bis-2-hidroxibenzamido **3**, derivados del ligando de Trost **4**, derivados de porfirina **5**, derivados de ligandos de tetrabenzoporfirina **6**, derivados de ligandos de corrol **7**, derivados de ftalocianinato **8**, y derivados de dibenzotetrametiltetraaza[14]anuleno (tmtaa) **9** o **9'**.



en los que,

Q, en cada aparición es independientemente O o S;

- 5 R¹ y R^{1'} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en: -H; alifático C₁ a C₁₂ opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y R²¹;
- R² y R^{2'} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en: -H; alifático C₁ a C₁₂ opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; R¹⁴; R²⁰; y R²¹;
- 10 R³ y R^{3'} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en: -H; alifático C₁ a C₁₂ opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y R²¹;
- R^c en cada aparición se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: -H; alifático C₁ a C₁₂ opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; un heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; R²⁰; y R²¹, donde dos o más grupos R^c se pueden tomar conjuntamente con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos y, cuando dos grupos R^c están unidos al mismo átomo de carbono, se pueden tomar conjuntamente con el átomo de carbono al que están unidos para formar un resto seleccionado entre el grupo que consiste en: un anillo espirocíclico de 3 a 8 miembros opcionalmente sustituido, un carbonilo, una oxima, una hidrazona, y una imina;
- 15 R^d en cada aparición se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: alifático C₁ a C₁₂ opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; R²⁰; y R²¹, donde dos o más grupos R se pueden tomar conjuntamente con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos; y

 representa un resto opcionalmente sustituido que une covalentemente dos átomos de nitrógeno,

- 25 donde cualquiera de [R² y R³], [R² y R³], [R¹ y R²], y [R¹ y R²] se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos que a su vez pueden estar sustituidos con uno o más grupos seleccionados entre R¹⁴, R²⁰, y R²¹; y donde

- R¹⁴ en cada aparición se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: halógeno; alifático C₁ a C₁₂ opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; -OR¹⁰; -OC(O)R¹³; -OC(O)OR¹³; -OC(O)NR¹¹R¹²; -CN; -CNO; -C(R¹³)₂H₍₃₋₂₎; -C(O)R¹³; -C(O)OR¹³; -C(O)NR¹¹R¹²; -NR¹¹R¹²; -NR¹¹C(O)R¹³; -NR¹¹C(O)OR¹³; -NR¹¹SO₂R¹³; -N⁺R¹¹R¹²R¹³X⁻; -P⁺(R¹¹)₃X⁻; -P(R¹¹)₃=N⁺=P(R¹¹)₃X⁻; -As⁺R¹¹R¹²R¹³X⁻; -NCO; -N₃; -NO₂; -S(O)_xR¹³; y -SO₂NR¹¹R¹²,

- R²⁰ en cada aparición se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: halógeno; -OR¹⁰; -OC(O)R¹³; -OC(O)OR¹³; -N⁺(R¹¹)₃X⁻; -P⁺(R¹¹)₃X⁻; -P(R¹¹)₃=N⁺=P(R¹¹)₃X⁻; -As⁺R¹¹R¹²R¹³X⁻; -OC(O)NR¹¹R¹²; -CN; -CNO; -C(O)R¹³; -C(O)OR¹³; -C(O)NR¹¹R¹²; -C(R¹³)₂H₍₃₋₂₎; -NR¹¹R¹²; -NR¹¹C(O)R¹³; -NR¹¹C(O)OR¹³; -NCO; -NR¹¹SO₂R¹³; -S(O)_xR¹³; -S(O)₂NR¹¹R¹²; -NO₂; -N₃; y -Si(R¹³)₍₃₋₂₎[(CH₂)_kR¹⁴]₂,

- 35 R²¹ en cada aparición se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: -(CH₂)_kR²⁰; -(CH₂)_kZ¹¹; -(CH₂)_kR²⁰; -C(R¹⁷)₂H₍₃₋₂₎; -(CH₂)_kC(R¹⁷)₂H₍₃₋₂₎; -(CH₂)_mZ¹¹-(CH₂)_mC(R¹⁷)₂H₍₃₋₂₎; -(CH₂)_kZ¹¹-R¹⁶;

X⁻ es cualquier anión,

- 40 Z¹¹ es un conector divalente seleccionado entre el grupo que consiste en -(CH=CH)_a-; -(CH=CH)_a-; -C(O)-; -C(=NOR¹¹)-

; $-\text{C}(=\text{NNR}^{11}\text{R}^{12})-$; $-\text{O}-$; $-\text{OC}(\text{O})-$; $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$; $-\text{N}(\text{R}^{11})-$; $-\text{N}(\text{C}(\text{O})\text{R}^{13})-$; $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{13}-$; $-\text{N}(\text{C}(\text{O})\text{R}^{13})\text{O}-$; $-\text{NR}^{13}\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}\text{N}-$; $-\text{S}(\text{O})_x-$; un poliéter; y una poliamina,

R^{10} en cada aparición se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: $-\text{H}$; alifático C_{1-12} opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; un heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{13}$; $-\text{Si}(\text{R}^{15})_3$; $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$; y un grupo protector de hidroxilo,

R^{11} y R^{12} en cada aparición se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en: $-\text{H}$; alifático C_1 a C_{12} opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; un heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; donde dos o más grupos R^{11} o R^{12} se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar un anillo de 3 a 10 miembros opcionalmente sustituido,

R^{13} en cada aparición se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: $-\text{H}$; alifático C_1 a C_{12} opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y un heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido, donde dos o más grupos R^{13} de la misma molécula se pueden tomar opcionalmente juntos para formar un anillo.

R^{15} en cada aparición se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: alifático C_{1-12} opcionalmente sustituido, un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y un heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido,

a es 1, 2, 3 o 4,

k es independientemente en cada aparición un número entero de 1 a 8, inclusive,

m es 0 o un número entero de 1 a 8, inclusive,

q es 0 o un número entero de 1 a 5, inclusive,

x es 0, 1 o 2, y

z es 1, 2 o 3.

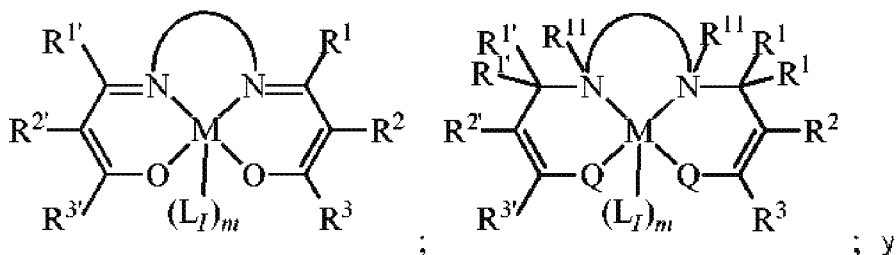
En ciertas realizaciones, de los complejos **1** a **4**, se selecciona entre el grupo que consiste en un carbociclo C_{3-14} , un grupo alilo C_{6-10} , un heterociclo de 3 a 14 miembros, y un grupo heteroarilo de 5 a 10 miembros; un grupo poliéter, o un grupo alifático C_{2-20} opcionalmente sustituido, en el que una o más unidades de metileno están opcionales e independientemente reemplazadas con $-\text{NR}^y-$, $-\text{N}(\text{R}^y)\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^y)-$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^y)-$, $-\text{N}(\text{R}^y)\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{OC}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{C}(=\text{S})-$, $-\text{C}(=\text{NR}^y)-$, $-\text{C}(=\text{NOR}^y)-$ o $-\text{N}=\text{N}-$.

En algunas realizaciones, uno o más de los sustituyentes de los complejos metálicos **1** a **9'** es un resto de activación $\text{---}\{\text{Z}\}_p$, donde "-----" representa un conector covalente que contiene uno o más átomos seleccionados entre el grupo que consiste en C, O, N, S, y Si; "Z" es un grupo funcional de activación que tiene actividad cocatalítica en la copolimerización de epóxido y CO_2 , y p es un número entero de 1 a 4 que indica el número de grupos funcionales de activación individuales presentes en un resto de activación dado.

En ciertas realizaciones, el resto conector "-----" es como se describe en el documento de Solicitud de Patente copendiente con número PCT/US09/54773. En algunas realizaciones, los uno o más grupos Z presentes en el resto de activación se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en derivados de PPN^+ ($-\text{PR}_2=\text{N}^+=\text{PR}_3$); sales de amonio; sales de fosfonio; o un grupo imidazolio, tiazolio, u oxazolio unido por N opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, el grupo Z es una piperidina unida por N o una pirrolidina unida por N opcionalmente sustituida. En algunas realizaciones, el grupo Z es una guanidina opcionalmente sustituida. En otras realizaciones, el grupo Z es cualquiera de los que se describen en el documento de Patente PCT/US09/54773.

En algunas realizaciones, los complejos metálicos proporcionados tienen una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en:



$M, L, m, R^1, R^1, R^2, R^2, R^3, R^3$ y R^{11} son como se han definido anteriormente.

-

En ciertas realizaciones, cada R' es independientemente un grupo R o un grupo $\text{---}\langle Z \rangle_p$, donde dos o más grupos R' adyacentes se pueden tomar conjuntamente para formar un anillo de 3 a 12 miembros saturado, parcialmente insaturado, o aromático, opcionalmente sustituido que contiene de 0 a 4 heteroátomos.

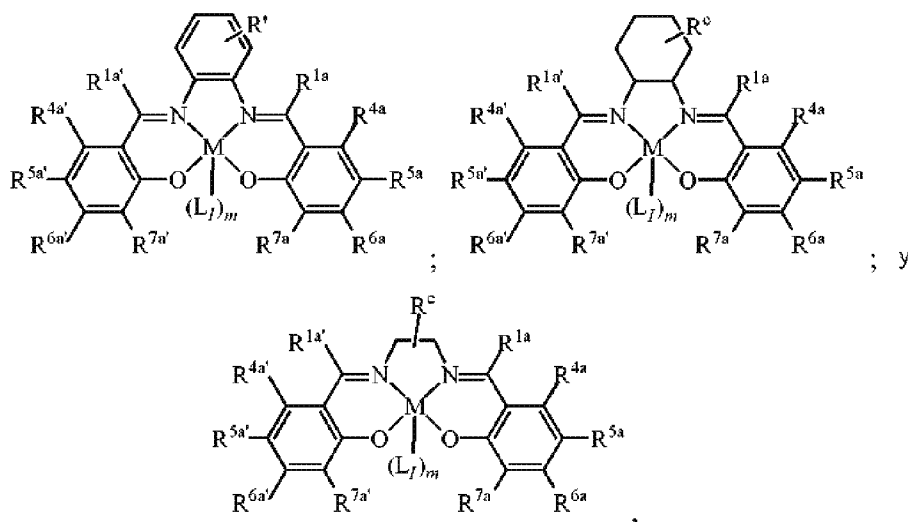
En ciertas realizaciones, el resto --- se selecciona entre el grupo que

R^c , R^c , R^c , R^c ; R^c , R^c , Y, R^c , R^c ; x ; y ; R^c , $(\text{---})_q$, donde

x es 0, 1 o 2.

En ciertas realizaciones los complejos metálicos proporcionados tienen una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en:

5

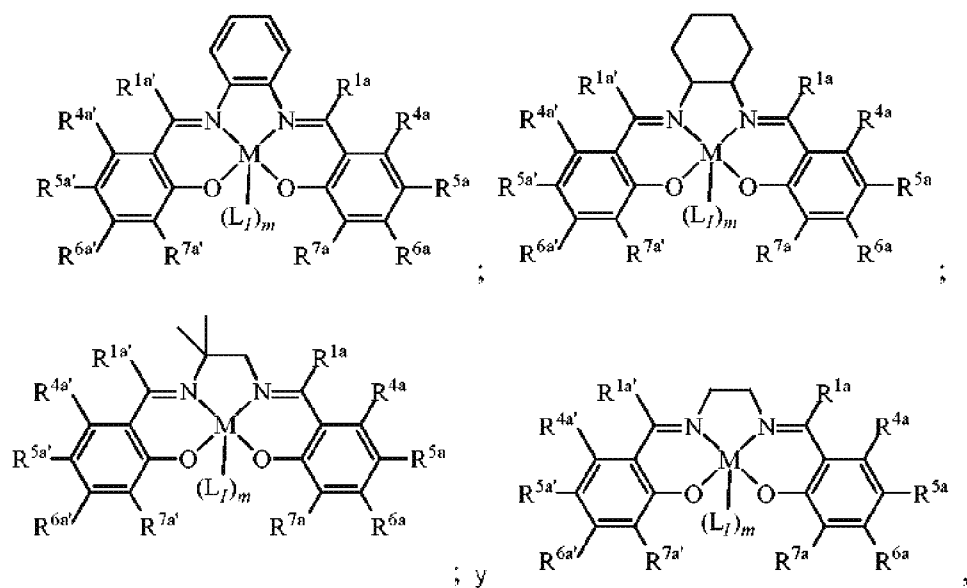


en la que:

M, R^c, R', L_i y m son como se han definido anteriormente;

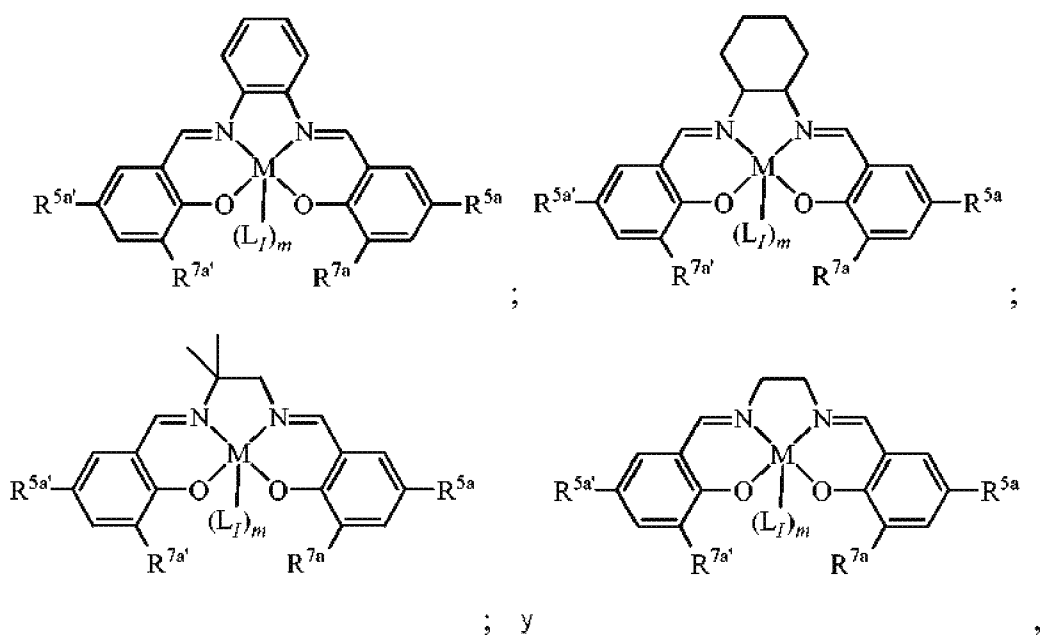
- 10 R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a}, y R^{7a'} son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo $\text{---}(\text{Z})_p$, halógeno, -NO₂, -CN, -SR¹³, -S(O)R¹³, -S(O)₂R¹³, -NR¹¹C(O)R¹³, -OC(O)R¹³, -CO₂R¹³, -NCO, -N₃, -OR¹⁰, -OC(O)NR¹¹R¹², -Si(R¹³)₃, -NR¹¹R¹², -NR¹¹C(O)R¹³, y -NR¹¹C(O)OR¹³, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C₁₋₂₀; heteroalifático C₁₋₂₀; arolo de 6 a 10 miembros; heteroarilo de 5 a 10 miembros; y heterocíclico de 3 a 7 miembros, donde [R^{1a} y R^{4a}], [R^{1a} y R^{4a'}] y dos grupos cualesquiera R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a}, y R^{7a'} adyacentes se pueden tomar conjuntamente con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos;
- 15 n es 0 o un número entero de 1 a 8, inclusive; y p es 0 o un número entero de 1 a 4, inclusive.
- 20 En algunas realizaciones, R^{1a}, R^{1a'}, R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a}, y R^{6a'} son cada uno -H. En algunas realizaciones, R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a} y R^{7a'} son cada uno alifático C_{1-C12} opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a}, y R^{7a'} se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en: -H, -SiR₃; metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *i*-butilo, isoamilo, *t*-amilo, texilo, y tritilo. En algunas realizaciones, R^{1a}, R^{1a'}, R^{4a}, R^{4a'}, R^{6a}, y R^{6a'} son cada uno -H. En algunas realizaciones, R^{7a} se selecciona entre el grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n*-propilo; *i*-propilo; *n*-butilo; *sec*-butilo; *i*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; texilo; y tritilo. En algunas realizaciones, R^{5a} y R^{7a} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n*-propilo; *i*-propilo; *n*-butilo; *sec*-butilo; *i*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; texilo; y tritilo. En ciertas realizaciones, uno o más de R^{5a}, R^{5a'}, R^{7a} y R^{7a'} es un grupo $\text{---}(\text{Z})_p$.
- 25 . En algunas realizaciones, R^{5a} y R^{5a'} son cada uno un grupo $\text{---}(\text{Z})_p$. En algunas realizaciones, R^{5a} es un grupo $\text{---}(\text{Z})_p$ y R^{5a'} es alifático C₁₋₈. En algunas realizaciones, R^{7a} y R^{7a'} son cada uno un grupo $\text{---}(\text{Z})_p$. En algunas
- 30 realizaciones, R^{7a} es un grupo $\text{---}(\text{Z})_p$ y R^{7a'} es alifático C₁₋₈.

En ciertas realizaciones, los complejos metálicos proporcionados tienen una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en:



donde R^{1a} a $R^{7a'}$ son como se han definido anteriormente.

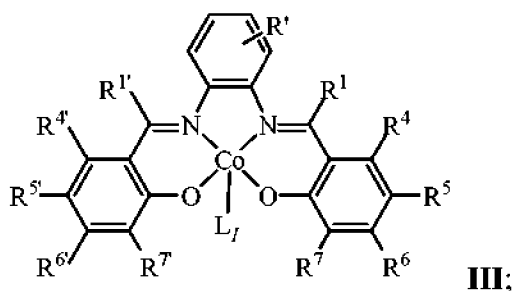
- 5 En ciertas realizaciones, los complejos metálicos proporcionados tienen una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en:



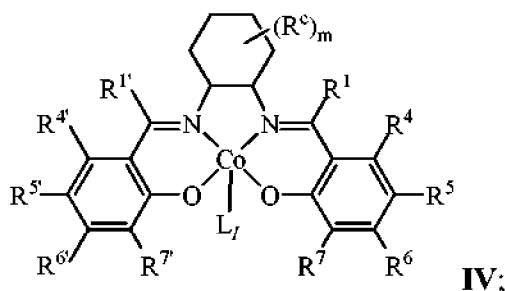
- 10 donde R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{7a} , y $R^{7a'}$ son como se han definido anteriormente. En ciertas realizaciones, cada par de sustituyentes de las partes de salicaldehído de los complejos anteriores son iguales (es decir R^{5a} y $R^{5a'}$ son iguales y R^{7a} y $R^{7a'}$ son iguales). En otras realizaciones, al menos uno de R^{5a} y $R^{5a'}$ o R^{7a} y $R^{7a'}$ son diferentes entre sí.

En ciertas realizaciones, el complejo metálico tiene la fórmula III:

15

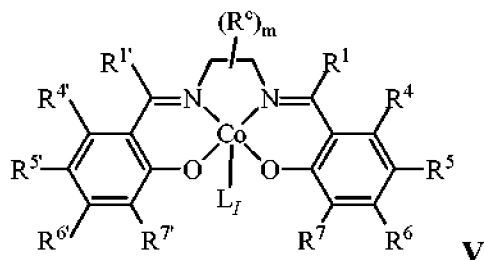


En ciertas realizaciones, el complejo metálico tiene la fórmula IV:



5

En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula V:



10

en la que:

R^c , R^d , L_I , m , y q son como se han descrito anteriormente, y

R^1 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , y R^8 se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en: -H; $-R^{20}$; $-R^{21}$; alifático C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y

15

donde $[R^1$ y $R^4]$, $[R^1$ y $R^4]$ y dos grupos R^1 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , y R^8 cualesquiera adyacentes se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos R^{20} grupos.

20

En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula III, R^1 , R^4 , R^5 , R^6 , y R^8 son cada uno -H. En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula III, R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son cada uno alifático C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido.

25

En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula III, R^1 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , y R^8 se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en: -H, $-\text{Si}(\text{R}^{13})_3$; $-\text{Si}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_2(\text{R}^{13})_{(3-2)}$; metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *t*-butilo, isoamilo, *t*-amilo, texilo, tritilo, $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$, $-(\text{CH}_2)_p\text{C}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_2\text{H}_{(3-2)}$, y $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-2)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_2$, donde p es un número entero de 0 a 12 inclusive y R^{22} se selecciona entre el grupo que consiste en: un heterociclo; una amina; una guanidina; $-\text{N}^+(\text{R}^{11})_3 \text{X}^-$; $-\text{P}^+(\text{R}^{11})_3 \text{X}^-$; $-\text{P}(\text{R}^{11})_2=\text{N}^+=\text{P}(\text{R}^{11})_3 \text{X}^-$; $-\text{As}^+(\text{R}^{11})_3 \text{X}^-$, y piridinio opcionalmente sustituido.

30

En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula III, R^7 se selecciona entre el grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n*-propilo; *i*-propilo; *n*-butilo; *sec*-butilo; *t*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; texilo; y tritilo; y R^5 se selecciona entre el grupo que consiste en $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_2$, y $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-2)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_2$.

35

En ciertas realizaciones, el complejo metálico tiene la fórmula IV, R^1 , R^4 , R^5 , R^6 , y R^8 son cada uno -H. En ciertas realizaciones, en las que el complejo es un complejo de metalosalenato de fórmula IV, R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son cada uno

alifático C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula IV, R⁴, R^{4'}, R⁵, R^{5'}, R⁶, R^{6'}, R⁷, y R^{7'} se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en: -H, -Si(R¹³)₃; -Si(R¹³)_(3-z)[(CH₂)_kR²²]_z; metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *t*-butilo, isoamilo, *t*-amilo, texilo, tritilo, -(CH₂)_pC[(CH₂)_pR²²]_zH_(3-z).

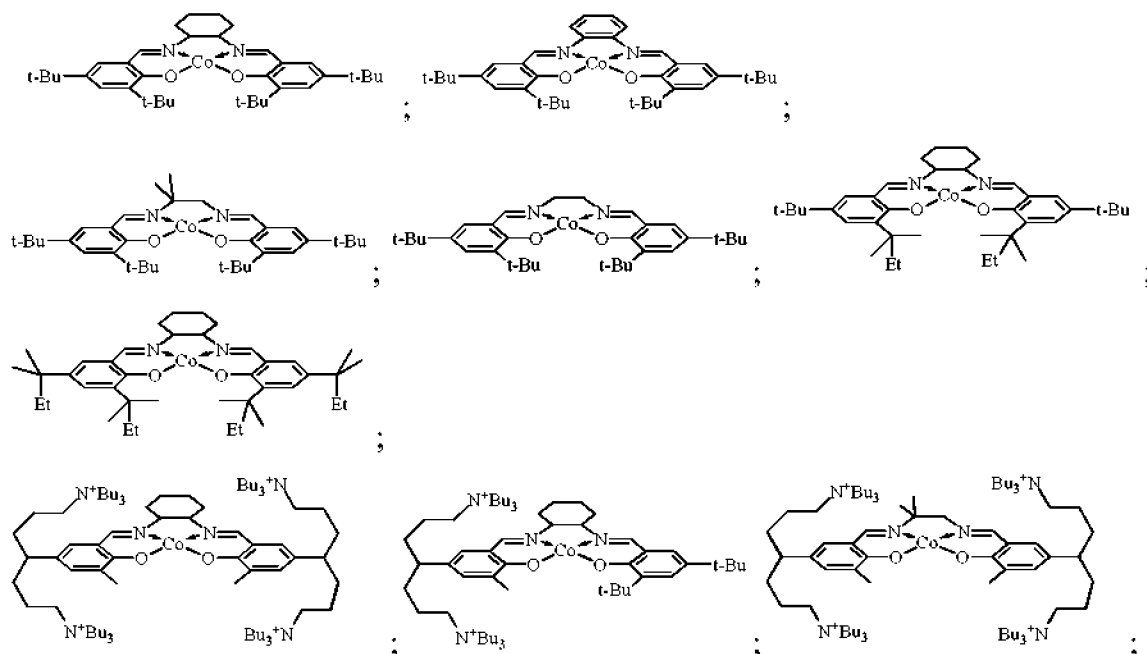
En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula IV, R⁷ se selecciona entre el grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n*-propilo; *i*-propilo; *n*-butilo; *sec*-butilo; *t*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; texilo; y tritilo; y R⁵ se selecciona entre el grupo que consiste en -(CH₂)_pCH_(3-z)[(CH₂)_pR²²]_z, y -Si(R¹³)_(3-z)[(CH₂)_kR²²]_z.

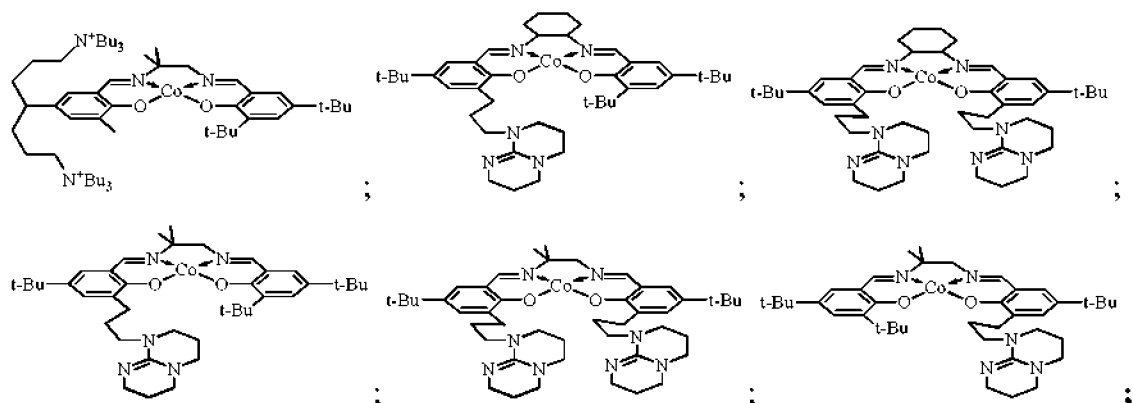
En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula V, R¹, R^{1'}, R⁴, R^{4'}, R⁶, y R^{6'} son cada uno -H. En ciertas realizaciones, en las que el complejo es un complejo de metalosalenato de fórmula V, R⁵, R^{5'}, R⁷ y R^{7'} son cada uno alifático C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula V, R⁴, R^{4'}, R⁵, R^{5'}, R⁶, R^{6'}, R⁷, y R^{7'} se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en: -H, -Si(R¹³)₃; -Si[(CH₂)_kR²¹]_z(R¹³)_(3-z); metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *t*-butilo, isoamilo, *t*-amilo, texilo, tritilo, -(CH₂)_pCH_(3-z)[(CH₂)_pR²²]_z, y -Si(R¹³)_(3-z)[(CH₂)_kR²²]_z.

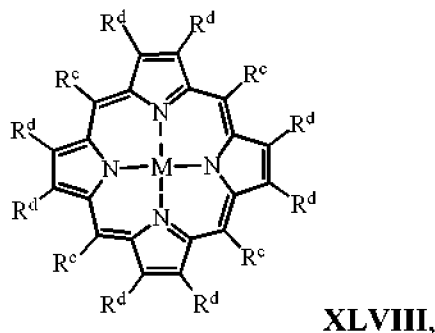
En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula V, R⁷ se selecciona entre el grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n*-propilo; *i*-propilo; *n*-butilo; *sec*-butilo; *t*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; texilo; y tritilo; y R⁵ se selecciona entre el grupo que consiste en -(CH₂)_pCH_(3-z)[(CH₂)_pR²²]_z, y -Si(R¹³)_(3-z)[(CH₂)_kR²²]_z.

En algunas realizaciones, el complejo metálico tiene una estructura L_p-M-(L)_m, donde L_p-M se selecciona entre el grupo que consiste en:





En otras realizaciones, el conjunto de ligandos permanente comprende un anillo de porfirina y L_p-M tiene la estructura:



5

en la que:

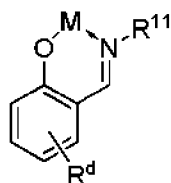
M , L_7 , R^c , y R^d son como se han definido anteriormente y dos grupos R^c o R^d cualesquiera adyacentes se pueden tomar conjuntamente para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos R^{20} .

10

En ciertas realizaciones donde el conjunto de ligandos permanente comprende un anillo de porfirina, M es un átomo metálico seleccionado entre el grupo que consiste en: cobalto; cromo; aluminio; titanio; rutenio, y manganeso.

15

Como se ha indicado anteriormente, en algunas realizaciones en el presente documento, el conjunto de ligandos permanente puede comprender una pluralidad de ligandos discretos. En ciertas realizaciones el conjunto de ligandos permanente incluye dos ligandos bidentados. En ciertas realizaciones, tales ligandos bidentados pueden tener la estructura

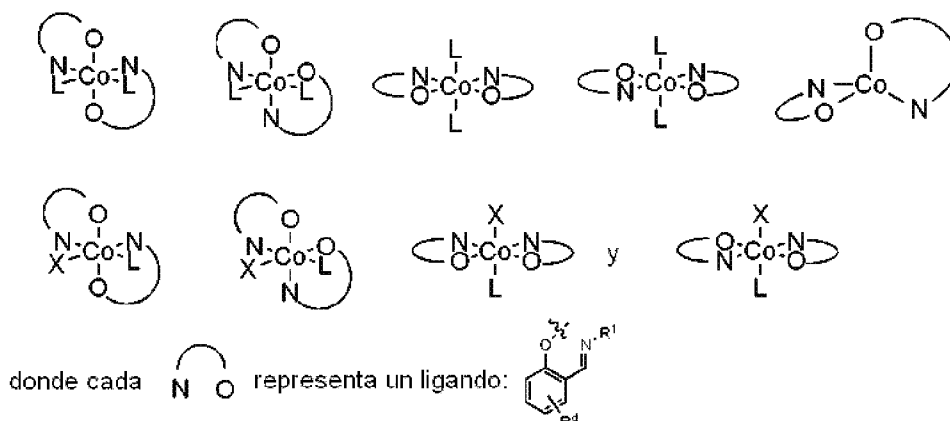


20

donde R^d y R^{11} son como se han definido anteriormente en el presente documento. Los complejos metálicos que tienen dos ligandos tales pueden adoptar una de varias geometrías, y la presente divulgación incluye un complejo que tiene cualquiera de las posibles geometrías, así como las mezclas de dos o más isómeros geométricos.

25

En ciertas realizaciones, los complejos metálicos que incluyen dos ligandos bidentados pueden tener estructuras seleccionadas entre el grupo que consiste en:



1.a.3 Ligandos de iniciación

- 5 Además del átomo metálico y el conjunto de ligandos permanente que se han descrito anteriormente en el presente documento, los complejos metálicos adecuados para los sistemas de polimerización incluyen opcionalmente uno o más ligandos de iniciación $-L_i$. En algunas realizaciones, estos ligandos actúan como iniciadores de polimerización y llegan a ser una parte de la cadena del polímero en crecimiento. En ciertas realizaciones, está presente un ligando de iniciación (es decir, $m = 1$). En otras realizaciones, están presentes dos ligandos de iniciación (es decir, $m = 2$). En ciertas realizaciones, el ligando de iniciación puede estar ausente (es decir, $m = 0$). En ciertas realizaciones, el complejo metálico se puede añadir a la mezcla de reacción sin ningún ligando de iniciación, pero puede formar una especie *in situ* que incluya uno o más ligandos de iniciación.

- 15 En ciertas realizaciones, $-L_i$ es cualquier anión. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es un nucleófilo. En algunas realizaciones, los ligandos de iniciación $-L_i$ son nucleófilos capaces de la apertura de anillo de un epóxido. En algunas realizaciones, el iniciador de polimerización L_i se selecciona entre el grupo que consiste en: azida, haluros, sulfonatos de alquilo, carboxilatos, alcóxidos, y fenolatos.

- 20 En algunas realizaciones, los ligandos de iniciación incluyen, pero no se limitan a, $-\text{OR}^x$, $-\text{SR}^x$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$, $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^x$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^x)_2$, $-\text{NR}^x\text{C}(\text{O})\text{R}^x$, $-\text{CN}$, halo (por ejemplo, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$), $-\text{N}_3$, y $-\text{OSO}_2\text{R}^x$ en los que cada R^x se selecciona independientemente entre hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido y donde dos grupos R^x se pueden tomar conjuntamente para formar un anillo opcionalmente sustituido que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos adicionales.

- 25 En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$, en el que R^x se selecciona entre alifático opcionalmente sustituido, alifático fluorado, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, arilo fluorado, y heteroarilo opcionalmente sustituido.

- 30 En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$, en el que R^x es alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$, en el que R^x es alquilo opcionalmente sustituido o fluoroalquilo. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ o $-\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$.

- 35 Además, en ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$, en el que R^x es arilo opcionalmente sustituido, fluoroarilo, o heteroarilo. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$, en el que R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^x$, en el que R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ o $-\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{F}_5$.

- 40 En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OR}^x$, en el que R^x se selecciona entre alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, y heteroarilo opcionalmente sustituido.

- 45 Por ejemplo, en ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OR}^x$, en el que R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OR}^x$, en el que R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, $-L_i$ es un anión 2,4-dinitrofenolato. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{OC}_6\text{H}_5$.

- En ciertas realizaciones, $-L_i$ es halo. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{Br}$. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{Cl}$. En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{I}$.

- 50 En ciertas realizaciones, $-L_i$ es $-\text{O}(\text{SO}_2)\text{R}^x$. En ciertas realizaciones $-L_i$ es $-\text{OTs}$. En ciertas realizaciones $-L_i$ es $-\text{OSO}_2\text{Me}$. En ciertas realizaciones $-L_i$ es $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$.

En algunas realizaciones, los complejos metálicos $L_p-M-(L_i)_m$, incluyen uno o más ligandos de iniciación $-L_i$ caracterizados por que cada ligando es capaz de iniciar dos o más cadenas de polímero. En algunas realizaciones, el ligando de iniciación es cualquiera de las moléculas que se han descrito anteriormente que son adecuadas como agentes de transferencia de cadena. En ciertas realizaciones, el ligando de iniciación es un anión obtenido a partir de cualquiera de los agentes de transferencia de cadena que se han descrito anteriormente en el presente documento.

En algunas realizaciones, el iniciador de polimerización $-L_i$ comprende un compuesto de fórmula $-Q'-A'-(Z')_n$, en la que:

$-Q'$ es un grupo carboxi o alcoxi,

$-A'$ es un enlace covalente o un resto multivalente,

cada Z' es independientemente un grupo funcional que puede iniciar una cadena de polímero, y n es un número entero entre 1 y 10 inclusive.

En ciertas realizaciones en las que el iniciador de polimerización comprende un compuesto que tiene la fórmula $-Q'-A'(Z')_n$, cada $-Z'$, es un grupo funcional seleccionado independientemente el grupo que consiste en: $-OH$, $-C(O)OH$, $-C(OR^y)OH$, $-OC(R^y)OH$, $-NHR^y$, $-NHC(O)R^y$, $-NHC=NR^y$, $-NR^yC=NH$, $-NR^yC(NR^y_2)=NH$, $-NHC(NR^y_2)=NR^y$, $-NHC(O)OR^y$, $-NHC(O)NR^y_2$, $-C(O)NHR^y$, $-C(S)NHR^y$, $-OC(O)NHR^y$, $-OC(S)NHR^y$, $-SH$, $-C(O)SH$, $-B(OR^y)OH$, $-P(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(OH)_d$, $-OP(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(OH)_d$, $-N(R^y)OH$, $-ON(R^y)H$; $=NOH$, $=NN(R^y)H$, donde cada aparición de R^y es independientemente $-H$, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C_{1-20} , heteroalifático C_{1-20} , heterocíclico de 3 a 12 miembros, y arilo de 6 a 12 miembros, a y b son cada independientemente 0 o 1, c es 0, 1 o 2, d es 0 o 1, y la suma de a , b , y c es 1 o 2; y

$-A'$ se selecciona entre el grupo que consiste en: a) alifático $C_{2-C_{20}}$; b) un carbociclo C_3-C_{20} ; c) un heterociclo de 3 a 12 miembros; d) un sacárido; e) un oligosacárido; f) un polisacárido; y g) una cadena de polímero, en el que cualquiera de (a) a (g) está opcionalmente sustituido con uno o más grupos R^{20} .

En ciertas realizaciones en las que el iniciador de polimerización comprende un compuesto que tiene la fórmula $-Q'-A'(Z')_n$, cada $-Z'$, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: $-OH$; y $-C(O)OH$.

En algunas realizaciones, $-A'$ es un enlace covalente.

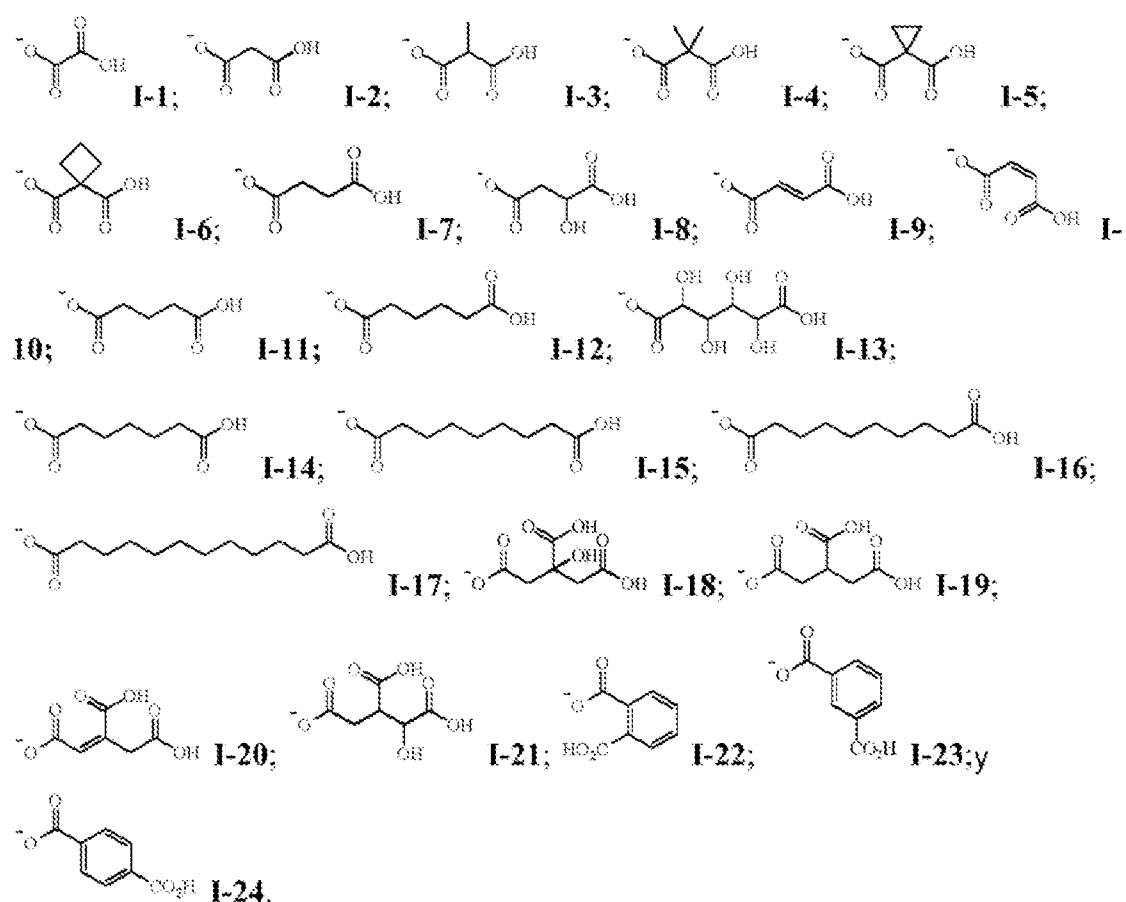
En ciertas realizaciones en las que el iniciador de polimerización comprende un compuesto que tiene la fórmula $-Q'-A'(Z')_n$, $-A'$ es un grupo alifático C_{2-20} , y n es un número entero de 1 a 5.

En ciertas realizaciones en las que el iniciador de polimerización comprende un compuesto que tiene la fórmula $-Q'-A'(Z')_n$, $-A'$ es un grupo alifático C_{2-12} , y n es un número entero de 1 a 3.

En ciertas realizaciones en las que el iniciador de polimerización comprende un compuesto que tiene la fórmula $-Q'-A'(Z')_n$, Q' es $-OC(O)-$; $-A'$ es un grupo alifático C_{2-20} ; Z' es $-OH$; y n es un número entero de 1 a 3.

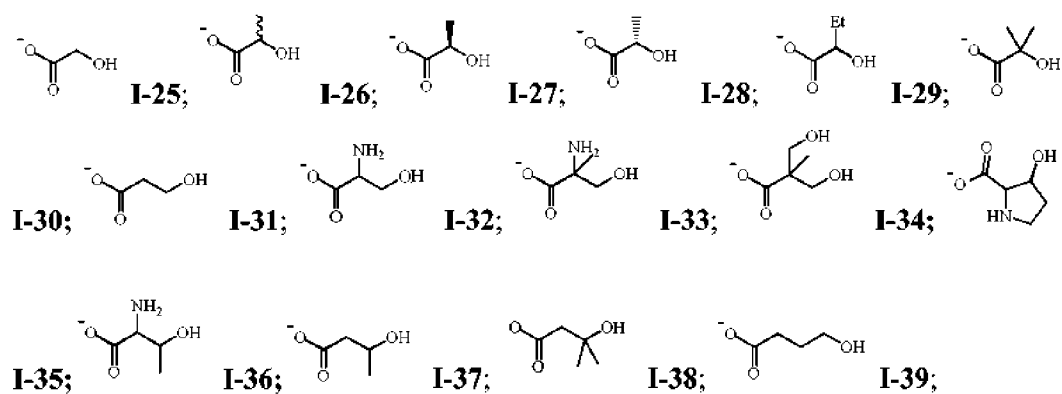
En ciertas realizaciones, donde el iniciador de polimerización tiene más de un sitio capaz de coordinarse con un átomo metálico, un iniciador de polimerización individual puede estar compartido por múltiples complejos metálicos (incluyendo cada complejo metálico en un átomo metálico y un conjunto de ligandos permanente). Por ejemplo, cuando L_i es un diácido, cada grupo carboxilo del diácido puede estar coordinado con un átomo metálico de un complejo metálico distinto (es decir, un complejo dimérico o pseudodimérico que tiene la fórmula $L_p-M-O_2C-A'-CO_2-M-L_p$, donde A' , M , y L_p son como se han definido anteriormente). De forma análoga, un triácido puede estar coordinado con uno, dos o tres centros metálicos, o un hidroxí ácido, un dialcóxido, amino ácido o otro compuesto polifuncional se puede coordinar con dos o más grupos L_p-M .

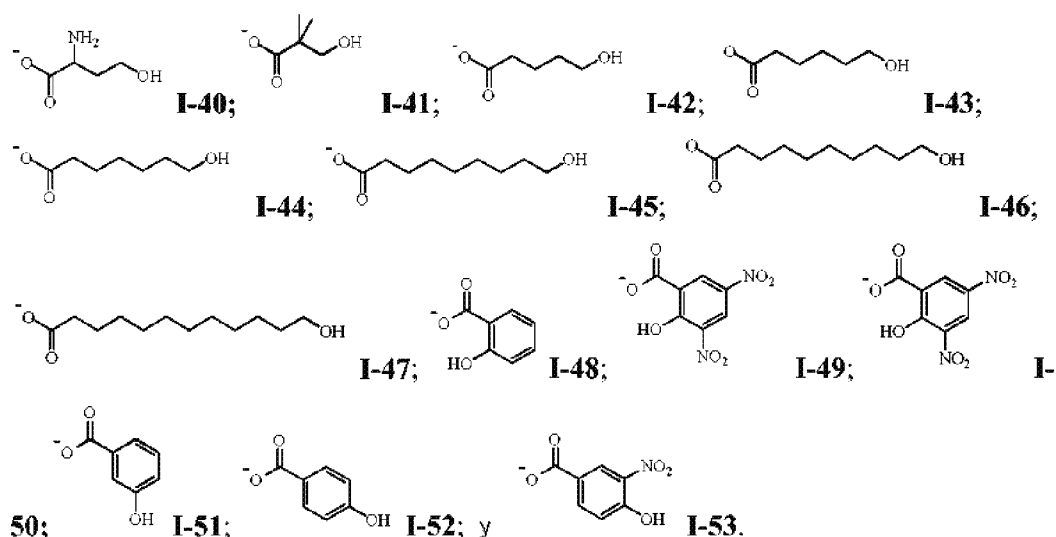
En ciertas realizaciones, el ligando de iniciación es un ácido policarboxílico que tiene de 2 a 4 grupos carboxilo. En ciertas realizaciones, el ligando de iniciación es un diácido C_{2-20} . En ciertas realizaciones, el ligando de iniciación se selecciona entre el grupo que consiste en **I-1** a **I-24**:



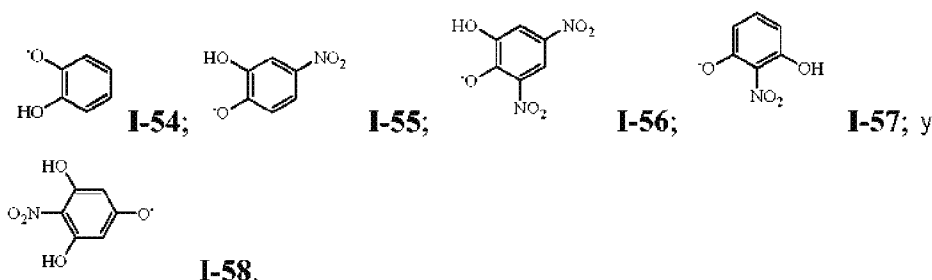
En ciertas realizaciones, el ligando de iniciación que tiene una pluralidad de sitios de iniciación de polímero puede ser un hidroxi ácido. En ciertas realizaciones, el hidroxi ácido se selecciona entre el grupo que consiste en:

5





En ciertas realizaciones, el iniciador de polimerización que tiene una pluralidad de sitios de iniciación de polímero es un derivado de fenol polihídrico. En ciertas realizaciones, el iniciador de polimerización se selecciona entre el grupo que consiste en:



En algunas realizaciones, el ligando de iniciación es un polialcohol. En ciertas realizaciones, el polialcohol es un diol. Algunos dioles adecuados incluyen, pero no se limitan a: 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2,2,4,4-tetrametilciclobutano-1,3-diol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y 1,4-ciclohexanodietanol.

En algunas realizaciones, el ligando de iniciación es un alcóxido obtenido a partir de un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en: dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, poli(etilenglicol) superior, dipropilenglicol, tripropilenglicol, y poli(propilenglicol) superior. En algunas realizaciones, los compuestos de poli(etilenglicol) superior son los que tienen pesos moleculares promedio en número de 220 a aproximadamente 2000 g/mol. En algunas realizaciones, los compuestos de poli(propilenglicol) superior son los que tienen pesos moleculares promedio en número de 234 a aproximadamente 2000 g/mol.

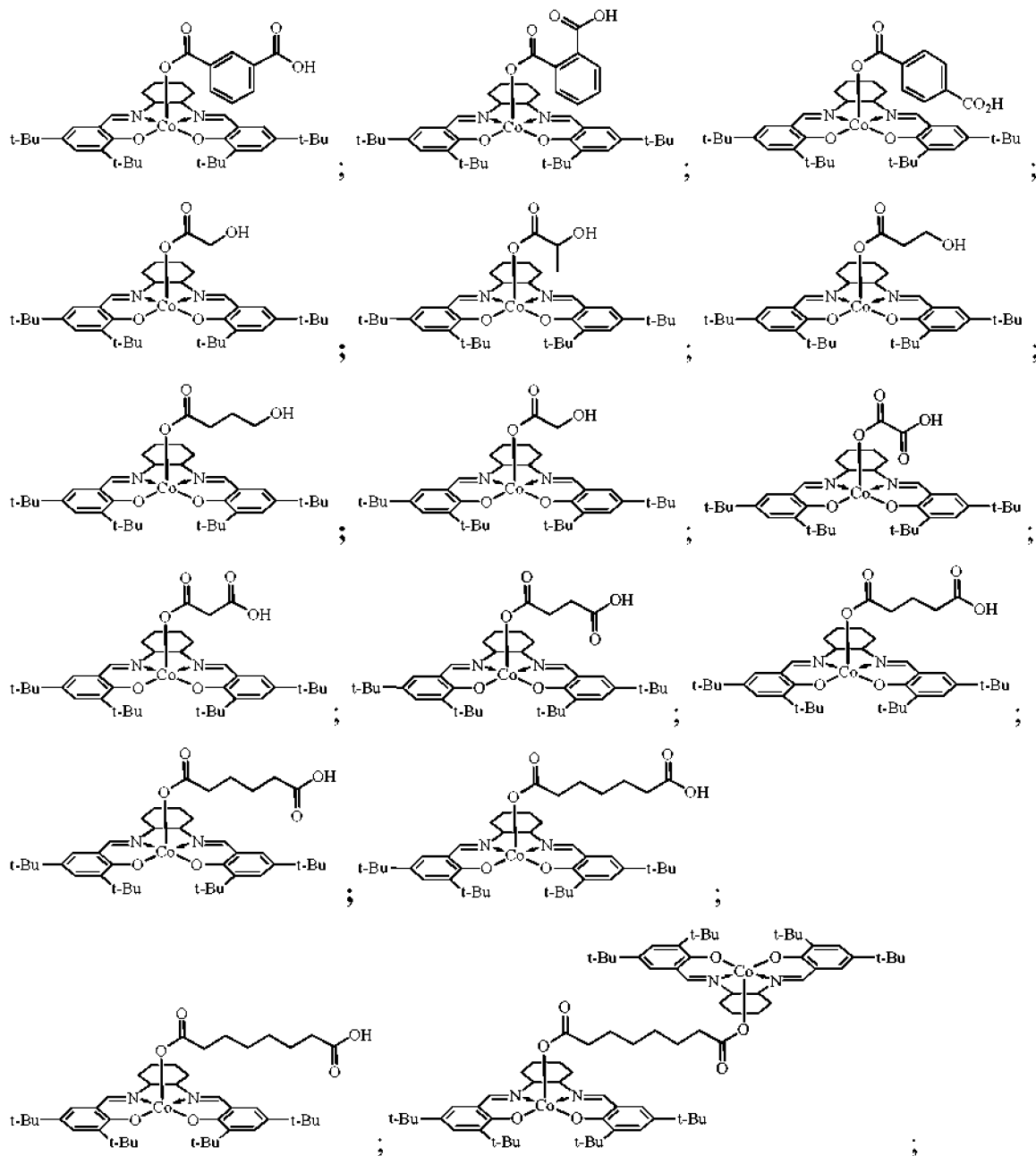
En algunas realizaciones, los dioles adecuados incluyen 4,4'-(1-metiletiliden)bis[ciclohexanol], 2,2'-metilenbis[fenol], 4,4'-metilenbis[fenol], 4,4'-(fenilmetilen)bis[fenol], 4,4'-(difenilmetilen)bis[fenol], 4,4'-(1,2-etanodil)bis[fenol], 4,4'-(1,2-ciclohexanodil)bis[fenol], 4,4'-(1,3-ciclohexanodil)bis[fenol], 4,4'-(1,4-ciclohexanodil)bis[fenol], 4,4'-etilidenbis[fenol], 4,4'-(1-feniletiliden)bis[fenol], 4,4'-propilidenbis[fenol], 4,4'-ciclohexilidenbis[fenol], 4,4'-(1-metiletiliden)bis[fenol], 4,4'-(1-metilpropiliden)bis[fenol], 4,4'-(1-etilpropiliden)bis[fenol], 4,4'-ciclohexilidenbis[fenol], 4,4'-(2,4,8,10-tetraoxaespíro[5.5]undecano-3,9-diil-2,1-etanodil)bis[fenol], 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenodimetanol, 4,4'-(1,3-fenilenbis(1-metiletiliden))bis[fenol], 4,4'-(1,4-fenilenbis(1-metiletiliden))bis[fenol], fenoltaleína, 4,4'-(1-metiliden)bis[2-metilfenol], 4,4'-(1-metiletiliden)bis[2-(1-metiletil)fenol], 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(1-metiletil)fenol].

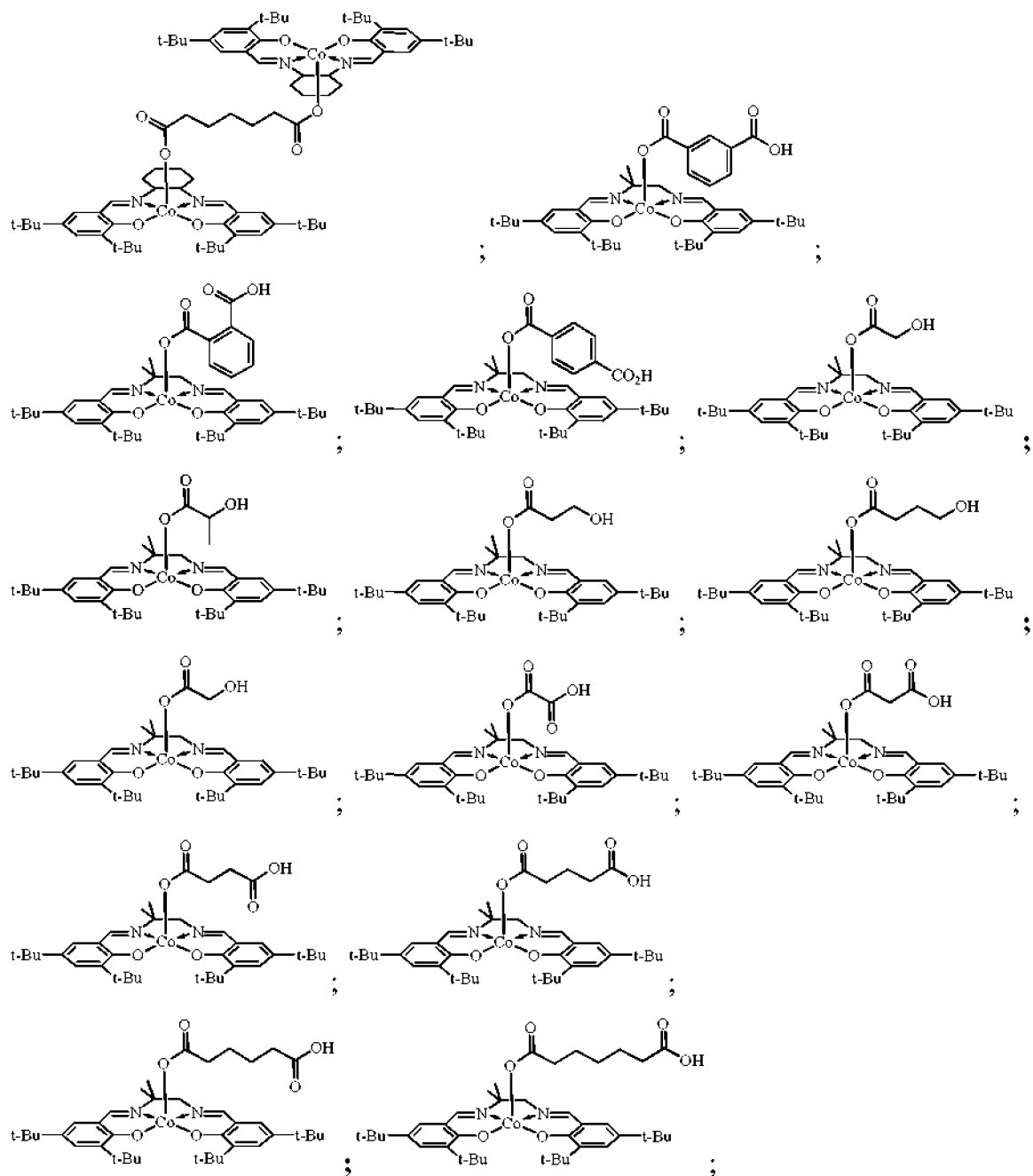
En algunas realizaciones, el poliol es un triol. Los trioles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a: trioles alifáticos que tienen un peso molecular de menos de 500 tales como trimetiletano; trimetilolpropano; glicerol; 1,2,4-butanotriol; 1,2,6-hexanotriol; tris(2-hidroxietil)isocianurato; hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil)-s-triazina; 6-metilheptano-1,3,5-triol; óxido de propileno triol; y poliéster trioles.

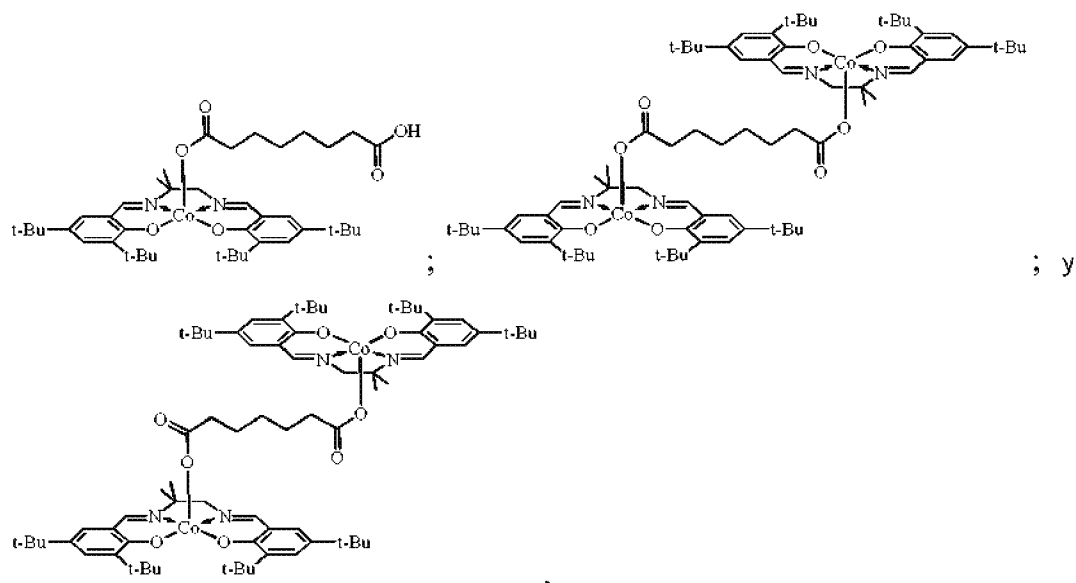
En ciertas realizaciones, el poliol es un tetraol. Algunos ejemplos de tetraoles adecuados incluyen, pero no se limitan a: eritritol, pentaeritritol; 2,2'-dihidroximetil-1,3-propanodiol; y 2,2'-(oxidimetilen)bis-(2-etil-1,3-propanodiol).

En ciertas realizaciones, el complejo de coordinación metálico se selecciona entre el grupo que consiste en:

5

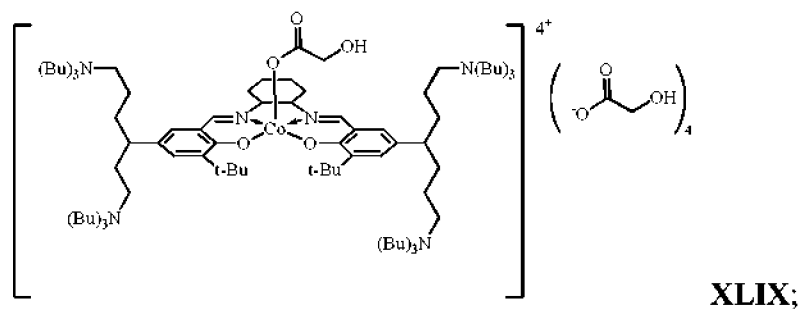




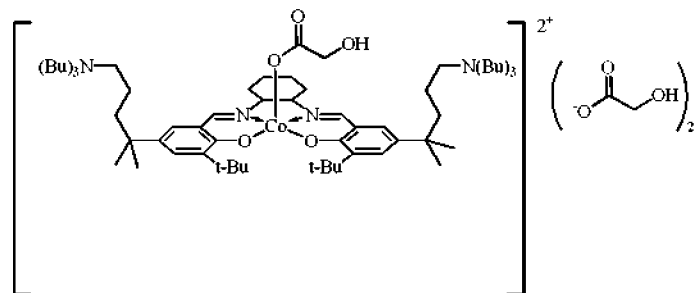


En algunas realizaciones, el complejo de coordinación metálico se selecciona entre los compuestos de fórmulas XLIX a LIV:

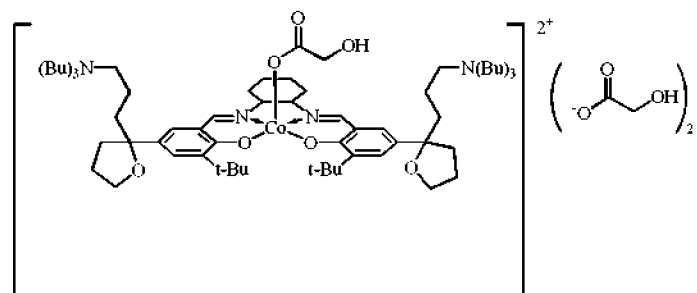
5



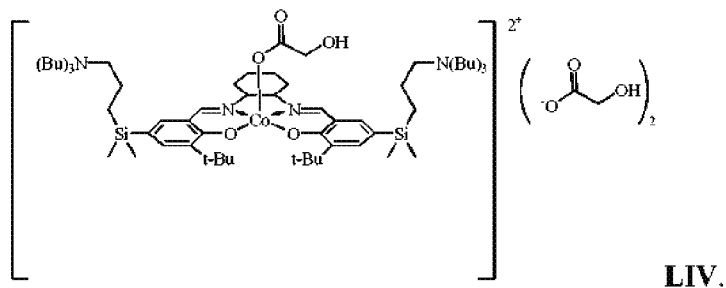
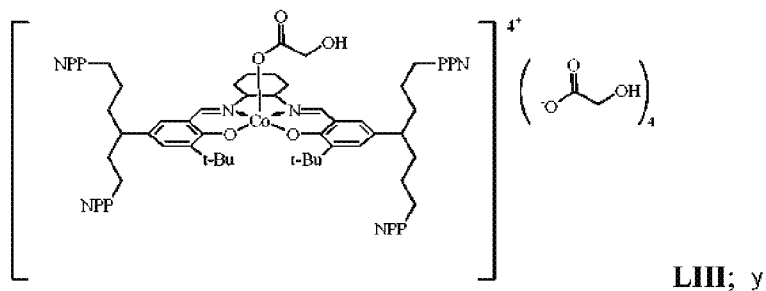
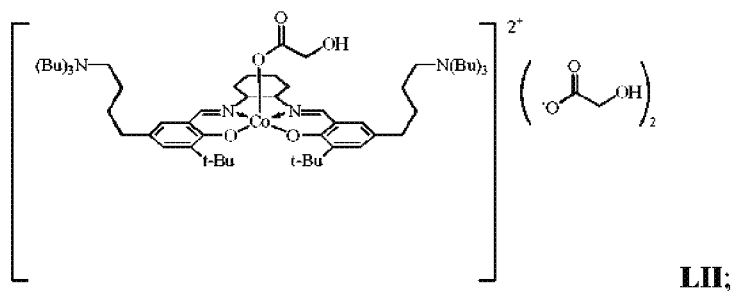
XLIX;



L;



LI;



En algunas realizaciones, los sistemas de polimerización incluyen además al menos un cocatalizador. En algunas realizaciones, el cocatalizador se selecciona entre el grupo que consiste en: aminas, guanidinas, amidinas, fosfinas, heterociclos que contienen nitrógeno, sales de amonio, sales de fosfonio, sales de arsonio, sales de bisfosfina amonio, y la combinación de dos cualesquiera o más de los anteriores.

En las realizaciones en las que el cocatalizador es una sal de "onio", está presente necesariamente un anión para equilibrar la carga de la sal. En ciertas realizaciones, este es cualquier anión. En ciertas realizaciones, el anión es un nucleófilo. En algunas realizaciones, el anión es un nucleófilo capaz de apertura de anillo de un epóxido. En algunas realizaciones, el anión se selecciona entre el grupo que consiste en: azida, haluros, sulfonatos de alquilo, carboxilatos, alcóxidos, y fenolatos.

En algunas realizaciones, el cocatalizador iónico incluye aniones seleccionados entre el grupo que consiste en: $-OR^x$, $-SR^x$, $-OC(O)R^x$, $-OC(O)OR^x$, $-OC(O)N(R^x)_2$, $-NR^xC(O)R^x$, $-CN$, halo (por ejemplo, $-Br$, $-I$, $-Cl$), $-N_3$, y $-OSO_2R^x$ en los que cada R^x se selecciona independientemente entre hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido y donde dos grupos R^x se pueden tomar conjuntamente para formar un anillo opcionalmente sustituido que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos adicionales.

En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OC(O)R^x$, en el que R^x se selecciona entre alifático opcionalmente sustituido, alifático fluorado, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, arilo fluorado, y heteroarilo opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OC(O)R^x$, en el que R^x es alifático opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OC(O)R^x$, en el que R^x es alquilo opcionalmente sustituido y fluoroalquilo. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OC(O)CH_3$ o $-OC(O)CF_3$.

Además, en ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OC(O)R^x$, en el que R^x es arilo opcionalmente sustituido, fluoroarilo, o heteroarilo. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OC(O)R^x$, en el que R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OC(O)R^x$, en el que R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OC(O)C_6H_5$ u $-OC(O)C_6F_5$.

En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OR^x$, en el que R^x se selecciona entre alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, y heteroarilo opcionalmente sustituido.

- 5 Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OR^x$, en el que R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OR^x$, en el que R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-OC_6H_5$ u $-OC_6H_2(2,4-NO_2)$.

- 10 En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es halo. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-Br$. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-Cl$. En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-I$.

- 15 En ciertas realizaciones, el anión del cocatalizador es $-O(SO_2)R^x$. En ciertas realizaciones el anión del cocatalizador es $-OTs$. En ciertas realizaciones el anión del cocatalizador es $-OSO_2Me$. En ciertas realizaciones el anión del cocatalizador es $-OSO_2CF_3$. En algunas realizaciones, el anión del cocatalizador es un anión 2,4-dinitrofenolato.

- 20 En ciertas realizaciones, los sistemas de polimerización de la presente invención incluyen un cocatalizador catiónico que tiene un contraión caracterizado por que el contraión es capaz de iniciar la polimerización en dos o más sitios. En algunas realizaciones, el contraión es cualquiera de las moléculas descritas anteriormente que son adecuadas como ligandos de iniciación (L_i). En ciertas realizaciones, el anión se obtiene a partir de los agentes de transferencia de cadena que se han descrito anteriormente en el presente documento.

En algunas realizaciones, el anión del cocatalizador iónico comprende un anión de fórmula $^-\dot{Q}'-A'(Z')_n$, en la que:

- 25 $^-\dot{Q}'$ - es un grupo carboxi o alcoxi,
 $-A'$ - es un enlace covalente o un resto multivalente,
 cada Z' es independientemente un grupo funcional que puede iniciar una cadena del polímero, y
 n es un número entero entre 1 y 10 inclusive.

- 30 En ciertas realizaciones, donde el anión del cocatalizador iónico es un compuesto polifuncional, es posible que el compuesto polifuncional sea el contraión de más de un cocatalizador catiónico, o que esté asociado tanto a un catión de cocatalizador como a un complejo metálico. Por ejemplo, si el cocatalizador es una sal de amonio y el contraión es un diácido, el diácido puede estar doblemente desprotonado y puede estar asociado a dos cationes amonio: $N^+R_4^+-O_2C-A'-CO_2-N^+R_4^+$. De forma análoga, dos cationes PPN⁺ pueden estar asociados a un diácido individual. Alternativamente, el diácido puede estar asociado tanto a un catión cocatalítico como a un complejo metálico: $N^+R_4^+-O_2C-A'-CO_2-M^+-L_p$. Será evidente para el experto en la materia que son posibles muchas de tales variaciones y también se ha de entender que los compuestos iónicos y los complejos de coordinación descritos pueden estar en equilibrio. Como tal, la especie presente en diferentes momentos durante las reacciones de polimerización puede cambiar. En algunos casos se pueden usar métodos conocidos de producción de mono sales de compuestos funcionales para influir en la estequiometría del sistema de polimerización.

- 40 En ciertas realizaciones, los aniones presentes para equilibrar la carga de los cocatalizadores catiónicos, y el ligando de iniciación del complejo metálico se seleccionan para que sean el mismo compuesto. En ciertas realizaciones, el ligando de iniciación, el contraión presente en el cocatalizador catiónico, y el agente de transferencia de cadena se eligen para que sean la misma molécula. Por ejemplo, en un ejemplo de esta realización, si se empleara ácido glicólico como agente de transferencia de cadena, el complejo metálico se podría elegir para que incluya glicolato como ligando de iniciación L_i y se podría emplear como cocatalizador un cocatalizador catiónico que incluya un contraión glicolato (tal como glicolato de tetrabutilamonio). Tales realizaciones de la presente invención proporcionan composiciones de policarbonato polioli que son altamente homogéneas dado que prácticamente todas las cadenas tienen la misma composición química. Los detalles de estas composiciones y los métodos para producirlas se describen con mayor detalle posteriormente en el presente documento.

50

1c. Estequiometría de los sistemas de polimerización

- Habiendo descrito con detalle cada uno de los componentes del sistema de polimerización, los presentes inventores vuelven ahora a las proporciones relativas de estos compuestos. En ciertas realizaciones, el complejo metálico $L_p-M-(L_i)_m$ y el agente de transferencia de cadena $Y-A-(Y)_n$ están presentes en una proporción definida seleccionada para maximizar la conversión de los monómeros de epóxido mientras se consigue el policarbonato polioli de peso molecular deseado. En realizaciones, donde está presente un cocatalizador, las proporciones entre el complejo metálico, el cocatalizador y el agente de transferencia de cadena se seleccionan para maximizar la conversión de los monómeros de epóxido mientras se consigue el policarbonato polioli de peso molecular deseado.

60

- En algunas realizaciones, el complejo metálico y el agente de transferencia de cadena están presentes en una proporción molar que varía de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:1000. En ciertas realizaciones, la proporción está entre aproximadamente 1:50 y aproximadamente 1:500. En ciertas realizaciones, la proporción está entre aproximadamente 1:50 y aproximadamente 1:250. En ciertas realizaciones, la proporción está entre aproximadamente 1:20 y aproximadamente 1:100. En ciertas realizaciones, la proporción está entre aproximadamente 1:100 y aproximadamente 1:250. En algunas realizaciones, el complejo metálico y el agente de transferencia de

65

cadena están presentes en una proporción molar mayor de 1:1000. En algunas realizaciones, el complejo metálico y el agente de transferencia de cadena están presentes en una proporción menor de 1:1000.

En algunas realizaciones, el complejo metálico y el cocatalizador están presentes en una proporción molar que varía de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1:10. En ciertas realizaciones, la proporción es de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 5:1. En otras realizaciones, la proporción es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1. En ciertas realizaciones la proporción entre el complejo metálico y el cocatalizador es aproximadamente 1:1. En otras realizaciones, la proporción molar entre el complejo metálico y el cocatalizador es aproximadamente 1:2.

II. Composiciones de policarbonato poliol

Como se ha descrito anteriormente, hasta la fecha no ha estado disponible ningún método para producir resinas de policarbonato poliol alifático que combinen las características de alto contenido de uniones carbonato, alto porcentaje de grupos terminales hidroxilo y bajo peso molecular (por ejemplo, menos de aproximadamente 20 kg/mol). La presente invención incluye estos nuevos materiales.

De acuerdo con la reivindicación 1, la presente invención incluye copolímeros de epóxido y CO₂ con un número de peso molecular entre 400 y aproximadamente 4.000 caracterizado por que las cadenas de polímero tienen un contenido de carbonato > 90 %, y al menos un 90 % de los grupos terminales son grupos hidroxilo.

De acuerdo con la reivindicación 1, el contenido de uniones carbonato de las cadenas de policarbonato de los copolímeros de epóxido y CO₂ de la presente invención es al menos un 90 %. En algunas realizaciones más de un 92 % de las uniones son uniones carbonato. En ciertas realizaciones, al menos un 95 % de las uniones son uniones carbonato. En ciertas realizaciones, al menos un 96 % de las uniones son uniones carbonato. En algunas realizaciones, más de un 98 % de las uniones son uniones carbonato en algunas realizaciones al menos un 99 % de las uniones son uniones carbonato. En algunas realizaciones básicamente todas las uniones son uniones carbonato (es decir, solo hay básicamente uniones carbonato detectables mediante métodos habituales tales como espectroscopia de RMN ¹H o ¹³C).

En ciertas realizaciones, el contenido de uniones éter de las cadenas de policarbonato de los copolímeros de epóxido y CO₂ de la presente invención es menos de un 10 %. En algunas realizaciones, menos de un 8 % de las uniones son uniones éter. En ciertas realizaciones, menos de un 5 % de las uniones son uniones éter. En ciertas realizaciones, no más de un 3 % de las uniones son uniones éter. En algunas realizaciones, menos de un 2 % de las uniones son uniones éter en algunas realizaciones menos de un 1 % de las uniones son uniones éter. En algunas realizaciones básicamente ninguna de las uniones son uniones éter (es decir, no hay básicamente ninguna unión éter detectable mediante métodos habituales tales como espectroscopia de RMN ¹H o ¹³C).

De acuerdo con la presente invención, los copolímeros de epóxido y CO₂ de la presente invención tienen números de peso molecular promedio que varían de 400 a 4.000 g/mol. En otras realizaciones, los copolímeros tienen un Mn entre aproximadamente 800 y aproximadamente 4.000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 3.000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de aproximadamente 1.000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de aproximadamente 2.000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de aproximadamente 3.000 g/mol. En ciertas realizaciones, los copolímeros de epóxido y CO₂ de la invención tienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 unidades de repetición. En otras realizaciones, los copolímeros tienen de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 unidades de repetición.

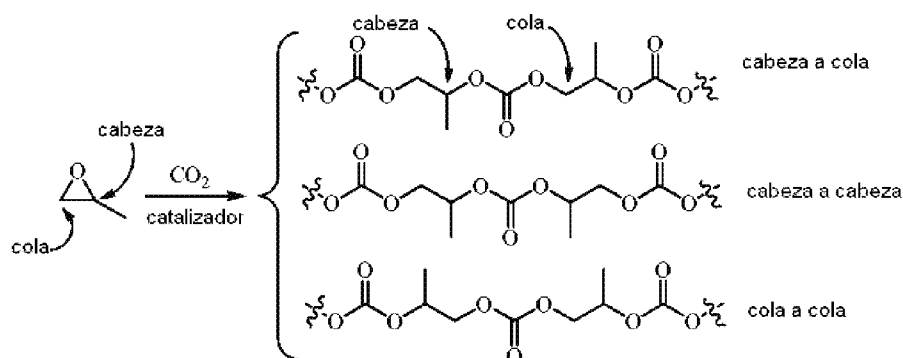
En algunas realizaciones, los copolímeros de CO₂ y epóxido de la presente invención se forman a partir de CO₂ y un tipo de epóxido. En otras realizaciones, los copolímeros incorporan dos o más tipos de epóxido. En algunas realizaciones, los copolímeros incorporan principalmente un epóxido con menores cantidades de uno o más epóxidos adicionales. En ciertas realizaciones donde están presentes dos o más epóxidos, el copolímero es aleatorio con respecto a la posición de los restos epóxido dentro de la cadena. En otras realizaciones donde están presentes dos o más epóxidos, el copolímero es un copolímero estrechado con respecto a la incorporación de diferentes epóxidos. En algunas realizaciones donde están presentes dos o más epóxidos, el copolímero es un copolímero en bloque con respecto a la incorporación de diferentes epóxidos.

En ciertas realizaciones, las cadenas de polímero pueden contener iniciadores de polimerización embebidos o pueden ser un copolímero en bloque con un segmento que no es policarbonato. En ciertos ejemplos de estas realizaciones, el contenido de carbonato total indicado de la cadena de polímero puede ser menor que las limitaciones de contenido de carbonato indicadas que se han descrito anteriormente. En estos casos, el contenido de carbonato se refiere solo a las partes copoliméricas de epóxido y CO₂ de la composición de polímero. En otras palabras, un polímero de la presente invención puede contener un resto de poliéster, poliéter o poliéter-policarbonato embebido dentro de o anexo al mismo. Las uniones que no son carbonato de tales restos no se incluyen en las limitaciones de uniones carbonato y éter que se han descrito anteriormente.

En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente invención se caracterizan además por que tienen

una polidispersidad reducida. En ciertas realizaciones, el PDI de las composiciones de polímero proporcionadas es menos de 2. En algunas realizaciones, el PDI es menos de 1,5. En otras realizaciones, el PDI es menos de aproximadamente 1,4. En ciertas realizaciones, el PDI es menos de aproximadamente 1,2. En otras realizaciones, el PDI es menos de aproximadamente 1,1. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato polioliol se caracterizan además por que tienen una distribución de peso molecular unimodal.

En ciertas realizaciones, los policarbonato polioliol de la presente invención contienen unidades de repetición obtenidas a partir de epóxidos que no son C2 simétricos. En estos casos, el epóxido se puede incorporar a la cadena de polímero en crecimiento en una de varias orientaciones. La regioquímica del encadenamiento de monómeros adyacentes se caracteriza en tales casos por la proporción de cabeza a cola de la composición. Como se usa en el presente documento, la expresión "cabeza a cola" se refiere a la regioquímica del encadenamiento de un epóxido sustituido a la cadena de polímero como se muestra en la siguiente figura para óxido de propileno:



En ciertas realizaciones, la divulgación incluye composiciones de policarbonato polioliol caracterizadas por que, en promedio, más de aproximadamente un 80 % de las uniones entre unidades de monómero de epóxido adyacentes son uniones cabeza a cola. En ciertas realizaciones, en promedio, más de un 85 % de las uniones entre unidades de monómero de epóxido adyacentes son uniones cabeza a cola. En ciertas realizaciones, en promedio, más de un 90 % de las uniones entre unidades de monómero de epóxido adyacentes son uniones cabeza a cola. En ciertas realizaciones, más de un 95 % de las uniones entre unidades de monómero de epóxido adyacentes son uniones cabeza a cola. En ciertas realizaciones, más de un 99 % de las uniones entre unidades de monómero de epóxido adyacentes son uniones cabeza a cola.

En ciertas realizaciones, los policarbonato polioliol de la presente invención contienen unidades de repetición obtenidas a partir de epóxidos que contienen un centro quiral. En estos casos, el epóxido se puede incorporar a la cadena de polímero en crecimiento en orientaciones definidas con respecto a las unidades de monómero adyacentes. En ciertas realizaciones, los estereocentros adyacentes se disponen de forma aleatoria dentro de las cadenas de polímero. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioliol de la presente invención son atácticos. En otras realizaciones, más de aproximadamente un 60 % de las unidades de monómero adyacentes tienen la misma estereoquímica. En ciertas realizaciones, más de aproximadamente un 75 % de las unidades de monómero adyacentes tienen la misma estereoquímica. En ciertas realizaciones, más de aproximadamente un 85 % de las unidades de monómero adyacentes tienen la misma estereoquímica. En ciertas realizaciones, más de aproximadamente un 95 % de las unidades de monómero adyacentes tienen la misma estereoquímica. En ciertas realizaciones los policarbonato polioliol de la presente invención son isotácticos. En otras realizaciones, más de aproximadamente un 60 % de las unidades de monómero adyacentes tienen la estereoquímica contraria. En ciertas realizaciones, más de aproximadamente un 75 % de las unidades de monómero adyacentes tienen la estereoquímica contraria. En ciertas realizaciones, más de aproximadamente un 85 % de las unidades de monómero adyacentes tienen la estereoquímica contraria. En ciertas realizaciones, más de aproximadamente un 95 % de las unidades de monómero adyacentes tienen la estereoquímica contraria. En ciertas realizaciones los policarbonato polioliol de la presente invención son sindiotácticos.

En ciertas realizaciones, donde se incorpora un epóxido quiral a las composiciones de policarbonato polioliol de la presente invención, los polímeros están enriquecidos enantioméricamente. En otras realizaciones, donde se incorpora un epóxido quiral a las composiciones de policarbonato polioliol de la presente invención, los polímeros no están enriquecidos enantioméricamente.

Los monómeros de epóxido incorporados en los policarbonato polioliol tienen una estructura:

5

10



20

25

40

5

10

15

20

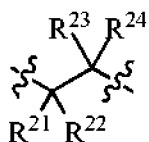
20

25



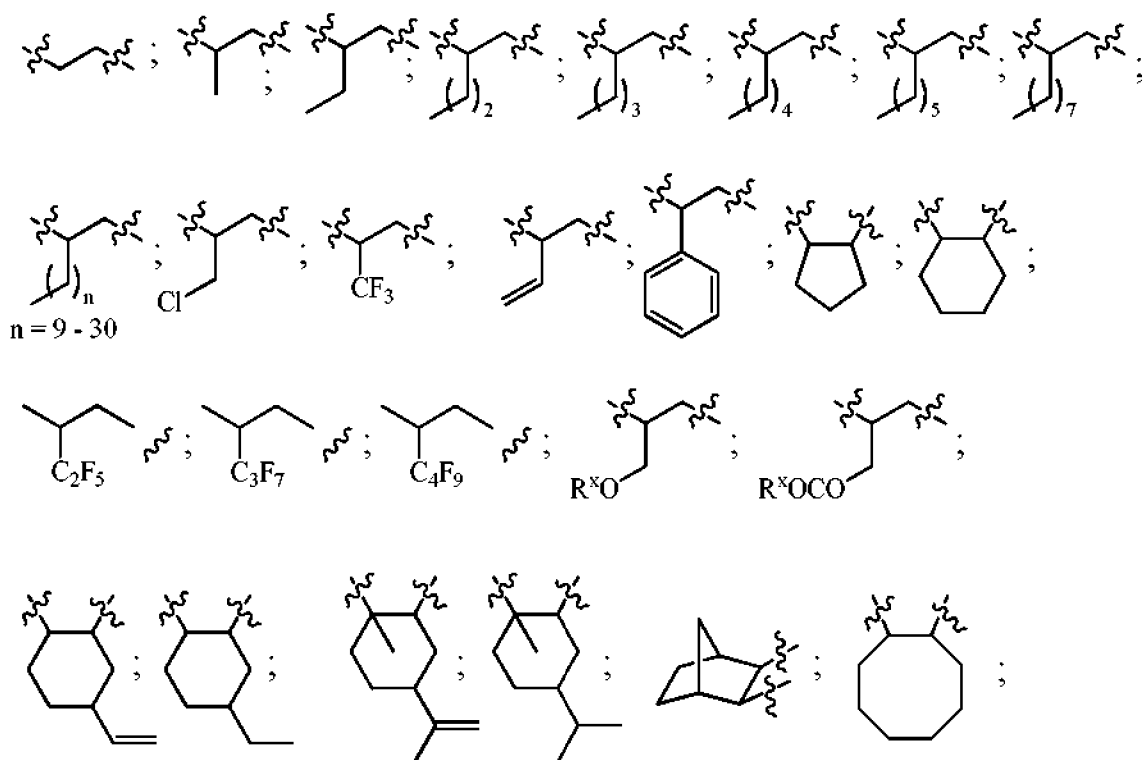
E es una unidad C2 opcionalmente sustituida obtenida a partir de un epóxido, donde E puede representar una unidad de monómero obtenida a partir de un tipo de epóxido, o de una mezcla de dos o más tipos de epóxido, y p varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 10.000.

35



R^{21} , R^{22} , R^{23} , y R^{24} son como se han definido anteriormente y como se definen además en la reivindicación 1.

40



y las mezclas de estos cualesquiera o más de estos.

- 5 En ciertas realizaciones, -E- incluye unidades obtenidas a partir de materiales de origen natural tales como resinas o aceites epoxidizados. En ciertas realizaciones, -E- incluye unidades obtenidas a partir de alfa olefinas C_{12-30} .

En algunas realizaciones, -E- consiste principalmente en unidades $-CH_2CH_2-$ obtenidas a partir de óxido de etileno. En ciertas realizaciones, -E- incluye unidades obtenidas a partir de óxido de etileno en combinación con cantidades menores de grupos -E- más complejos obtenidos a partir de otros epóxidos.

- 10 En otras realizaciones, -E- consiste principalmente en grupos $-CH_2CH(CH_3)-$ obtenidos a partir de óxido de propileno. En ciertas realizaciones, -E- incluye unidades obtenidas a partir de óxido de propileno en combinación con grupos -E- obtenidos a partir de óxido de etileno. En ciertas realizaciones, -E- incluye unidades obtenidas a partir de óxido de propileno en combinación con cantidades menores de grupos -E- más complejos obtenidos a partir de otros epóxidos.

- En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato poliálcool que se han descrito anteriormente incluyen mezclas de varios tipos de cadena. En general, estos tipos de cadena se pueden dividir en dos categorías: en concreto, una primera categoría que incluye cadenas indicadas como P^1 que tienen dos o más grupos terminales $-OH$ y una segunda categoría de cadena indicada como P^2 que tiene solo un grupo terminal $-OH$ por cadena. Como se ha descrito anteriormente, en algunas realizaciones las composiciones de la presente invención tienen al menos un 90 % de los extremos de la cadena de polímero que termina en grupos $-OH$. Como tales, las cadenas de la primera categoría componen generalmente la parte predominante de las cadenas presente en las composiciones.

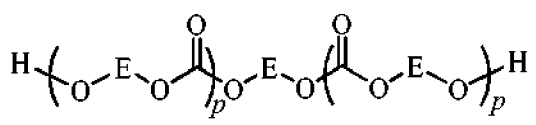
- 25 Las cadenas de polímero de una composición dada pueden surgir de cada uno de diferentes restos de iniciación de cadena presentes en una mezcla de reacción. En ciertos casos, cada uno de estos tipos de cadena tendrá una estructura distinta que lo diferencia de los otros tipos de cadena presentes en la mezcla que se obtienen a partir de otros restos de iniciación de cadena. Las estructuras de cada uno de los diversos tipos de cadena se describen posteriormente, y también se describen a continuación las proporciones en que pueden estar presentes estos componentes.

- Las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención incluyen cadenas de polímero obtenidas a partir de los agentes de transferencia de cadena de acuerdo con la reivindicación 1. En ciertas realizaciones, estas cadenas de polímero se indican como P^1 . De acuerdo con la presente invención, cuando el agente de transferencia de cadena tiene una fórmula $Y-A(Y)_n$ como se ha descrito anteriormente, las cadenas de polímero de tipo P^1 tienen la fórmula $T-Y-A(T-Y)_n$, en la que Y, A, y n son como se han definido anteriormente en la descripción de los agentes de transferencia de cadena, y cada -T es una cadena de policarbonato alifático unida covalentemente a un grupo Y, donde -T es como se ha definido anteriormente.

Las cadenas de tipo P¹ también se pueden obtener a partir de los ligandos de iniciación polifuncionales L_i que se han descrito anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, cuando el ligando de iniciación tiene la fórmula Q'-A'-(Z')_n, como se ha descrito anteriormente, tales cadenas tienen la fórmula T-Q'-A'-(Z'-T)_n, en la que Q', A', Z', y n son como se han definido anteriormente en la descripción de los ligandos de iniciación, y cada -T es una cadena de policarbonato alifático unida covalentemente a un grupo Q' o Z', donde -T es como se ha definido anteriormente.

Además, las cadenas de tipo P¹ pueden surgir de un anión presente en un cocatalizador. En ciertas realizaciones, cuando el anión tiene la fórmula Q'-A'-(Z')_n como se ha descrito anteriormente, tales cadenas tienen la fórmula T-Q'-A'-(Z'-T)_n, en la que Q', A', Z', y n son como se han definido anteriormente en la descripción de los aniones del cocatalizador, y cada -T es una cadena de policarbonato alifático unida covalentemente a un grupo Q' o Z', donde -T es como se ha definido anteriormente.

Una categoría adicional de cadenas P¹ puede surgir del agua presente en las mezclas de reacción. En algunas circunstancias, en las condiciones de polimerización el agua podrá abrir el anillo de un epóxido conduciendo a la formación de un glicol que corresponde a uno o más epóxidos presentes en la mezcla de reacción. En ciertas realizaciones, este glicol (o mezcla de glicoles si está presente en más de un tipo de epóxido) conducirá a la formación de cadenas de tipo P^{1a} que tienen la estructura:

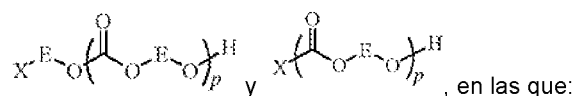


en la que E es una unidad C2 opcionalmente sustituida obtenida a partir de un epóxido, donde E puede representar una unidad de monómero obtenida a partir de un único tipo de epóxido o de una mezcla de dos o más tipos de epóxido, y

p varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 10.000.

En algunas realizaciones, cada una de estas fuentes de cadenas P¹ puede tener una estructura diferente y las composiciones pueden incluir diversos tipos de cadena P¹ (por ejemplo, el tipo P¹ obtenido a partir del agente de transferencia de cadena, el tipo P¹ obtenido a partir de los ligandos de iniciación polifuncionales, y el tipo P¹ obtenido a partir de los aniones polifuncionales presentes en el cocatalizador). En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena, el ligando de iniciación, y los aniones del cocatalizador pueden tener la misma estructura (o ser formas iónicas de la misma estructura). En estos casos, las composiciones de polímero pueden comprender solo un tipo de cadena P¹ o, si está presente agua, una mezcla de un único tipo de cadena P¹ junto con cierta cantidad de P^{1a}. En ciertas realizaciones, se puede usar un glicol que corresponde a un epóxido presente en la mezcla de reacción como agente de transferencia de cadena, en cuyo caso las cadenas P¹ de polímero que surgen del agente de transferencia de cadena y P^{1a} que surgen del agua serán indistinguibles. En ciertas otras realizaciones, se puede excluir rigurosamente el agua de la mezcla de polimerización, en cuyo caso las cadenas de tipo P^{1a} estarán básicamente ausentes.

Además, de acuerdo con la reivindicación 1, las composiciones de polímero de la presente invención incluyen cadenas de polímero de tipo P². Estas cadenas tienen solo un grupo terminal OH. Las cadenas de tipo P² pueden surgir de los ligandos de iniciación monofuncionales presentes en los complejos metálicos o de los aniones monofuncionales presentes en los cocatalizadores iónicos. En ciertos casos, tales cadenas también pueden surgir de fuentes espurias tales como alcoholes o iones haluro presentes como impurezas en las mezclas de reacción. De acuerdo con la reivindicación 1, las cadenas de tipo P² tienen una fórmula seleccionada entre el grupo que consiste en:



X es una forma unida de un anión capaz de iniciar una cadena de polímero;

E es una unidad C2 opcionalmente sustituida obtenida a partir de un epóxido, donde E puede representar una unidad de monómero obtenida a partir de un tipo de epóxido o de una mezcla de dos o más tipos de epóxido, y

p varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 10.000.

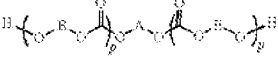
De acuerdo con la presente invención, en las cadenas de polímero de tipo P², X comprende un átomo de halógeno, una azida, un grupo éster, un grupo éter, o un grupo éster sulfónico.

En algunas realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención se caracterizan por que al menos un 90 % de los extremos de las cadenas son -OH. En ciertas realizaciones, al menos un 90 % de las cadenas de la composición de polímero son de tipo P¹. En ciertas realizaciones, las cadenas de tipo P¹ son todas básicamente iguales. En otras realizaciones, están presentes dos o más tipos distintos de cadena P¹. En ciertas realizaciones, están presentes varios tipos de cadena P¹, pero al menos un 80 % de las cadenas P¹ tienen una estructura componiendo el 20 % restante cantidades menores de uno o más tipos de cadena P¹.

En ciertas realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención incluyen más de un 95 % de cadenas de tipo P¹. En otras realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención incluyen más de un 97 % de cadenas de tipo P¹. En ciertas realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención incluyen más de un 99 % de cadenas de tipo P¹.

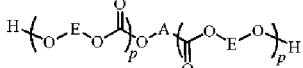
Se debería observar que en ciertas realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención se caracterizan por que al menos un 90 % de los extremos de las cadenas son grupos -OH pueden incluir mezclas que tengan menos de un 90 % de cadenas de tipo P¹, como por ejemplo cuando se usa un agente de transferencia de cadena capaz de iniciar tres o más cadenas de polímero. Por ejemplo, cuando se usa un triol como agente de transferencia de cadena, si el 80 % de las cadenas resultan de la iniciación por el triol (3 grupos terminales -OH por cadena) y el 20 % restante de las cadenas solo tienen un grupo terminal -OH, la composición en su conjunto contendrá más de un 90 % de grupos terminales OH (92,3 %).

En ciertas realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención incluyen cadenas de tipo P¹ obtenidas a partir de agentes de transferencia de cadena de diol. En ciertas realizaciones, estas cadenas tienen la

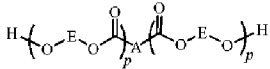
fórmula: ; donde E y p son como se han definido anteriormente y -A- es un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en: alifático C₂₋₃₀, heteroalifático C₂₋₃₀, arilo de 6 a 12 miembros, heterocíclico de 3 a 12 miembros, heteroarilo de 5 a 12 miembros.

En otras realizaciones, -A- es un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliolefinas, poliésteres, poliéteres, policarbonatos, polioximetileno y las mezclas de dos o más de estos.

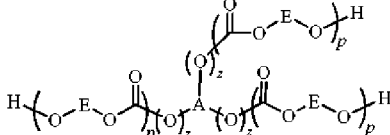
En ciertas realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención incluyen cadenas de tipo P¹ obtenidas a partir de agentes de transferencia de cadena de hidróxi ácido. En ciertas realizaciones, estas cadenas

tienen la fórmula: ; donde E y p son como se han definido anteriormente y -A- es un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en: alifático C₂₋₃₀, heteroalifático C₂₋₃₀, arilo de 6 a 12 miembros, heterocíclico de 3 a 12 miembros, heteroarilo de 5 a 12 miembros.

En ciertas realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención incluyen cadenas de tipo P¹ obtenidas a partir de agentes de transferencia de cadena de diácido. En ciertas realizaciones, estas cadenas tienen

la fórmula: ; donde E y p son como se han definido anteriormente y -A- es un enlace covalente o un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en: alifático C₂₋₃₀, heteroalifático C₂₋₃₀, arilo de 6 a 12 miembros, heterocíclico de 3 a 12 miembros, heteroarilo de 5 a 12 miembros.

En ciertas realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención incluyen cadenas de tipo P¹ obtenidas a partir de agentes de transferencia de cadena trifuncionales. En ciertas realizaciones, estas cadenas tienen

la fórmula: ; donde E y p son como se han definido anteriormente cada z es independientemente 0 o 1, y -A- es un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en: alifático C₂₋₃₀, heteroalifático C₂₋₃₀, arilo de 6 a 12 miembros, heterocíclico de 3 a 12 miembros, heteroarilo de 5 a 12 miembros.

En otro aspecto, la presente divulgación incluye materiales preparados por reticulación de cualquiera de los polímeros de policarbonato poliál anteriores. En ciertas realizaciones, tales materiales reticulados comprenden poliuretanos. En ciertas realizaciones, tales poliuretanos incluyen termoplásticos, espumas, revestimientos y adhesivos.

III. Métodos de preparación de policarbonatos polioles

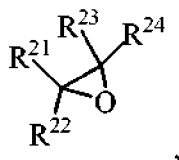
En un tercer aspecto, la presente invención incluye métodos para producir policarbonato polioles, de acuerdo con la reivindicación 10.

En algunas realizaciones, los métodos incluyen las etapas de: a) proporcionar una mezcla de reacción que incluye uno o más epóxidos y uno o más agentes de transferencia de cadena que tienen una pluralidad de sitios capaces de soportar el crecimiento de la cadena de copolímeros de CO₂ y epóxido; b) poner en contacto la mezcla de reacción con un complejo metálico, incluyendo el complejo metálico un compuesto de coordinación metálico que tiene un conjunto de ligandos permanente y al menos un ligando que es un iniciador de polimerización en presencia de dióxido de carbono; c) permitir que la reacción de polimerización transcurra hasta que se haya formado un polímero de peso molecular deseado; y d) terminar la polimerización.

III.a. Epóxidos

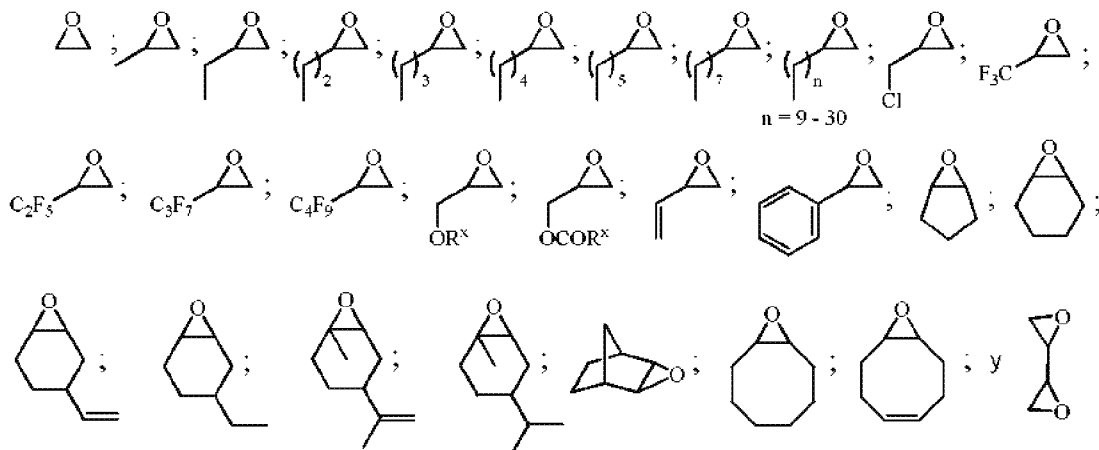
En algunas realizaciones, los monómeros de epóxido que se proporcionan en la etapa (a) incluyen cualquiera de los epóxidos descritos anteriormente en el presente documento con respecto a las composiciones de polímero de materia.

En algunas realizaciones, los monómeros de epóxido que se proporcionan en la etapa (a) del método descrito anteriormente tienen la estructura:



donde, R²¹, R²², R²³, y R²⁴, se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en: -H; y un grupo opcionalmente sustituido seleccionado entre alifático C₁₋₃₀; arilo C₆₋₁₄; heterociclo de 3 a 12 miembros, y heteroarilo de 5 a 12 miembros, donde dos cualesquiera o más de R²¹, R²², R²³, y R²⁴ se pueden tomar conjuntamente con los átomos intermedios para formar uno o más anillos de 3 a 12 miembros opcionalmente sustituidos, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos.

En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen uno o más epóxidos seleccionados entre el grupo que consiste en:



en los que cada R^x se selecciona independientemente entre alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de etileno. En otras realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de propileno. En otras realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de ciclohexeno. En otras realizaciones, las mezclas de reacción incluyen epíclorohidrina. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen un glicidil éter o éster de glicidilo. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen fenil glicidil éter. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen *t*-butil glicidil éter.

En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de etileno y óxido de propileno. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de propileno junto con de aproximadamente un 0,1 a

aproximadamente un 10 % de un epóxido C₄-C₃₀. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de propileno junto con de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 % de un glicidil éter. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de propileno junto con de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 % de un éster de glicidilo. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de etileno junto con de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 % de un glicidil éter. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de etileno junto con de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 % de un éster de glicidilo. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen óxido de etileno junto con de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 % de un epóxido C₄-C₃₀.

En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen epóxidos obtenidos a partir de materiales de origen natural tales como resinas o aceites epoxidizados. Algunos ejemplos de tales epóxidos incluyen, pero no se limitan a: aceite de soja epoxidizado; aceite de linaza epoxidizado; sojato de octilo epoxidizado; PGDO epoxidizado; sojato de epoxi metilo; sojato de epoxi butilo; sojato de octilo epoxidizado; linazato de epoxi metilo; linazato de epoxi butilo; y linazato de epoxi octilo. Estos y otros materiales similares están disponibles en el mercado en Arkema Inc. con el nombre comercial Vikoflex®. Algunos ejemplos de tales materiales Vikoflex® disponibles en el mercado incluyen aceite de soja epoxidizado Vikoflex 7170, aceite de linaza epoxidizado Vikoflex 7190, sojato de octilo epoxidizado Vikoflex 4050, PGDO epoxidizado Vikoflex 5075, sojato de epoxi metilo Vikoflex 7010, sojato de epoxi butilo Vikoflex 7040, sojato de octilo epoxidizado Vikoflex 7080, linazato de epoxi metilo Vikoflex 9010, linazato de epoxi butilo Vikoflex 9040, y linazato de epoxi octilo Vikoflex 9080. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente invención incorporan ácidos grasos epoxidizados.

En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción incluyen epóxidos obtenidos a partir de alfa olefinas. Algunos ejemplos de tales epóxidos incluyen, pero no se limitan a, los obtenidos a partir de alfa olefina C₁₀, alfa olefina C₁₂, alfa olefina C₁₄, alfa olefina C₁₆, alfa olefina C₁₈, alfa olefina C₂₀-C₂₄, alfa olefina C₂₄-C₂₈, y alfa olefinas C₃₀+. Estos y otros materiales similares están disponibles en el mercado en Arkema Inc. con el nombre comercial Vikolox®. Los materiales Vikolox® disponibles en el mercado incluyen los que se indican en la siguiente Tabla 4. En ciertas realizaciones, las mezclas de reacción que incluyen de alfa olefinas también incluyen otros monómeros de epóxido más sencillos que incluyen, pero no se limitan a: óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de hexeno, óxido de ciclopenteno y óxido de ciclohexeno.

III.b. Agentes de transferencia de cadena

En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena que se proporciona en la tapa (a) del método anterior es cualquiera de los agentes de transferencia de cadena que se han descrito anteriormente en el presente documento o mezclas de dos o más de estos.

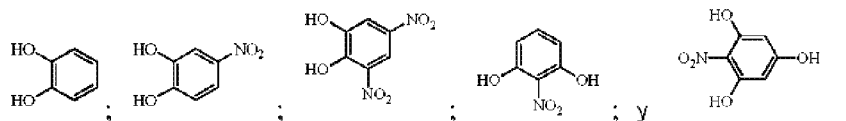
En algunas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena que se proporcionan en la etapa (a) de los métodos anteriores incluyen uno o más alcoholes polihídricos. En ciertas realizaciones, el alcohol polihídrico es un diol. En ciertas realizaciones, los dioles incluyen, pero no se limitan a: 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2,2,4,4-tetrametilciclobutano-1,3-diol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y 1,4-ciclohexanodietanol.

Otros ejemplos incluyen polialquilenglicoles tales como: dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, poli(etilenglicol) superior, tal como los que tienen pesos moleculares promedio en número de 220 a aproximadamente 2000 g/mol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, y poli(propilenglicol) superior tal como los que tienen pesos moleculares promedio en número de 234 a aproximadamente 2000 g/mol.

En ciertas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de diol incluyen poliolefinas terminadas en hidroxilo. Tales materiales incluyen polímeros comercializados por Sartomer Inc. con el nombre comercial Krasol®. En otras realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de diol incluyen poliisobutilenos terminados en hidroxilo (PIB-dioles y trioles) tales como Polytail® H o Polytail®HA de Mitsubishi Chemical Co. Otros ejemplos incluyen polibutadienilestireno (HTBS) terminado en hidroxilo.

Otros ejemplos más de dioles adecuados que se pueden proporcionar en la etapa (a) incluyen 4,4'-(1-metiletiliden)bis[ciclohexanol], 2,2'-metilenbis[fenol], 4,4'-metilenbis[fenol], 4,4'-(fenilmetilen)bis[fenol], 4,4'-(difenilmetilen)bis[fenol], 4,4'-(1,2-etanodil)bis[fenol], 4,4'-(1,2-ciclohexanodil)bis[fenol], 4,4'-(1,3-ciclohexanodil)bis[fenol], 4,4'-(1,4-ciclohexanodil)bis[fenol], 4,4'-etilidenbis[fenol], 4,4'-(1-feniletiliden)bis[fenol], 4,4'-propilidenbis[fenol], 4,4'-ciclohexilidenbis[fenol], 4,4'-(1-metiletiliden)bis[fenol], 4,4'-(1-metilpropiliden)bis[fenol], 4,4'-(1-etilpropiliden)bis[fenol], 4,4'-ciclohexilidenbis[fenol], 4,4'-(2,4,8,10-tetraoxaespиро[5.5]undecano-3,9-diilid-2,1-etanodil)bis[fenol], 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenodimetanol, 4,4'-[1,3-fenilenbis(1-metiletiliden)]bis[fenol], 4,4'-[1,4-fenilenbis(1-metiletiliden)]bis[fenol], fenoltaleína, 4,4'-(1-metiliden)bis[2-metilfenol], 4,4'-(1-metiletiliden)bis[2-(1-metiletil)fenol], 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(1-metiletil)fenol].

En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena que se proporciona en la etapa (a) es un derivado de fenol polihídrico. En ciertas realizaciones, el iniciador de polimerización se selecciona entre el grupo que consiste en:



5 En algunas realizaciones, el alcohol polihídrico que se proporciona como agente de transferencia de cadena en la etapa (a) del método anterior es un triol, un tetraol o un poliol superior. Los trioles adecuados pueden incluir, pero no se limitan a: trioles alifáticos que tienen un peso molecular de menos de 500 tal como trimetiloletano; trimetilolpropano; glicerol; 1,2,4-butanotriol; 1,2,6-hexanotriol; tris(2-hidroxietil)isocianurato; hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil)-s-triazina; 6-metilheptano-1,3,5-triol; óxido de polipropileno triol; y poliéster trioles.

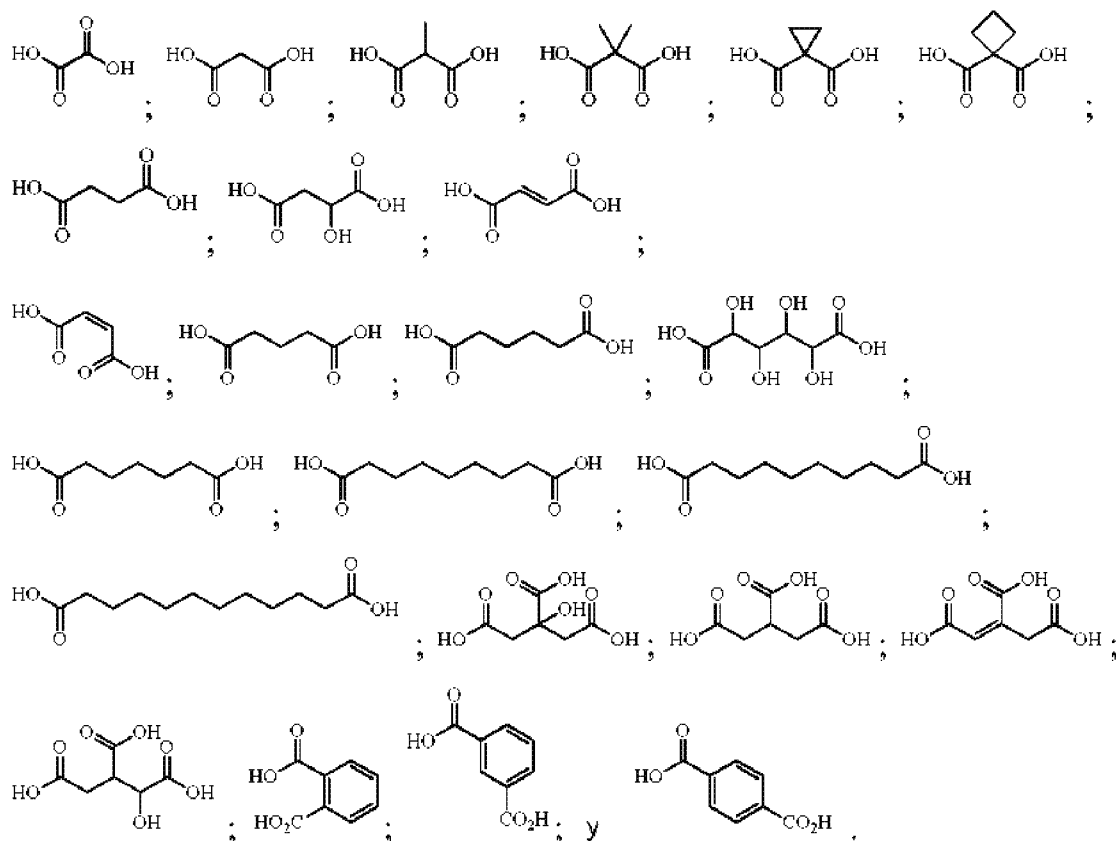
10 En ciertas otras realizaciones, el poliol es un tetraol. Algunos ejemplos de tetraoles adecuados incluyen, pero no se limitan a: eritritol, pentaeritritol; 2,2'-dihidroximetil-1,3-propanodiol; y 2,2'-(oxidimetilen)bis-(2-etil-1,3-propanodiol).

15 En otras realizaciones más, el poliol es un carbohidrato. Algunos ejemplos de carbohidratos adecuados incluyen alcoholes de azúcar, monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos y oligómeros superiores tales como almidón y derivados de almidón.

20 En algunas realizaciones, un grupo -OH grupo de un diol es fenólico y el otro es alifático. En otras realizaciones cada grupo hidroxilo es fenólico. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un catecol, resorcinol o derivado de hidroquinona opcionalmente sustituido.

En algunas realizaciones donde un grupo Y es -OH, el grupo -OH es un tautómero enólico de un grupo carbonilo. En algunas realizaciones donde un grupo Y es -OH, el grupo -OH es un hidrato de carbonilo o un hemiacetal.

25 En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena que se proporciona en la etapa (a) incluye un hidroxilo ácido. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena incluye un diácido. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena incluye un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en:

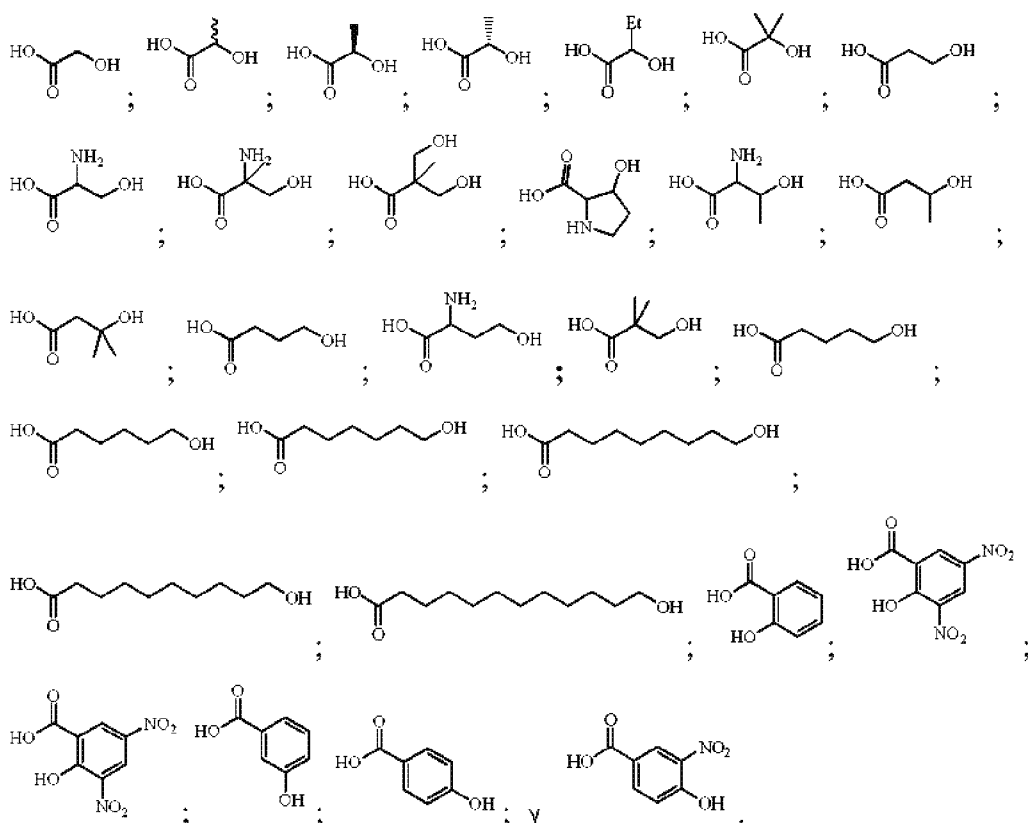


30 En ciertas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de diácido incluyen polímeros de poliolefina terminados en carboxi. En ciertas realizaciones, las poliolefinas terminadas en carboxi incluyen materiales tales como

las resinas de la serie PBC de NISSO producidas por Nippon Soda Co. Ltd.

En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena proporcionado es un hidroxí ácido. En ciertas realizaciones, el hidroxí ácido se selecciona entre el grupo que consiste en:

5



En ciertas realizaciones donde el agente de transferencia de cadena proporcionado incluye un grupo funcional ácido, el compuesto se proporciona en forma de una sal. En ciertas realizaciones se proporciona un agente de transferencia de cadena carboxílico en forma de una sal de amonio.

10

III.c. Catalizadores de polimerización

En algunas realizaciones, el complejo metálico proporcionado es un catalizador de polimerización. En ciertas realizaciones, el catalizador de polimerización con el que se pone en contacto la mezcla de reacción en la etapa (b) del método descrito anteriormente incluye uno cualquiera o más de los catalizadores descritos anteriormente en el presente documento.

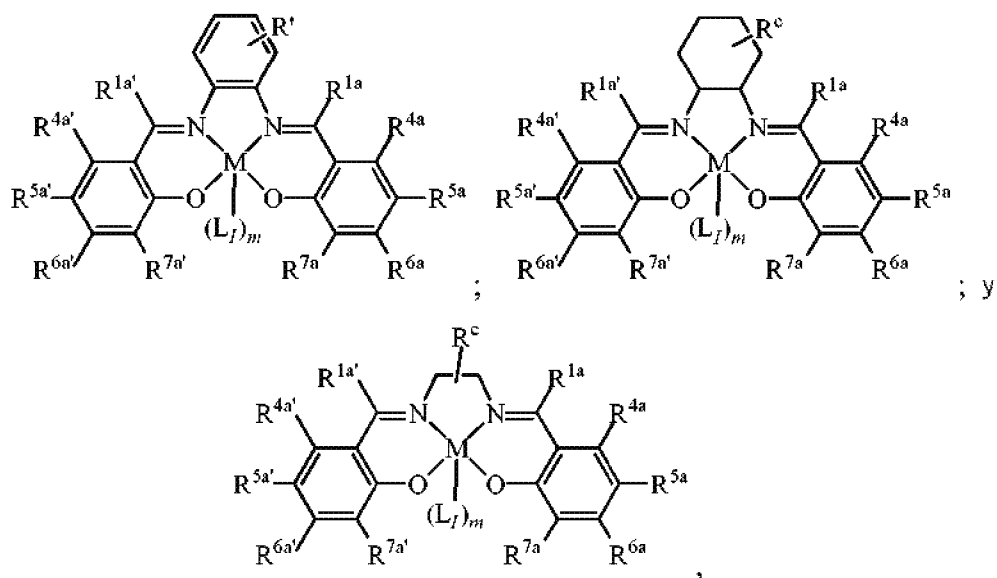
15

En ciertas realizaciones, los complejos metálicos de la etapa (b) tienen la fórmula $L_p-M-(L_i)_m$, donde L_p es un conjunto de ligandos permanente, M es un átomo de metal, y L_i es un ligando que es un iniciador de polimerización, y m es un número entero entre 0 y 2, inclusive que representa el número de ligandos de iniciación presente.

20

En ciertas realizaciones, los complejos metálicos que se usan en la etapa (b) del método tienen una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en: se selecciona entre el grupo que consiste en:

25

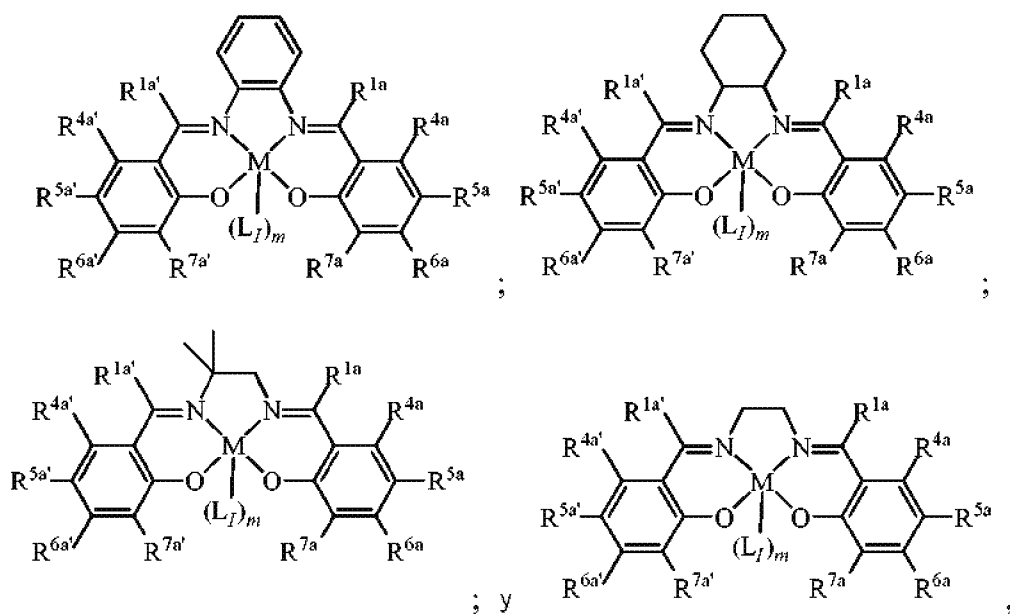


en la que:

M, R^c, Rⁱ, L_I, m R^{4a}, R^{4a'}, R^{5a}, R^{5a'}, R^{6a}, R^{6a'}, R^{7a}, y R^{7a'} son como se han definido anteriormente.

5

En ciertas realizaciones de los complejos metálicos que se usan en la etapa (b), tienen una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en:

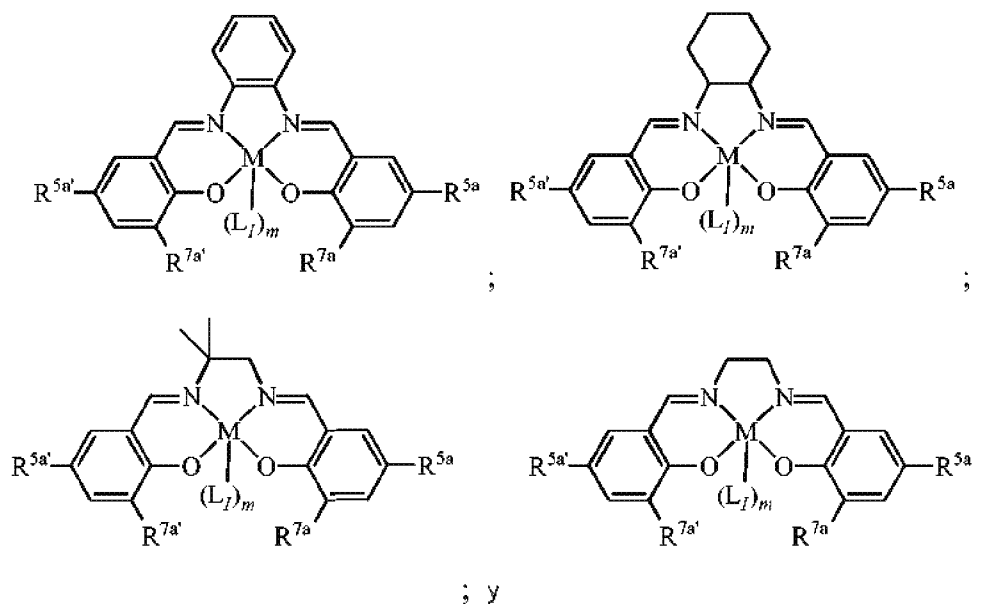


10

donde R^{1a} a R^{7a} son como se han definido anteriormente.

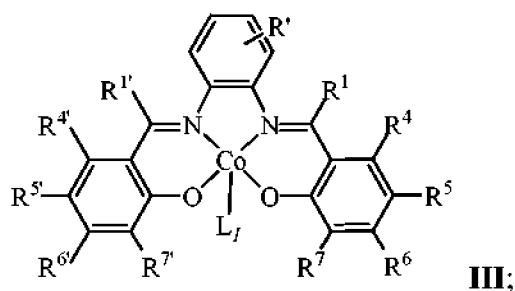
En ciertas realizaciones de los complejos metálicos que se usan en la etapa (b), tienen una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en:

15



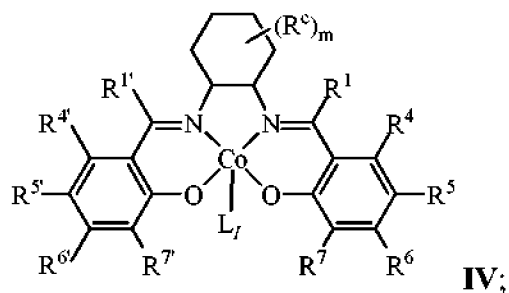
donde R^{5a} , $R^{5a'}$, R^{7a} , y $R^{7a'}$ son como se han definido anteriormente. En ciertas realizaciones, cada par de sustituyentes de las partes de salicaldehído de los complejos anteriores son iguales (es decir, R^{5a} y $R^{5a'}$ son iguales y R^{7a} y $R^{7a'}$ son iguales). En otras realizaciones, al menos uno de R^{5a} y $R^{5a'}$ o R^{7a} y $R^{7a'}$ son diferentes entre sí.

En ciertas realizaciones, el complejo metálico que se usa en la etapa (b) del método tiene la fórmula III:



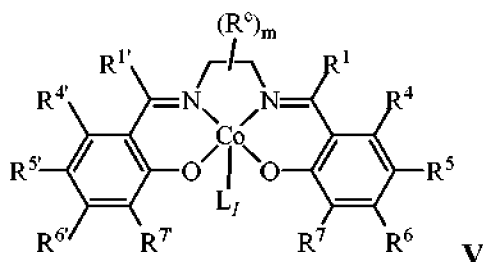
10

En ciertas realizaciones, el complejo metálico que se usa en la etapa (b) del método tiene la fórmula IV:



15

En ciertas realizaciones, el complejo metálico que se usa en la etapa (b) del método tiene la fórmula V:



en la que:

R^c , R^d , L_f , m , q , R^4 , R^4' , R^5 , R^5' , R^6 , R^6' , R^7 , y R^7' son como se han descrito anteriormente, y donde $[R^1$ y $R^4]$, $[R^1'$ y $R^4']$ y dos grupos R^4 , R^4' , R^5 , R^5' , R^6 , R^6' , R^7 , y R^7' cualesquiera adyacentes se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos R^{20} .

En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico proporcionado tiene la fórmula III, R^1 , R^1' , R^4 , R^4' , R^6 , y R^6' son cada uno -H. En ciertas realizaciones, en las que el complejo metálico tiene la fórmula III, R^5 , R^5' , R^7 y R^7' son cada uno alifático C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido.

En ciertos métodos en los que el complejo metálico proporcionado tiene la fórmula III, R^4 , R^4' , R^5 , R^5' , R^6 , R^6' , R^7 , y R^7' se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en: -H, $-\text{Si}(\text{R}^{13})_3$; $-\text{Si}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z(\text{R}^{13})_{(3-z)}$; metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *t*-butilo, isoamilo, *t*-amilo, texilo, tritilo, $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2$, $-(\text{CH}_2)_p\text{C}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z\text{H}_{(3-z)}$, y $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$, donde p es un número entero de 0 a 12 inclusive y R^{22} se selecciona entre el grupo que consiste en: un heterociclo; una amina; una guanidina; $-\text{N}^+(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$; $-\text{P}^+(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$; $-\text{P}(\text{R}^{11})_2=\text{N}^+=\text{P}(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$; $-\text{As}^+(\text{R}^{11})_3\text{X}^-$, y piridinio opcionalmente sustituido.

En ciertos métodos en los que el complejo metálico proporcionado tiene la fórmula III, R^7 se selecciona entre el grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n*-propilo; *i*-propilo; *n*-butilo; *sec*-butilo; *i*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; texilo; y tritilo; y R^5 se selecciona entre el grupo que consiste en $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z$, y $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$.

En ciertos métodos, el complejo metálico tiene la fórmula IV, R^1 , R^1' , R^4 , R^4' , R^6 , y R^6' son cada -H. En ciertas realizaciones, en las que el complejo es un complejo de metalosalenato de fórmula IV, R^5 , R^5' , R^7 y R^7' son cada uno alifático C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido.

En ciertos métodos en los que el complejo metálico tiene la fórmula IV, R^4 , R^4' , R^5 , R^5' , R^6 , R^6' , R^7 , y R^7' se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en: -H, $-\text{Si}(\text{R}^{13})_3$; $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$; metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *t*-butilo, isoamilo, *t*-amilo, texilo, tritilo, $-(\text{CH}_2)_p\text{C}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z\text{H}_{(3-z)}$.

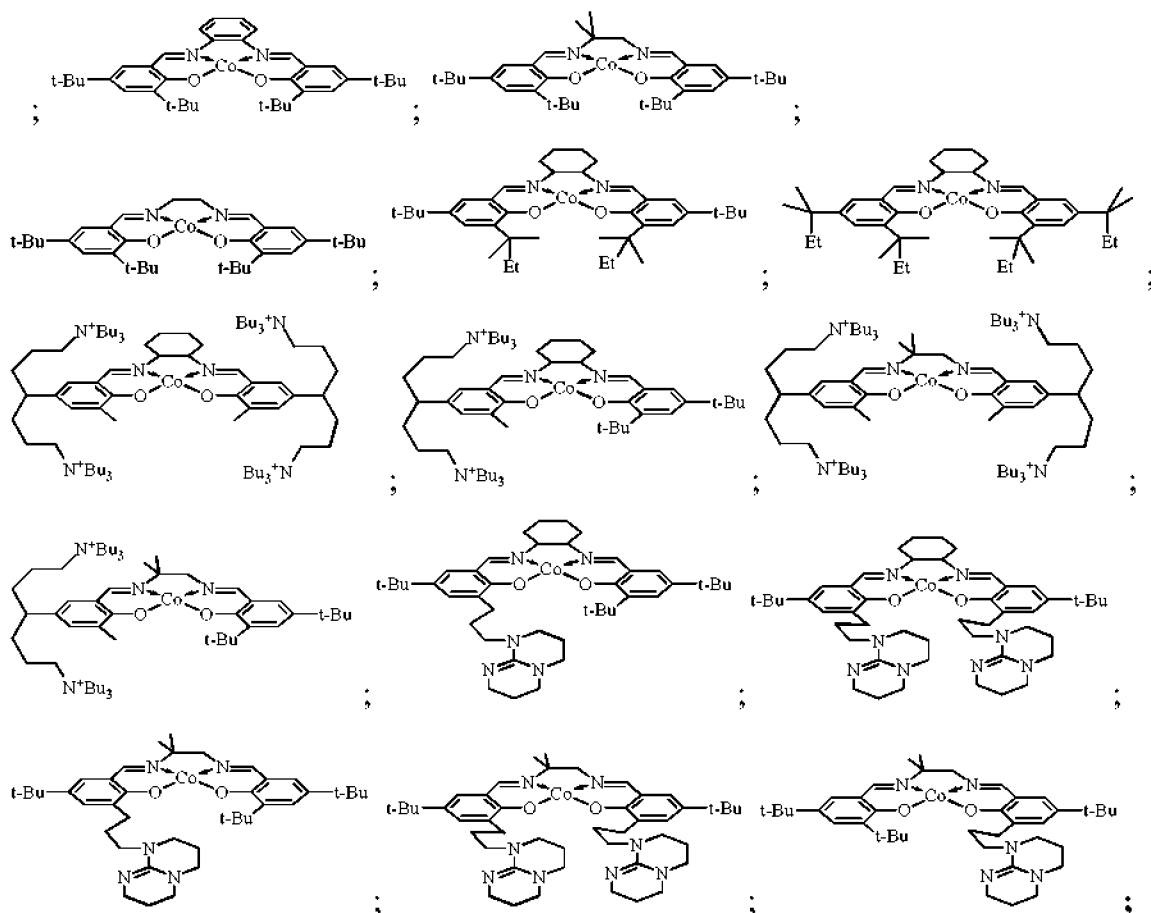
En ciertos métodos en los que el complejo metálico tiene la fórmula IV, R^7 se selecciona entre el grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n*-propilo; *i*-propilo; *t*-butilo; *sec*-butilo; *i*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; texilo; y tritilo; y R^5 se selecciona entre el grupo que consiste en $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z$, y $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$.

En los métodos en los que el complejo metálico tiene la fórmula V, R^1 , R^1' , R^4 , R^4' , R^6 , y R^6' son cada uno -H. En ciertas realizaciones, en las que el complejo es un complejo de metalosalenato de fórmula V, R^5 , R^5' , R^7 y R^7' son cada uno alifático C_1 - C_{12} opcionalmente sustituido.

En ciertos métodos en los que el complejo metálico tiene la fórmula V, R^4 , R^4' , R^5 , R^5' , R^6 , R^6' , R^7 , y R^7' se seleccionan cada uno independientemente entre el grupo que consiste en: -H, $-\text{Si}(\text{R}^{13})_3$; $-\text{Si}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{21}]_z(\text{R}^{13})_{(3-z)}$; metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *t*-butilo, isoamilo, *t*-amilo, texilo, tritilo, $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z$ y $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$.

En ciertos métodos en los que el complejo metálico tiene la fórmula V, R^7 se selecciona entre el grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n*-propilo; *i*-propilo; *t*-butilo; *sec*-butilo; *t*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; texilo; y tritilo; y R^5 se selecciona entre el grupo que consiste en $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z$ y $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$.

En algunas realizaciones, el complejo metálico tiene una estructura $L_p\text{-M}-(L)_m$, donde $L_p\text{-M}$ se selecciona entre el grupo que consiste en:



Generalmente, es deseable mantener la concentración del complejo metálico en la polimerización a un nivel bajo con respecto al epóxido. En ciertas realizaciones, la proporción molar del complejo metálico con respecto al epóxido varía de aproximadamente 1:100 a aproximadamente 1:1.000.000. En ciertas realizaciones, la proporción varía de aproximadamente 1:5.000 a aproximadamente 1:500.000. En algunas realizaciones, la proporción varía de aproximadamente 1:10.000 a aproximadamente 1:200.000. En otras realizaciones, la proporción varía de aproximadamente 1:20.000 a aproximadamente 1:100.000.

10 **III.d. Cocatalizadores**

En algunas realizaciones, los métodos de la presente divulgación incluyen el uso de al menos un cocatalizador. En algunas realizaciones, el cocatalizador está presente en la etapa (b). En ciertas realizaciones, el cocatalizador es una cualquiera o más de las especies cocatalíticas descritas anteriormente en la descripción de los sistemas de polimerización de la presente invención. En ciertas realizaciones, el cocatalizador se selecciona entre el grupo que consiste en: aminas, guanidinas, amidinas, fosfinas, heterociclos que contienen nitrógeno, sales de amonio, sales de fosonio, sales de arsonio, sales de bisfosfina amonio, y una combinación de dos cualesquiera o más de los anteriores. En ciertas realizaciones, el cocatalizador está unido covalentemente al conjunto de ligandos permanente del complejo metálico.

En las realizaciones donde un método incluye un cocatalizador que es una sal de "onio", está presente necesariamente un anión para equilibrar la carga de la sal. En ciertas realizaciones, este es cualquier anión. En ciertas realizaciones, el anión es un nucleófilo. En algunas realizaciones, el anión es un nucleófilo capaz de apertura de anillo de un epóxido. En algunas realizaciones, el anión se selecciona entre el grupo que consiste en: azida, haluros, sulfonatos de alquilo, carboxilatos, alcóxidos, y fenolatos. En ciertas realizaciones, los métodos incluyen seleccionar un catalizador y un cocatalizador de un modo tal que el ligando de iniciación del complejo metálico y el anión presente para equilibrar la carga del cocatalizador catiónico sean la misma molécula.

30 **III.e. Condiciones de reacción**

En ciertas realizaciones, las etapas de cualquiera de los métodos anteriores comprenden además uno o más disolventes. En ciertas otras realizaciones, las etapas de polimerización se llevan a cabo en epóxido puro sin la adición de disolvente.

En ciertos métodos, donde está presente un disolvente de polimerización, el disolvente es un disolvente orgánico. En ciertas realizaciones, el disolvente es un hidrocarburo. En ciertas realizaciones, el disolvente es un hidrocarburo aromático. En ciertas realizaciones, el disolvente es un hidrocarburo alifático. En ciertas realizaciones, el disolvente es un hidrocarburo halogenado.

5 En ciertas realizaciones, el disolvente es un éter. En ciertas realizaciones, el disolvente es un éster. En ciertas realizaciones, el disolvente es una cetona.

10 En ciertas realizaciones los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a: cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, carbonato de propileno, acetonitrilo, dimetilformamida, *N*-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido, nitrometano, caprolactona, 1,4-dioxano, y 1,3-dioxano.

15 En ciertas otras realizaciones, los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a: acetato de metilo, acetato de etilo, acetona, metil etil cetona, óxido de propileno, tetrahidrofurano, monoglimer triglimer, propionitrilo, 1-nitropropano, ciclohexanona.

20 En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende un óxido alifático presente en concentraciones de cantidades entre aproximadamente 0,5 M y aproximadamente 20 M o la concentración pura del óxido alifático. En ciertas realizaciones, el óxido alifático está presente en cantidades entre aproximadamente 0,5 M y aproximadamente 2 M. En ciertas realizaciones, el óxido alifático está presente en cantidades entre aproximadamente 2 M y aproximadamente 5 M. En ciertas realizaciones, el óxido alifático está presente en cantidades entre aproximadamente 5 M y aproximadamente 20 M. En ciertas realizaciones, el óxido alifático está presente en una cantidad de aproximadamente 20 M. En ciertas realizaciones, el óxido alifático líquido comprende el disolvente de reacción.

25 En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 30 psi (207 kPa) a aproximadamente 800 psi (5,51 MPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 30 psi (207 kPa) a aproximadamente 500 psi (3,45 MPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 30 psi (207 kPa) a aproximadamente 400 psi (2,76 MPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 30 psi (207 kPa) a aproximadamente 300 psi (2,07 MPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 30 psi (207 kPa) a aproximadamente 200 psi (1,38 MPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 30 psi (207 kPa) a aproximadamente 100 psi (689 kPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 30 psi (207 kPa) a aproximadamente 80 psi (551 kPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 30 psi (207 kPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 50 psi (345 kPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ está presente a una presión de aproximadamente 100 psi (689 kPa). En ciertas realizaciones, el CO₂ es supercrítico.

40 En ciertas realizaciones de los métodos anteriores la reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 150 °C. En ciertas realizaciones, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 23 °C a aproximadamente 100 °C. En ciertas realizaciones, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 23 °C a aproximadamente 80 °C. En ciertas realizaciones, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 23 °C a aproximadamente 50 °C.

45 En ciertas realizaciones, la etapa de polimerización de cualquiera de los métodos anteriores produce carbonato cíclico como producto secundario en cantidades de menos de aproximadamente un 20 %. En ciertas realizaciones, se produce carbonato cíclico como producto secundario en cantidades de menos de aproximadamente un 15 %. En ciertas realizaciones, se produce carbonato cíclico como producto secundario en cantidades de menos de aproximadamente un 10 %. En ciertas realizaciones, se produce carbonato cíclico como producto secundario en cantidades de menos de aproximadamente un 5 %. En ciertas realizaciones, se produce carbonato cíclico como producto secundario en cantidades de menos de aproximadamente un 1 %. En ciertas realizaciones, la reacción no produce ningún producto secundario detectable (por ejemplo, detectable mediante RMN ¹H y/o cromatografía líquida (LC)).

55 En ciertas realizaciones, el tiempo de polimerización está entre aproximadamente 30 minutos y aproximadamente 48 horas. En algunas realizaciones, la reacción se deja transcurrir durante menos de 24 horas. En algunas realizaciones, la reacción se deja transcurrir durante menos de 12 horas. En algunas realizaciones, la reacción se deja transcurrir entre aproximadamente 4 y aproximadamente 12 horas.

60 En ciertas realizaciones, la reacción de polimerización se deja transcurrir hasta que el peso molecular promedio en número de los polímeros formados esté entre aproximadamente 500 y aproximadamente 400.000 g/mol. En ciertas realizaciones, se deja que el peso molecular promedio en número alcance un valor entre 500 y 40.000 g/mol. En otras realizaciones, se deja que el peso molecular promedio en número alcance un valor entre 500 y 20.000 g/mol. En ciertas realizaciones, se deja que el peso molecular promedio en número alcance un valor entre 500 y 10.000 g/mol. En otras realizaciones, se deja que el peso molecular promedio en número alcance un valor entre 500 y 5.000 g/mol. En otras realizaciones, se deja que el peso molecular promedio en número alcance un valor entre 500 y 2.500 g/mol. En otras

realizaciones, se deja que el peso molecular promedio en número alcance un valor entre 1.000 y 5.000 g/mol.

En ciertas realizaciones, los métodos proporcionados incluyen además la etapa de tomar una muestra de la reacción y determinar el peso molecular del polímero para un tiempo dado. En ciertas realizaciones, esta toma de muestra y la determinación del peso molecular se llevan a cabo en dos o más intervalos de tiempo. En ciertas realizaciones se construye un gráfico de la ganancia de peso molecular con respecto al tiempo y el método incluye además la etapa de determinar a partir de este gráfico el momento en el que estará presente un polímero del peso molecular deseado. En ciertas realizaciones, el tiempo en el que finaliza la polimerización se determina mediante este método.

En ciertas realizaciones, la reacción de polimerización transcurre hasta que se consume entre aproximadamente un 20 % y aproximadamente un 100 % del epóxido proporcionado. En ciertas realizaciones, la conversión está entre aproximadamente un 40 % y aproximadamente un 90 %. En ciertas realizaciones, la conversión es al menos un 50 %. En otras realizaciones, la conversión es al menos un 60 %, al menos un 80 % o al menos un 85 %. En ciertas realizaciones, al menos un 80 % del epóxido proporcionado se convierte en polímero.

En ciertas realizaciones, el método incluye además la etapa de elegir las proporciones a las que se proporcionan el catalizador, el agente de transferencia de cadena y el sustrato de epóxido. En ciertas realizaciones, estas proporciones se seleccionan para proporcionar una alta conversión de epóxido mientras que se proporciona el poliol del peso molecular deseado en la duración de tiempo seleccionada. En ciertas realizaciones, esta selección de proporciones incluye las subetapas de: i) seleccionar una duración de tiempo deseada para la que se va a procesar la reacción, ii) multiplicar la duración de tiempo seleccionada para la que se va a procesar la reacción de polimerización por la frecuencia de renovación del catalizador en las condiciones de reacción, iii) multiplicar este resultado por la conversión en % en moles deseada de epóxido, y iv) usar la inversa de este resultado como la proporción del catalizador con respecto al epóxido usada para la reacción. En algunas realizaciones, la proporción del agente de transferencia de cadena con respecto al catalizador se determina mediante las siguientes etapas adicionales; v) tomar el valor de la etapa (iii) anterior y multiplicar este resultado por el peso molecular de la unidad de repetición del policarbonato; vi) seleccionar un peso molecular deseado para el poliol y dividir el resultado de la etapa (v) por este número; y vii) restar el número de cadenas producido por molécula de catalizador del resultado de la etapa (vi) y tomar el resultado como la proporción del agente de transferencia de cadena con respecto al catalizador que se usa en la etapa (1).

Para mayor claridad de las etapas del método descrito anteriormente, se proporciona el siguiente ejemplo: en la copolimerización de óxido de propileno y CO_2 usando un catalizador que tiene una TOF de 1000 h^{-1} y que produce dos cadenas de polímero por molécula de catalizador, se va a producir un polímero con un M_n de 2000 g/mol y es deseable que el 80 % del epóxido proporcionado se convierta durante un tiempo de reacción de 10 horas, se deberían llevar a cabo las siguientes etapas para obtener las proporciones requeridas:

En primer lugar, tomar 10 horas como el intervalo de tiempo seleccionado y llevar a cabo la etapa (ii) de multiplicar el intervalo seleccionado de 10 horas, por la TOF de 1000 h^{-1} da 10.000 renovaciones por molécula de catalizador; a continuación multiplicar este número por la conversión deseada del 80 % (etapa (iii)) y a continuación invertir (etapa (iv)) proporciona un valor de $1,25 \times 10^{-4}$ que corresponde a una proporción de catalizador con respecto a epóxido de 1:8.000.

Para determinar a continuación la carga del agente de transferencia de cadena, en la etapa (iv) se multiplica el resultado de la etapa (iii) por el peso molecular de la unidad de repetición del policarbonato (en este caso $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = 102 \text{ g/mol}$) y se divide por el valor deseado de M_n de 2.000 para dar un valor de 408. Restar las dos cadenas por catalizador de esto da como resultado una proporción de transferencia de cadena con respecto a catalizador de 406:1. Por lo tanto, para este ejemplo, la proporción molar de catalizador con respecto a epóxido con respecto a agente de transferencia de cadena debería ser aproximadamente 1:8.000:406.

Se ha de entender que el método descrito anteriormente está simplificado en ciertos aspectos. Por ejemplo, el cálculo descrito supone que la velocidad de reacción es lineal a lo largo de la duración de la polimerización. El cálculo descrito también descarta la contribución que la masa del iniciador de cadena añade al peso molecular de las cadenas de polímero. En ciertas realizaciones, particularmente aquellas en las que se usa un agente de transferencia de cadena polimérico tal como un poliéter, o en las que se produce un oligómero de peso molecular muy bajo, la contribución de la masa del iniciador al M_n del polímero puede ser significativa. Los expertos en la materia entenderán que se puede añadir un agente de cadena adicional para tener en cuenta este efecto y, más específicamente, que los cálculos descritos anteriormente se pueden modificar para tener en cuenta este efecto. De forma análoga, se podrían usar datos más detallados de la cinética para tener en cuenta los cambios en la velocidad de reacción a lo largo del tiempo a medida que transcurre la reacción. Por ejemplo, cuando está presente una mezcla de epóxidos, el peso molecular de la unidad de repetición se puede aproximar usando una media ponderada de los pesos moleculares de los epóxidos presentes en la mezcla. Esto se podría refinar además analizando un copolímero preparado en condiciones similares para determinar el porcentaje en moles de incorporación de los diferentes monómeros (por ejemplo, usando espectroscopia de RMN) dado que todos los epóxidos pueden no incorporarse al polímero con la misma eficacia. Los expertos en la materia comprenderán fácilmente estas y otras modificaciones y se incluyen específicamente en los métodos que se proporcionan en el presente documento.

En ciertas realizaciones, se ha descubierto que la frecuencia de renovación de algunos catalizadores disminuye a medida que aumenta la proporción del agente de transferencia de cadena con respecto al catalizador. Este efecto puede ser particularmente perceptible para proporciones mayores de aproximadamente 100:1. En estos casos, los métodos descritos anteriormente pueden no producir el Mn y la conversión de monómero esperados en un intervalo de tiempo dado. En tales casos, puede ser necesario medir la TOF del catalizador para diversas proporciones de agente de transferencia de cadena antes de llevar a cabo los cálculos descritos anteriormente. En general, tales casos requieren que se prolongue el intervalo de reacción en una cantidad proporcional a la caída de la actividad de catalizador para la proporción de catalizador con respecto a agente de transferencia de cadena usada o, en algunas realizaciones, se puede aumentar la carga de catalizador con una cantidad compensatoria.

Como se ha indicado anteriormente, el agua presente en las mezclas de reacción de los métodos descritos también puede actuar como agente de transferencia de cadena. En ciertas realizaciones, los cálculos descritos anteriormente incluyen además el método de medir el contenido de agua de la reacción (preferentemente después de que el recipiente de reacción se haya cargado con epóxido, agente de transferencia de cadena y cualquier disolvente que se vaya a usar, pero antes de la adición del catalizador). A continuación se calculan los equivalentes molares de agua con respecto al catalizador y la proporción del agente de transferencia de cadena con respecto al catalizador se puede disminuir de forma correspondiente. Si esto no se realiza y está presente una cantidad significativa de agua, el Mn será menor de lo esperado para un % de conversión dado.

IV. Polímeros superiores

La presente divulgación incluye polímeros superiores obtenidos a partir de los policarbonato polioles descritos anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, tales polímeros superiores se forman por reacción de los polioles con agentes de reticulación adecuados. En ciertas realizaciones, se seleccionan reticuladores que incluyen grupos funcionales reactivos frente a los grupos hidroxilo, por ejemplo, entre grupos epoxi e isocianato. En ciertas realizaciones, tales agentes de reticulación son poliisocianatos.

En ciertas realizaciones, el isocianato difuncional o de funcionalidad superior se selecciona entre diisocianatos, biurets y cianuratos de diisocianatos, y los aductos de diisocianatos con polioles. Los diisocianatos adecuados tienen generalmente de 4 a 22 átomos de carbono. Los diisocianatos se seleccionan por lo general entre diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano, diisocianato de isoforona (= 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno, diisocianato de tetrametilen-p-xilileno (= 1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno), 4,4'-diisocianatodifenilmetano, preferentemente 1,6-diisocianatohexano diisocianatohexano y diisocianato de isoforona, y las mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, los compuestos de reticulación comprenden los cianuratos y biurets de diisocianatos alifáticos. En ciertas realizaciones, los compuestos de reticulación son el diisocianurato y el biuret de diisocianato de isoforona, y el isocianato y el biuret de 1,6-diisocianatohexano. Algunos ejemplos de aductos de diisocianatos con polioles son los aductos de los diisocianatos mencionados anteriormente con glicerol, trimetiloletano y trimetilolpropano, por ejemplo el aducto de los diisocianatos de tolileno con trimetilolpropano, o los aductos de 1,6-diisocianatohexano o diisocianato de isoforona con trimetilolpropano y/o glicerol.

En algunas realizaciones, el poliisocianato usado puede ser, por ejemplo, un poliisocianato aromático tal como diisocianato de tolileno, diisocianato de difenilmetano o isocianato de polimetileno polifenilo, un poliisocianato alifático tal como diisocianato de hexametileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de lisina o diisocianato de tetrametilxilileno, un poliisocianato alicíclico tal como diisocianato de isoforona, o un producto modificado de los mismos.

En algunas realizaciones, el producto modificado de un poliisocianato es un producto modificado de prepolímero que es un producto de reacción de un diol de bajo peso molecular con un triol de bajo peso molecular, un producto de biuret que es un producto de reacción con agua, o un trímero que tiene una cadena principal de isocianurato.

El prepolímero terminado en grupo isocianato se puede producir haciendo reaccionar una cantidad estequiométrica en exceso de un poliisocianato con la composición de polioli. Se puede producir mediante reacción térmica de la composición de polioli con el poliisocianato a una temperatura de 60 a 100 °C durante 1 a 30 horas en una corriente de nitrógeno seco en presencia o ausencia de un disolvente y opcionalmente en presencia de un catalizador formador de uretano. En algunas realizaciones, el catalizador formador de uretano es un compuesto organometálico de estaño, plomo o titanio. En algunas realizaciones, el catalizador formador de uretano es un compuesto orgánico de estaño, tal como dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño u octoato estannoso.

El prepolímero terminado en grupo isocianato de la presente invención se puede usar para los usos conocidos en la técnica y familiares para el experto en la materia. En algunas realizaciones, se puede usar para una composición curable por humedad que se cura mediante una reacción con la humedad del aire, una composición curable de dos partes que se hace reaccionar con un agente de curado tal como una poliamina, un polioli o un polioli de bajo peso

molecular, un elastómero de fusión de poliuretano, u otras aplicaciones.

La presente invención también proporciona una resina de poliuretano obtenida por reacción de la composición de poliol anterior con un poliisocianato. Tal resina de poliuretano se puede producir mediante un método conocido, y se puede usar opcionalmente un agente de curado tal como una poliamina o un poliol de bajo peso molecular, o el catalizador formador de uretano mencionado anteriormente.

En la producción de poliuretanos, los polioles de la invención se pueden hacer reaccionar con los poliisocianatos usando técnicas convencionales que se han descrito completamente en la técnica anterior. Dependiendo de si el producto va a ser un elastómero homogéneo o microcelular, una espuma flexible o rígida, un adhesivo, revestimiento u otra forma, la mezcla de reacción puede contener otros aditivos convencionales, tales como prolongadores de cadena, por ejemplo 1,4-butanodiol o hidrazina, catalizadores, por ejemplo aminas terciarias o compuestos de estaño, tensioactivos, por ejemplo copolímeros de siloxano-oxialquileo, agentes de soplado, por ejemplo agua y triclorofluorometano, agentes de reticulación, por ejemplo trietanolamina, cargas, pigmentos, retardantes de llama y similares.

Para acelerar la relación entre los grupos reactivos con isocianato de la resina de poliol y los grupos isocianato del reticulador, es posible usar catalizadores conocidos, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, octoato de estaño(II), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, o aminas tales como trietilamina. Estos se usan por lo general en una cantidad de 10^{-5} a 10^{-2} g, basada en el peso del reticulador.

La densidad de reticulación se puede controlar variando la funcionalidad del poliisocianato, la proporción molar del poliisocianato con respecto a la resina de poliol, o mediante el uso adicional de compuestos monofuncionales reactivos con los grupos isocianato, tales como alcoholes monohídricos, por ejemplo etilhexanol o propilheptanol.

El reticulador se usa generalmente en una cantidad que corresponde a una proporción de equivalentes de NCO:OH de 0,5 a 2, preferentemente de 0,75 a 1,5 y lo más preferentemente de 0,8 a 1,2.

También son agentes de reticulación adecuados los epoxi compuestos que tienen al menos dos grupos epóxido en la molécula, y sus productos de extensión formados por extensión preliminar (prepolímeros para resinas epoxi, como se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000, publicación electrónica, en el capítulo "Epoxi Resins"). Los epoxi compuestos que tienen al menos dos grupos epóxido en la molécula incluyen, en particular:

(i) Ésteres de poliglicidilo y poli(β -metilglicidilo) que se pueden obtener por reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos carboxilo, tal como un ácido policarboxílico alifático o aromático, con epíclorohidrina o beta-metilepíclorohidrina. La reacción se efectúa, preferentemente, en presencia de una base. Los ácidos policarboxílicos alifáticos adecuados son ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido linoléico dimerizado o trimerizado, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico. Los ácidos policarboxílicos aromáticos adecuados son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

(ii) Ésteres de poliglicidilo y poli(β -metilglicidilo) que se obtienen, por ejemplo, a partir de alcoholes acíclicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol, poli(oxietilenglicoles), propano-1,2-diol, poli(oxipropilenglicoles), propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilenglicoles), pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol; o alcoholes cíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano; o comprenden anillos aromáticos, tales como N,N-bis(2-hidroxietil)anilina o p,p-bis(2-hidroxietilamino)difenilmetano. Los ésteres de glicidilo también se pueden obtener a partir de fenoles monocíclicos tales como resorcinol o hidroquinona, o fenoles policíclicos, tales como bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-dihidroxibifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, o a partir de novolacas que se pueden obtener por condensación de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloral o furfural, con fenoles, tales como fenol, 4-clorofenol, 2-metilfenol, 4-terc-butilfenol o bisfenoles.

(iii) Compuestos de poli(N-glicidilo) que se pueden obtener por deshidrocloración de los productos de reacción de epíclorohidrina con aminas que tienen al menos dos átomos de hidrógeno de amina, tales como anilina, N-butilamina, bis(4-aminofenil)metano, m-xililendiamina o bis(4-metilaminofenil)metano. Los compuestos de poli(N-glicidilo) también incluyen isocianuratos de triglicidilo, derivados de N,N'-diglicidilo de alquilenureas tales como etilenurea o 1,3-propilenurea, y los derivados de diglicidilo o hidantoínas tales como 5,5-dimetilhidantoína.

(iv) Compuestos de poli(S-glicidilo) tales como derivados de di-S-glicidilo que se obtienen a partir de ditioles, tales como etano-1,2-ditiole o bis(4-mercaptopetilfenil) éter.

(v) Epoxi compuestos cicloalifáticos tales como bis(2,3-epoxyciclopentil) éter, 2,3-epoxyciclopentil glicidil éter, 1,2-bis(2,3-epoxyciclopentiloxy)etano o 3',4'-epoxyciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxyciclohexilmetilo; o epoxi compuestos mixtos cicloalifático-alifáticos tales como diepóxido de limoneno.

5 En algunas realizaciones, la presente divulgación incluye polímeros superiores formados con resinas de poliol de la presente invención que comprenden además un polímero de refuerzo que comprende unidades de (met)acrilóilo y/o vinilo aromático. El refuerzo se puede obtener mediante polimerización por radicales libres de monómeros (met)acrílicos o monómeros vinílicos aromáticos. Algunos ejemplos de monómeros adecuados son estireno, estireno alquilado en el anillo preferentemente con radicales alquilo C_{1-4} tales como a-metilestireno, p-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida o metacrilamida, acrilatos y metacrilatos de alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, en particular metacrilato de metilo. Se da preferencia al uso de monómeros y mezclas de monómeros que dan lugar a un polímero o copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea de más de +20 °C y preferentemente más de +50 °C.

15 El polímero de refuerzo puede comprender, además de monómeros (met)acrílicos o monómeros vinílicos aromáticos, diversos monómeros. Los monómeros (met)acrílicos o vinílicos aromáticos componen generalmente al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, en particular al menos un 70 % en peso, de los monómeros constituyentes.

20 Las composiciones de polímero superior incluidas pueden comprender además adyuvantes habituales tales como cargas, diluyentes o estabilizantes.

Algunas cargas adecuadas son, por ejemplo, sílice, sílice coloidal, carbonato de calcio, negro de humo, dióxido de titanio, mica y similares.

25 Algunos diluyentes adecuados son, por ejemplo, polibuteno, polibutadieno líquido, polibutadieno hidrogenado, aceite de parafina, naftenenatos, polipropileno atáctico, ftalatos de dialquilo, diluyentes reactivos, por ejemplo, alcoholes y oligoisobutenos.

30 Algunos estabilizantes adecuados son, por ejemplo, sulfuro de 2-benzotiazolio, benzotiazol, tiazol, acetilendicarboxilato de dimetilo, acetilendicarboxilato de dietilo, BHT, butilhidroxianisol, vitamina E.

Algunos materiales poliméricos superiores adicionales que se pueden obtener a partir de los polioles de la invención incluyen polímeros de tipo vinilo preparados mediante polimerización de derivados etilénicamente insaturados de los polioles. Tales derivados se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de los polioles con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico o derivados que forman ésteres de los mismos.

40 Otro método útil de formación de derivados etilénicamente insaturados de los polioles es hacer reaccionar dichos polioles con poliisocianatos orgánicos, por ejemplo los que se han mencionado anteriormente, y a continuación hacer reaccionar los productos terminados en grupo isocianato obtenidos con acrilatos o metacrilatos de hidroxialquilo, por ejemplo los compuestos de 2-hidroxietilo o 2-hidroxipropilo. Alternativamente, los polioles se pueden hacer reaccionar con isocianato-acrilatos obtenidos por reacción de un diisocianato con un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo.

45 Los derivados etilénicamente insaturados de los polioles fluorados se pueden polimerizar, preferentemente en presencia de comonómeros tales como acrilonitrilo, estireno, acrilato de etilo, acrilato de butilo o metacrilato de metilo, usando condiciones que se han descrito completamente en la técnica anterior para polimerizaciones de vinilo. Se pueden preparar de este modo artículos plásticos moldeados útiles.

50 Algunos materiales poliméricos superiores adicionales que se pueden obtener a partir de los polioles de la invención incluyen resinas epoxi preparadas de forma convencional a partir de epoxi derivados de los polioles. Tales derivados se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de los polioles con epiclorohidrina en presencia de bases.

Se pueden preparar artículos de fabricación que comprenden las composiciones de policarbonato poliol y/o poliuretano proporcionadas usando métodos y procedimientos conocidos que se describen en la técnica. El experto en la materia, después de la lectura de la presente divulgación, será capaz de fabricar tales artículos usando protocolos y técnicas bien conocidos.

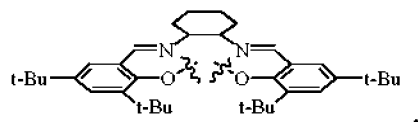
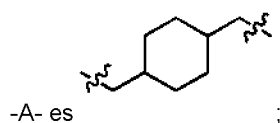
Ejemplos

60 Los ejemplos no cubiertos por la reivindicación 1, son ejemplos comparativos.

EJEMPLO 1

65 Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena $Y-A-(Y)_n$ y un catalizador $L_p-M-(L_r)_m$ utilizando un cocatalizador $PPN^+ Cl^-$, donde

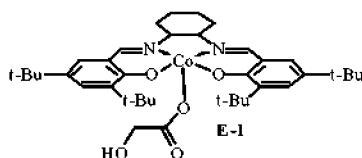
n es 1,
cada -Y es -OH,



-L_p es un ligando salcy

5 -M- es Co(III),

-L_i es un agente de transferencia de cadena -Q'-A'(Z')_n donde Q' es COO⁻, -A- es -CH₂-, y Z' es -OH, y n es 1.

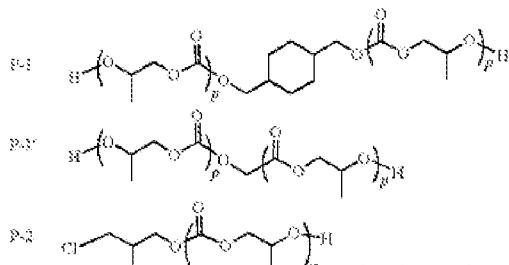


Se mantuvieron al vacío 24 mg del catalizador **E1**

(0,04 mmol), 0,45 g (3,1 mmol)

10 de 1,4-ciclohexanodimetanol y 20 mg (0,04 mmol) de PPN⁺ Cl⁻ en un frasco de Fisher-Potter. El frasco se rellenó con nitrógeno y se añadieron 20 ml de óxido de propileno. El frasco se presurizó con 100 psi (689 kPa) de CO₂. Después de 41 h a 30 °C el frasco se abrió y el polímero se aisló por vertido en metanol. El análisis por GPC mostró la formación de un polímero de M_n = 4460, M_w = 4610, PDI = 1,035. El polímero tiene un contenido de carbonato de >97 %.

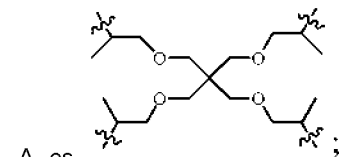
15 La composición de policarbonato polioli obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P¹ que surgen de la iniciación por parte del ciclohexanodimetanol, las cadenas P^{1'} que surgen de la iniciación por parte del ácido glicólico (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:

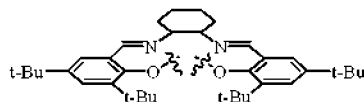


20 donde cada p es en promedio aproximadamente 20-21. En esta composición particular, la proporción de P¹ con respecto a P^{1'} con respecto a P² es aproximadamente 89:1:1. La composición de policarbonato polioli contiene aproximadamente un 99 % de grupos terminales OH.

EJEMPLO 2

25 Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L)_m utilizando un cocatalizador PPN⁺ Cl⁻, donde n es 3, cada -Y es -OH,

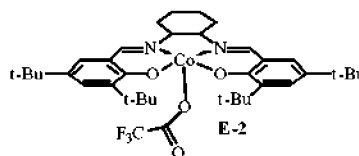




-L_p es un ligando salcy

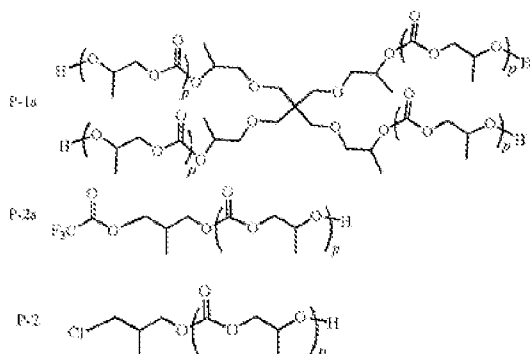
-M- es Co(III), y

-L_i es trifluoroacetato.



- 5 Se mantuvieron al vacío 51 mg del catalizador **E2** (0,07 mmol), 0,5 g (1,4 mmol) de pentaeritritol propoxilado y 41 mg (0,08 mmol) de PPN⁺ Cl⁻ en un frasco de Fisher-Potter. El frasco se rellenó con nitrógeno y se añadieron 20 ml de óxido de propileno. El frasco se presurizó con 100 psi (689 kPa) de CO₂. Después de 22 h a 30 °C el frasco se abrió y el polímero se aisló por vertido en metanol. El análisis por GPC mostró la formación de un polímero de M_n = 13660, M_w = 15420, PDI = 1,129. El polímero tiene un contenido de carbonato de >97 %.

10 La composición de policarbonato polioli obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte del pentaeritritol propoxilado, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:



15 donde cada *p* es en promedio aproximadamente 30-32. En esta composición particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P² es aproximadamente 20:1:1. La composición de policarbonato polioli contiene aproximadamente un 97 % de grupos terminales OH.

20 EJEMPLO 3

El Ejemplo 3 se llevó a cabo usando condiciones similares al Ejemplo 2, excepto en que se usó poli(caprolactona) diol que tenía un Mn de 530 g/mol como agente de transferencia de cadena.

25 EJEMPLO 4

El Ejemplo 4 se llevó a cabo usando condiciones similares al Ejemplo 3, excepto en que se usó poli(etilenglicol) que tenía un Mn de 400 g/mol como agente de transferencia de cadena.

30 EJEMPLO 5

El Ejemplo 5 se llevó a cabo usando condiciones similares al Ejemplo 3, excepto en que se usó poli(propilenglicol) que tenía un Mn de 760 g/mol como agente de transferencia de cadena.

35 EJEMPLO 6


El Ejemplo 6 se llevó a cabo usando condiciones similares al Ejemplo 3, excepto en que se usó 1,2-ciclohexanodiol como agente de transferencia de cadena.

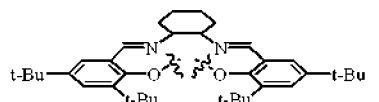
40 EJEMPLO 7

Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L_i)_m utilizando un cocatalizador PPN⁺ Cl⁻, donde

45 *n* es 1,

cada -Y es -OH,

-A- es  ;



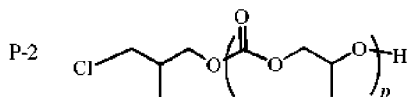
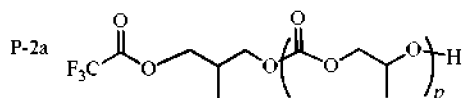
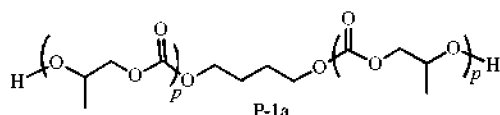
-L_p es un ligando salcy

-M- es Co(III), y

5 -L_i es trifluoroacetato.

Se cargó un vaso de vidrio secado al horno con 11,5 mg del catalizador **E2** (0,016 mmol) y 9,2 mg de PPN⁺ Cl⁻ (0,016 mmol). El recipiente se purgó con nitrógeno y se añadió 1,4-butanodiol (0,073 g, 0,8 mmol) en forma de una solución en THF seco (0,5 ml). A continuación se añadió óxido de propileno (4,5 ml, 64 mmol). El recipiente de reacción se presurizó con 300 psig (2,07 MPag) de dióxido de carbono gaseoso seco y se agitó a 30 °C durante 3 horas. La reacción se interrumpió con ácido, se diluyó con 25 ml de acetona y se concentró para producir 2,6 g de polímero en bruto. El polímero tenía un Mn de 4072 g/mol, y un PDI de 1,04. El polímero no contenía ninguna cantidad detectable de uniones éter y tenía más de un 98 % de grupos terminales -OH.

15 La composición de policarbonato polioliol obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte del 1,4-butanodiol, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:



donde cada p es en promedio aproximadamente 20. En esta composición


20 particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P² es aproximadamente 50:1:1.

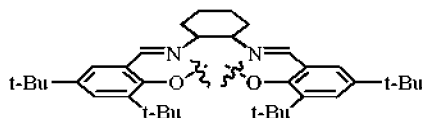
EJEMPLO 8

Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L_i)_m utilizando un cocatalizador PPN⁺ Cl⁻, donde

25 n es 1,

cada -Y es -OH,

-A- es  ;



-L_p es un ligando salcy

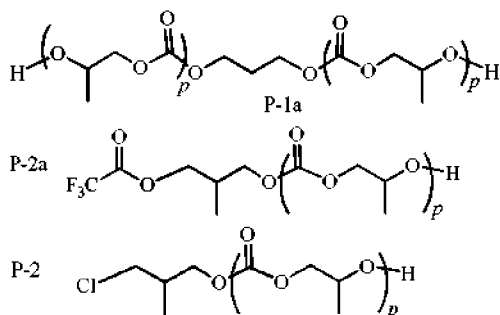
30 -M- es Co(III), y

-L_i es trifluoroacetato.

Se cargó un vaso de vidrio secado al horno con 11,5 mg del catalizador **E2** (0,016 mmol) y 9,2 mg de PPN⁺ Cl⁻ (0,016 mmol). El recipiente se purgó con nitrógeno y se añadió 1,4-propanodiol (0,061 g, 0,8 mmol) en forma de una solución en THF seco (0,5 ml). A continuación se añadió óxido de propileno (4,5 ml, 64 mmol). El recipiente de reacción se presurizó con 300 psig (2,07 MPag) de dióxido de carbono gaseoso seco y se agitó a 30 °C durante 3X horas. La reacción se interrumpió con ácido, se diluyó con 25 ml de acetona y se concentró para producir 2,7 g de polímero en bruto. El polímero tenía un Mn de 4336 g/mol, y un PDI de 1,04. El polímero no contenía ninguna cantidad detectable de uniones éter y tenía más de un 98 % de grupos terminales -OH.

40 La composición de policarbonato polioliol obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de

polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte del 1,3-propanodiol, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:

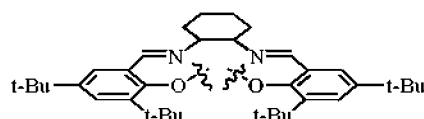


- 5 particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P² es aproximadamente 50:1:1.

EJEMPLO 9

- 10 Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L_i)_m utilizando un cocatalizador PPN⁺ Cl⁻, donde n es 1, cada -Y es -OH,

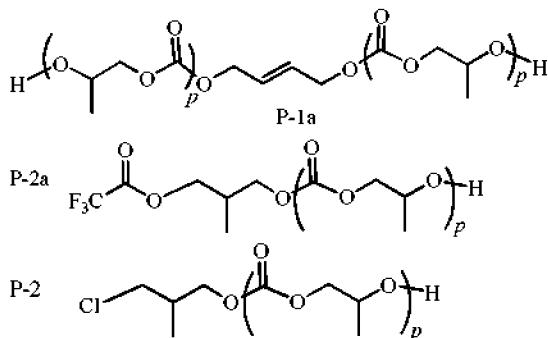
-A- es



- 15 -L_p es un ligando salcy
-M- es Co(III), y
-L_i es trifluoroacetato.

- 20 Se cargó un vaso de vidrio secado al horno con 11,5 mg del catalizador **E2** (0,016 mmol) y 9,2 mg de PPN⁺ Cl⁻ (0,016 mmol). El recipiente se purgó con nitrógeno y se añadió 1,4-butenodiol (0,079 g, 0,8 mmol) en forma de una solución en THF seco (0,5 ml). A continuación se añadió óxido de propileno (4,5 ml, 64 mmol). El recipiente de reacción se presurizó con 300 psig (2,07 MPag) de dióxido de carbono gaseoso seco y se agitó a 30 °C durante 3 horas. La reacción se interrumpió con ácido, se diluyó con 25 ml de acetona y se concentró para producir 1,5 g de polímero en bruto. El polímero tenía un Mn de 2431 g/mol, y un PDI de 1,06. El polímero no contenía ninguna cantidad detectable de uniones éter y tenía más de un 98 % de grupos terminales -OH.

- 25 La composición de policarbonato polioli obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte del 1,4-butenodiol, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:




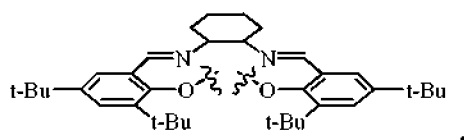
- 30 donde cada p es en promedio aproximadamente 12. En esta composición particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P² es aproximadamente 50:1:1.

EJEMPLO 10

Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L)_m utilizando un cocatalizador PPN⁺ Cl⁻, donde

n es 1,
cada -Y es -CO₂H,

-A- es ;



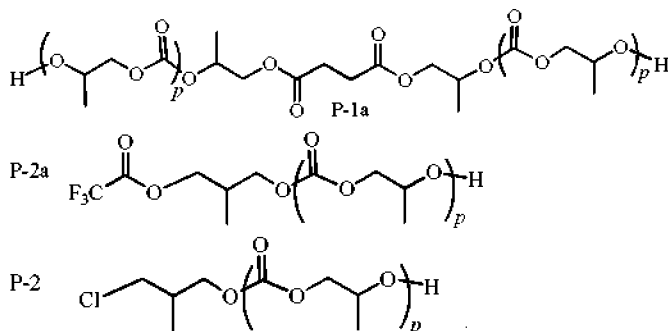
-L_p es un ligando salcy

-M- es Co(III), y

-L_i es trifluoroacetato.

Se cargó un vaso de vidrio secado al horno con 11,5 mg del catalizador **E2** (0,016 mmol); 9,2 mg de PPN⁺ Cl⁻ (0,016 mmol); ácido succínico (0,095 g, 0,8 mmol) y 0,5 ml de THF. A continuación se añadió óxido de propileno (4,5 ml, 64 mmol). El recipiente de reacción se presurizó con 300 psig (2,07 MPa) de dióxido de carbono gaseoso seco y se agitó a 30 °C durante 3 horas. La reacción se interrumpió con ácido, se diluyó con 25 ml de acetona y se concentró para producir 3,0 g de polímero en bruto. El polímero tenía un Mn de 13.933 g/mol, y un PDI de 1,04. El polímero no contenía ninguna cantidad detectable de uniones éter y tenía más de un 98 % de grupos terminales -OH.

La composición de policarbonato poliol obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte del ácido succínico, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:



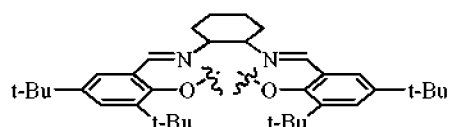
donde cada *p* es en promedio aproximadamente 68. En esta composición particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P² es aproximadamente 50:1:1.

EJEMPLO 11

Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L)_m utilizando un cocatalizador PPN⁺ Cl⁻, donde

n es 1,
cada -Y es -CO₂H,

-A- es ;



-L_p es un ligando salcy

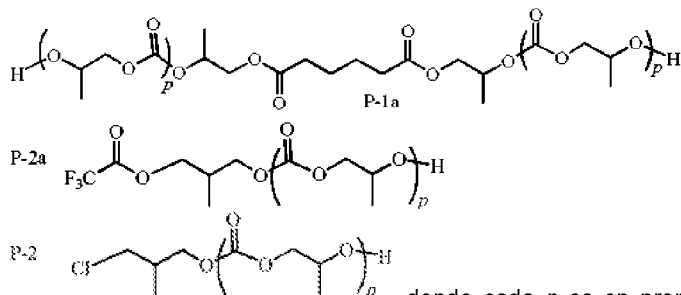
-M- es Co(III), y

-L_i es trifluoroacetato.

Se cargó un vaso de vidrio secado al horno con 11,5 mg del catalizador **E2** (0,016 mmol); 9,2 mg de PPN⁺ Cl⁻ (0,016 mmol); ácido adípico (0,12 g, 0,8 mmol) y 0,5 ml de THF. A continuación se añadió óxido de propileno (4,5 ml, 64 mmol). El recipiente de reacción se presurizó con 300 psig (2,07 MPa) de dióxido de carbono gaseoso seco y se

agitó a 30 °C durante 3 horas. La reacción se interrumpió con ácido, se diluyó con 25 ml de acetona y se concentró para producir 3,0 g de polímero en bruto. El polímero tenía un Mn de 13.933 g/mol, y un PDI de 1,04. El polímero no contenía ninguna cantidad detectable de uniones éter y tenía más de un 98 % de grupos terminales -OH.

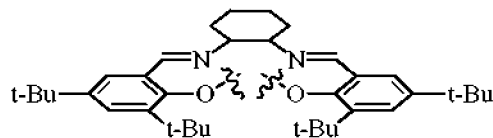
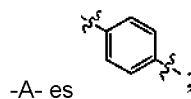
- 5 La composición de policarbonato polioliol obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte del ácido adípico, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:



- 10 particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P² es aproximadamente 50:1:1.

EJEMPLO 12

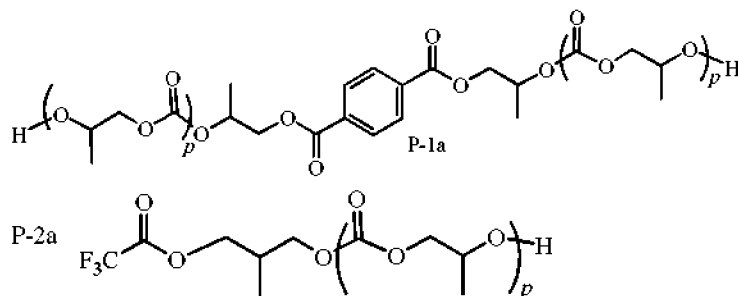
- 15 Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con el agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L)_m utilizando un cocatalizador PPN⁺ Cl⁻, donde n es 1, cada -Y es -CO₂H,

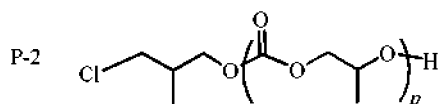


- 20 -L_p es un ligando salcy
-M- es Co(III), y
-L_i es trifluoroacetato.

- 25 Se cargó un vaso de vidrio secado al horno con 11,5 mg del catalizador **E2** (0,016 mmol); 9,2 mg de PPN⁺ Cl⁻ (0,016 mmol); ácido tereftálico (0,13 g, 0,8 mmol) y 0,5 ml de THF. A continuación se añadió óxido de propileno (4,5 ml, 64 mmol). El recipiente de reacción se presurizó con 300 psig (2,07 MPag) de dióxido de carbono gaseoso seco y se agitó a 30 °C durante 3 horas. La reacción se interrumpió con ácido, se diluyó con 25 ml de acetona y se concentró para producir 1,52 g de polímero en bruto. El polímero tenía un Mn de 13.621 g/mol, y un PDI de 1,35. El polímero no contenía ninguna cantidad detectable de uniones éter y tenía más de un 98 % de grupos terminales -OH.

- 30 La composición de policarbonato polioliol obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte del ácido tereftálico, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:



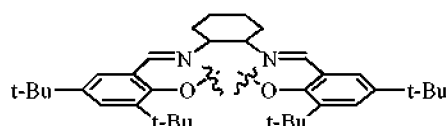


donde cada p es en promedio aproximadamente 68. En esta composición particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P^2 es aproximadamente 50:1:1.

EJEMPLO 13

Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena $Y-A-(Y)_n$ y un catalizador $L_p-M-(L_i)_m$ utilizando un cocatalizador $PPN^+ Cl^-$, donde n es 1, cada $-Y$ es $-CO_2H$,

-A- es



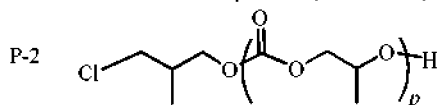
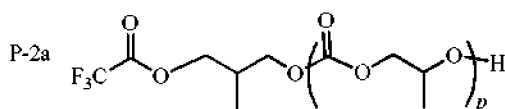
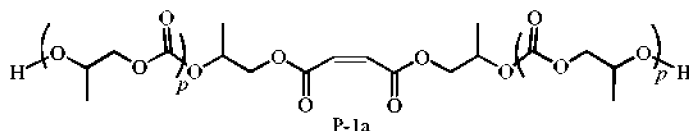
$-L_p$ es un ligando salcy

$-M-$ es $Co(III)$, y

$-L_i$ es trifluoroacetato.

Se cargó un vaso de vidrio secado al horno con 11,5 mg del catalizador **E2** (0,016 mmol); 9,2 mg de $PPN^+ Cl^-$ (0,016 mmol); ácido maleico (0,095 g, 0,8 mmol) y 0,5 ml de THF. A continuación se añadió óxido de propileno (4,5 ml, 64 mmol). El recipiente de reacción se presurizó con 300 psig (2,07 MPag) de dióxido de carbono gaseoso seco y se agitó a 30 °C durante 3 horas. La reacción se interrumpió con ácido, se diluyó con 25 ml de acetona y se concentró para producir 3,3 g de polímero en bruto. El polímero tenía un M_n de 5919 g/mol, y un PDI de 1,03. El polímero no contenía ninguna cantidad detectable de uniones éter y tenía más de un 98 % de grupos terminales $-OH$.

La composición de policarbonato polioliol obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte del ácido succínico, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P^2 que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN :

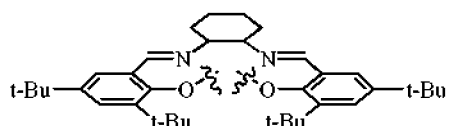
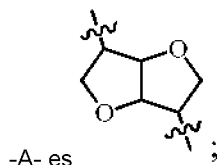


donde cada p es en promedio aproximadamente 29. En esta composición particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P^2 es aproximadamente 50:1:1.

EJEMPLO 14

Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L_i)_m utilizando un cocatalizador PPN⁺ Cl⁻, donde

- 5 *n* es 1,
cada -Y es -OH,



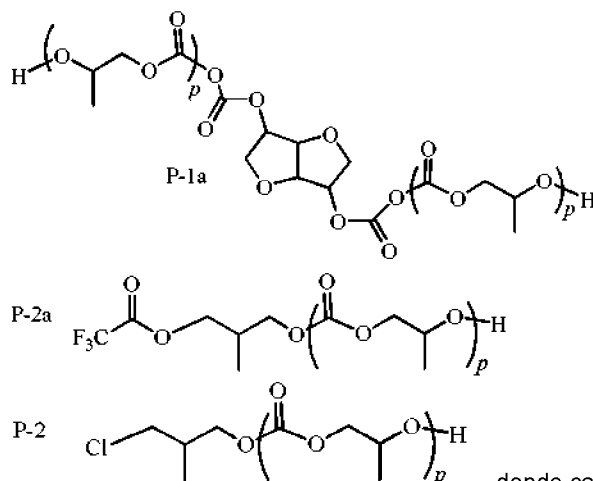
-L_p es un ligando salcy

-M- es Co(III), y

- 10 -L_i es trifluoroacetato.

Se cargó un vaso de vidrio secado al horno con 11,5 mg del catalizador **E2** (0,016 mmol) y 9,2 mg de PPN⁺ Cl⁻ (0,016 mmol). El recipiente se purgó con nitrógeno y se añadió isosorbida (0,12 g, 0,8 mmol) en forma de una solución en THF seco (0,5 ml). A continuación se añadió óxido de propileno (4,5 ml, 64 mmol). El recipiente de reacción se presurizó con 300 psig (2,07 MPa) de dióxido de carbono gaseoso seco y se agitó a 30 °C durante 3 horas. La reacción se interrumpió con ácido, se diluyó con 25 ml de acetona y se concentró para producir 1,53 g de polímero en bruto. El polímero tenía un Mn de 2342 g/mol, y un PDI de 1,05. El polímero no contenía ninguna cantidad detectable de uniones éter y tenía más de un 98 % de grupos terminales -OH.

- 20 La composición de policarbonato poliol obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte de la isosorbida, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:

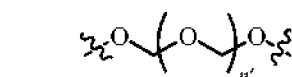


- 25 En esta composición particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P² es aproximadamente 50:1:1.

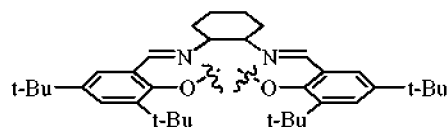
EJEMPLO 14

- 30 Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con un agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L_i)_m utilizando un cocatalizador PPN⁺ Cl⁻, donde

n es 1,
cada -Y es -OH,



donde *n'* es 10-30 y MW prom. es 600 g/mol;



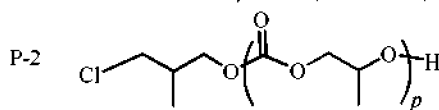
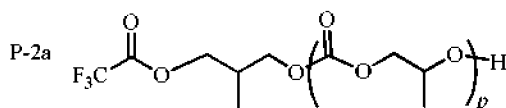
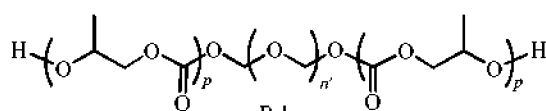
-L_p es un ligando salcoy

-M- es Co(III), y

-L_i es trifluoroacetato.

- 5 Se cargó un vaso de vidrio secado al horno con 11,5 mg del catalizador **E2** (0,016 mmol); 9,2 mg de PPN⁺ Cl⁻ (0,016 mmol); paraformaldehído (24 mg, 0,04 mmol); y THF seco (0,5 ml). A continuación se añadió óxido de propileno (4,5 ml, 64 mmol). El recipiente de reacción se presurizó con 300 psig (2,07 MPa) de dióxido de carbono gaseoso seco y se agitó a 30 °C durante 3 horas. La reacción se interrumpió con ácido, se diluyó con 25 ml de acetona y se concentró para producir 1,0 g de polímero en bruto. El polímero tenía un Mn de 13.262 g/mol, y un PDI de 1,18.

10 La composición de policarbonato polioli obtenida de ese modo consiste principalmente en tres tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^{1a} que surgen de la iniciación por parte de la isosorbida, las cadenas P^{2a} que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (L_i) y las cadenas P² que surgen del contraión cloruro del cocatalizador PPN:

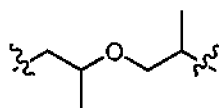


15 donde n' es 10-30 y cada p es en promedio aproximadamente 60.

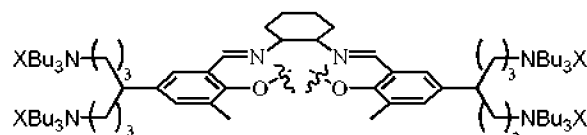
En esta composición particular, la proporción de P^{1a} con respecto a P^{2a} con respecto a P² es aproximadamente 2:1:1.

EJEMPLO 15

20 Este ejemplo demuestra el uso del sistema de polimerización de la presente divulgación con el agente de transferencia de cadena Y-A-(Y)_n y un catalizador L_p-M-(L_i)_m, donde, n es 1, cada -Y es -OH,



25 -A- es (mezcla de isómeros);



-L_p es

, donde cada X es trifluoroacetato.

-M- es Co(III), y

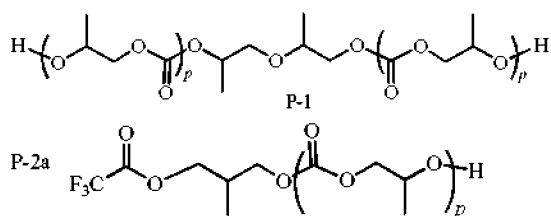
-L_i es trifluoroacetato.

30 En una caja de guantes, se cargó catalizador (5,4 mg, 1,0 eq.) se cargó en un revestimiento de vidrio de 20 ml secado al horno. El revestimiento se insertó en un reactor de alta presión de acero inoxidable. El sistema se purgó con N₂ cinco veces y se purgó con CO₂ dos veces. Mientras se encontraba bajo el flujo positivo de CO₂, se cargó una solución de dipropilenglicol (75 µl) en óxido de propileno (5 ml, 25.000 eq.) en el paso de reacción. La reacción se calentó a 50 °C, a continuación se presurizó con dióxido de carbono (300 psi (2,07 MPa)) y se agitó.

35 Después de 6 h la reacción se descargó y se interrumpió con metanol ácido (0,2 ml). La reacción se enfrió a temperatura ambiente, y el polímero resultante se diluyó con acetona (5 ml) y se transfirió a una bandeja de lámina de aluminio. El óxido de propileno y acetona que no reaccionaron se retiraron por evaporación para producir 2,19 g de un

polímero de color blanquecino ($M_w = 5,600$, $M_w/M_n = 1,03$).

La composición de policarbonato poliol obtenida de ese modo consiste principalmente en dos tipos de cadenas de polímero: las cadenas P^1 que surgen de la iniciación por parte del dipropilenglicol, y las cadenas P^2 que surgen de la iniciación por parte del trifluoroacetato (de L_I y X).



donde cada p es en promedio aproximadamente 27.

En esta composición particular, la proporción de P^1 con respecto a P^2 es aproximadamente 4:1.

REIVINDICACIONES

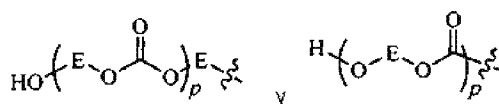
1. Una composición de policarbonato poliol que comprende un copolímero de epóxido y CO₂ caracterizada por que el polímero tiene:

un Mn, según se determina mediante cromatografía de permeación en gel, entre 400 y 4.000, más de un 90 % de uniones carbonato, y al menos un 90 % de los grupos terminales son grupos hidroxilo,

caracterizada por que:

la composición de policarbonato poliol comprende cadenas de polímero indicadas por P¹ que tienen la fórmula T-Y-A-(Y-T)_n obtenidas a partir de un agente de transferencia de cadena (CTA) que tiene la fórmula Y-A-(Y)_n, con Y como se define posteriormente, en la que:

cada -T es una cadena de policarbonato que tiene una fórmula seleccionada independientemente entre el grupo que consiste en:



en las que:

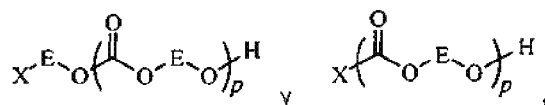
p varía de 5 a 10.000;

cada grupo -Y es independientemente un grupo funcional capaz de iniciar el crecimiento de la cadena de los copolímeros de epóxido y CO₂ seleccionado entre el grupo que consiste en: -OH, -C(O)OH, -C(OR^y)OH, -OC(R^y)OH, -NHR^y, -NHC(O)R^y, -NHC=NR^y; -NR^yC=NH; -NR^yC(NR^y₂)=NH; -NHC(NR^y₂)=NR^y; -NHC(O)OR^y, -NHC(O)NR^y₂; -C(O)NHR^y, -C(S)NHR^y, -OC(O)NHR^y, -OC(S)NHR^y, -SH, -C(O)SH, -B(OR^y)OH, -P(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(O)_dH, -OP(O)_a(R^y)_b(OR^y)_c(O)_dH, -N(R^y)OH, -ON(R^y)H; =NOH, =NN(R^y)H, donde cada aparición de R^y es independientemente -H, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C₁₋₂₀, heteroalifático C₁₋₂₀, heterocíclico de 3 a 12 miembros, y ariilo de 6 a 12 miembros, *a* y *b* son cada uno independientemente 0 o 1, *c* es 0, 1 o 2, *d* es 0 o 1, y la suma de *a*, *b*, y *c* es 1 o 2 y donde un átomo de hidrógeno ácido unido a cualquiera de los grupos funcionales anteriores puede estar reemplazado con un átomo metálico o un catión orgánico, y cada grupo Y puede ser igual o diferente,

-A- es un enlace covalente o un resto multivalente; y

n es un número entero entre 1 y 10 inclusive;

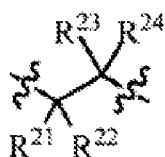
que comprende además cadenas de polímero indicadas por P² que tienen una fórmula seleccionada entre el grupo que consiste en:



en las que

X es una forma unida de un anión capaz de iniciar solo una cadena de polímero, que comprende un átomo de halógeno, una azida, un grupo éster, un grupo éter, o un grupo éster sulfónico,

-E- es una unidad C² opcionalmente sustituida derivada de un epóxido, en la que E puede representar una unidad de monómero derivada de un tipo de epóxido, o una mezcla de dos o más tipos de epóxido,



en las que cada -E- es $\text{C}(\text{R}^{21})_2(\text{R}^{22})_2$, donde cada uno de R²¹, R²², R²³ y R²⁴ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: H; y un grupo opcionalmente sustituido seleccionado entre alifático C₁₋₃₀, ariilo C₆₋₁₄, heterociclilo de 3 a 12 miembros y heteroarilo de 5 a 12 miembros, donde cualesquiera dos o más de R²¹, R²², R²³ y R²⁴ se pueden tomar junto con los átomos intervinientes para formar uno o más anillos de 3 a 12 miembros opcionalmente sustituidos, que opcionalmente contienen uno o más heteroátomos,

en las que -E- comprende principalmente unidades -CH₂CH₂- obtenidas a partir de óxido de etileno o

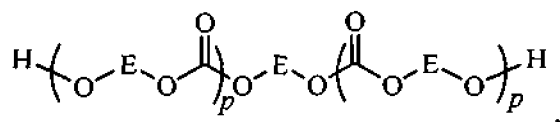
comprende grupos $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ obtenidos a partir de óxido de propileno;

en la que la proporción de las cadenas de polímero P^1 con respecto a las cadenas de polímero P^2 es mayor de 40:1

y en las que la composición de policarbonato polioliol no comprende el producto del ejemplo de preparación 2 del documento de Patente EP 2 258 745 A1.

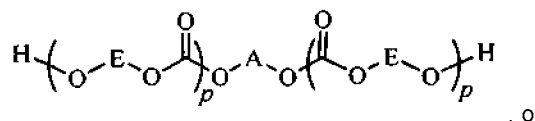
2. La composición de policarbonato de la reivindicación 1, en la que la proporción de las cadenas de polímero P^1 con respecto a las cadenas de polímero P^2 es mayor de 100:1.

3. La composición de policarbonato polioliol de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además cadenas de polímero indicadas por P^{1a} que tienen una fórmula:

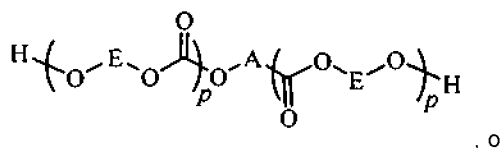


en la que preferentemente la proporción de las cadenas de polímero P^1 con respecto a las cadenas de polímero P^{1a} es mayor de 20:1.

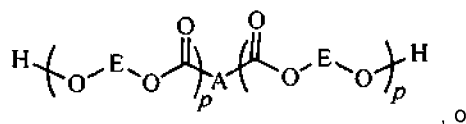
4. La composición de policarbonato polioliol de la reivindicación 1, donde las cadenas de tipo P^1 tienen la fórmula:



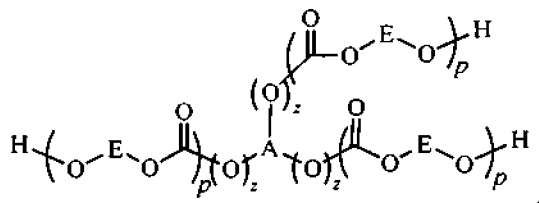
en la que las cadenas de tipo P^1 tienen la fórmula:



en la que las cadenas de tipo P^1 tienen la fórmula:



en la que las cadenas de tipo P^1 tienen la fórmula:



en la que cada z es independientemente 0 o 1, o

en las que $-\text{A}-$ comprende una cadena de polímero o un oligómero seleccionados entre el grupo que consiste en poliolefinas, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, policarbonato poliéteres y polioximetileno, o

en las que $-\text{A}-$ comprende una estructura principal obtenida a partir de un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en: alcoholes de azúcar, carbohidratos, sacáridos, polisacáridos, almidón, derivados de almidón, ligninas, lignanos, triglicéridos parcialmente hidrolizados, y derivados de cualquiera de estos materiales.

5. Un artículo de fabricación que comprende la composición de policarbonato polioliol de la reivindicación 1.

6. Un método de formación de una composición de poliuretano por reacción de uno o más isocianatos con una o más composiciones de policarbonato polioliol alifático de la reivindicación 1.